

CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON LA ECUACIÓN DE ESTADO
PC-SAFT APLICADOS A SISTEMAS DE HIDROCARBUROS

FRANK MAURICIO VALDERRAMA MENESES
JUAN DAVID VÉLEZ CORTÉS

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013

CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR CON LA ECUACIÓN DE ESTADO
PC-SAFT APLICADOS A SISTEMAS DE HIDROCARBUROS

FRANK MAURICIO VALDERRAMA MENESES
JUAN DAVID VÉLEZ CORTÉS

Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos

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

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
NEIVA
2013

Nota de aceptación

Firma del Director

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Neiva, Marzo de 2013

DEDICATORIA

Primero quiero dedicarle este triunfo a Dios que me ha dado todas las herramientas necesarias para sacar adelante este proyecto, pues él siempre me da mucho más de lo que necesito y sin él nada de esto hubiera sido posible.

También una gran dedicatoria a mi mamá Claudia Ximena Meneses Ortiz por sus oraciones incansables y su apoyo incondicional en los momentos difíciles, muchas gracias mamita por ser esa gran mamá siempre con sus consejos sabios. Igualmente una especial dedicatoria a mi papá José Joaquín Valderrama Molina por ser un gran modelo de padre, incondicional, responsable, y sobre todo me enseñó la importancia de la puntualidad, gracias por inculcarme tantos valores en mi formación como profesional y como persona. También dedico este trabajo a mi hermano Sergio Nicolás Valderrama Meneses por su emprendimiento, pujanza y motivación en todo momento.

Frank Mauricio Valderrama Meneses

Primero este logro se lo dedico a Dios, es él quien da la sabiduría y el gestor de todos mis logros. A mi mamá Elizabeth Cortés quien es la clave de todo, y es la persona que me brinda su apoyo incondicional. A mis sobrinos Mariana Guarín Calderón y Santiago Guarín Calderón. Le dedico este trabajo a mi abuelo Marcos Antonio Cortés quien para mí fue el mejor de todos.

Juan David Vélez Cortés

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por iluminarme siempre durante mi vida y mi carrera, gracias por no desampararme y estar presente siempre en los momentos difíciles de mi vida, infinitas gracias igualmente a la directora de este proyecto, Carmen Pinzón Torres, por sus grandes aportes, orientación en este trabajo además de sus valiosos consejos y sobre porque en ella encontramos una amiga más en quien confiar. También agradezco a mi familia en general, tíos y primos; en especial a mis padres Jose Joaquín Valderrama Molina y Claudia Ximena Meneses Ortiz porque gracias a ellos estoy en este momento consiguiendo este gran triunfo, a mi hermano Sergio Nicolás Valderrama Meneses porque siempre estuvo ahí impulsando mi motivación y las ganas de salir adelante, también agradezco a mis abuelos Inés Ortiz Castro, Miguel Ángel Meneses Núñez (Q.E.P.D), Luis Narciso Valderrama Puentes y Esther Julia Molina Rodríguez, por su apoyo incondicional, motivación, por sus oraciones y en especial por colaboración en mi formación integral .

Frank Mauricio Valderrama Meneses

Gracias a Dios por este gran logro y por brindarme tantas bendiciones, gracias a mi mamá Elizabeth Cortés sin duda la mejor del mundo, por brindarme su amor, comprensión y ser la mayor precursora de mi formación profesional, gracias a mi novia Adriana Cortés, por ser un complemento importante en mi vida, su constante apoyo y por estar siempre en las buenas y malas, a mi hermana Jennifer quien siempre creyó en mí, gracias a mi abuela Alicia Crispín, por su incondicional apoyo y por todas sus oraciones , gracias a mis tíos John Jairo Cortes, Ariel Cortes, a mis excelentes tías Sara Cortes, Cecilia cortes, por su preocupación y apoyo, a mi primo John Freiner Cortes por sus valiosos consejos, a mis amigos quienes me acompañaron a través de todo este proceso, a mi compañero de tesis por su contribución y compañerismo.

Agradezco a la directora de tesis de este proyecto, Carmen Pinzón Torres, por sus sabios consejos y aportes para que este trabajo fuera una realidad.

Gracias a la Universidad Surcolombiana, gracias a todos los docentes que durante este proceso nos formaron con calidad humana y profesional y que sin duda son motivo de agradecimiento y admiración.

Juan David Vélez Cortés

CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	9
GLOSARIO	10
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
OBJETIVOS	14
1. BASES TEÓRICAS	15
1.1. ECUACIONES DE ESTADO	15
1.1.1. Ecuaciones de estado tipo virial	15
1.1.2. Ecuaciones de estado cúbicas	16
1.1.3. Ecuaciones de estado para moléculas constituidas por cadenas	17
1.1.3.1. Teoría de perturbación de cadena rígida (PHCT)	17
1.1.3.2. Teoría simplificada de perturbación de cadena rígida (SPHCT)	18
1.1.3.3. Ecuaciones de estado para cadenas de esferas rígidas	18
1.1.3.4. Teoría de perturbación anisotrópica de cadena	18
1.1.4. Ecuaciones de estado para fluidos que se asocian	19
1.1.4.1. Ecuación de estado SAFT	19
1.2. EQUILIBRIO DE FASES	22
1.2.1. Generalidades	22
1.2.2. Leyes de Raoult y Dalton	22
1.2.3. Cálculo de la constante de equilibrio k_i asumiendo comportamiento ideal	23
1.3. FUGACIDAD	24
1.3.1. Fugacidad de una fase pura	26
1.3.2. Fugacidad de una mezcla	26
1.3.3. Fugacidad de una fase condensada	26
1.3.4. Fugacidad de una mezcla líquida (o sólida)	27
1.3.5. Coeficiente de fugacidad	28

2. TEORÍA DE PERTURBACIÓN DE CADENA PARA FLUIDOS ESTADÍSTICAMENTE ASOCIANTES	30
2.1. FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z	30
2.1.1. Contribución del segmento	30
2.1.2. Contribución de la cadena	32
2.1.3. Contribución de los efectos asociativos	33
2.2. Evaluación de fugacidad con la ecuación de estado PC-SAFT	34
2.3. Aplicación de la ecuación de estado PC - SAFT a sistemas de hidrocarburos	37
2.3.1 Modelamiento de asfaltenos	38
3. CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA UN CRUDO UTILIZANDO LA EOS PC-SAFT	40
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C7+ CON LA EOS PC-SAFT	44
3.1.1. Método de caracterización SARA	45
3.1.1.1. Componentes de la fase gaseosa	46
3.1.1.2. Componentes de la fase líquida	46
3.1.1.2.1. Pseudocomponentes saturados	46
3.1.1.2.2. Pseudocomponentes aromáticos – resinas	46
3.1.1.2.3. Pseudocomponentes asfaltenos	47
3.2. EVALUACIÓN DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z	48
3.2.1. Contribución del segmento Z^{seg}	48
3.2.1.1. Regla de mezclas	51
3.2.2. Contribución de la cadena Z^{hc}	53
3.3 EVALUACIÓN DE LA FUGACIDAD	57
4. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	62
4.1 VALIDACIÓN DE LA PRESIÓN ONSET CON EL SOFTWARE CMG (COMPUTER MODELLING GROUP)	65
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Algoritmo para el cálculo del factor de compresibilidad Z con la EOS PC-SAFT.	56
Figura 2. Algoritmo para el cálculo de la fugacidad con la EOS PC-SAFT.	61
Figura 3. Diagrama P vs T. Envolverte de fases.	68
Figura 4. Porcentaje de sólidos precipitados vs presión.	71

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Constantes para las integrales de la ecuación de estado PC-SAFT.	32
Tabla 2. Composición de un fluido de yacimiento.	40
Tabla 3. Composición de la fase gaseosa.	42
Tabla 4. Composición de la fase líquida.	42
Tabla 5. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para componentes puros.	44
Tabla 6. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para asfaltenos.	47
Tabla 7. Parámetros de la ecuación PC-SAFT de la fase gaseosa.	48
Tabla 8. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para los pseudocomponentes de la fase líquida.	48
Tabla 9. Cálculo del diámetro de moléculas para la fase gaseosa.	49
Tabla 10. Cálculo del parámetro ξ_n .	49
Tabla 11. Valores de \bar{m} , $a_i(\bar{m})$, $b_i(\bar{m})$.	50
Tabla 12. Parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas para la fase líquida.	51
Tabla 13. Parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas para la fase gaseosa.	52
Tabla 14. Parámetros de interacción binaria.	52
Tabla 15. Parámetros de la regla de mezclas.	52
Tabla 16. Interacción entre componentes de las fases (líquida, gaseosa).	53
Tabla 17. Términos $d_i^*d_j$, d_i+d_j .	54
Tabla 18. Distribución radial de la mezcla de esferas duras.	54
Tabla 19. Parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT para los pseudocomponentes de la fase gaseosa.	54
Tabla 20. Parámetros $\xi_{n,xk}$ de la fase líquida.	57
Tabla 21. Parámetros $\xi_{n,xk}$ de la fase gaseosa.	57
Tabla 22. Términos de energía libre de Helmholtz adimensional para las fases líquida y gas.	58
Tabla 23. Término $\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ para la fase líquida.	58
Tabla 24. Término $\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ para la fase gaseosa.	58
Tabla 25. Coeficientes de fugacidad ϕ para las fases líquida y vapor.	60
Tabla 26. Presión onset y densidad del fluido de referencia. K asfaltenos – otro = 0.0.	63
Tabla 27. Presión onset y densidad del fluido de referencia. K asfaltenos – otro = valores de A+R.	63
Tabla 28. Presión onset y densidad del fluido de referencia. K asfaltenos – otro = valores ajustados (0.74, 0.56, 0.47).	64
Tabla 29. Reporte de presión onset obtenidos con software CMG.	70

GLOSARIO

~: Propiedades reducidas
A1: Término de perturbación de primer orden
A2: Término de perturbación de segundo orden
A: Energía libre de Helmholtz
a_{0i}: Constante de la PC-SAFT
b_{0i}: Constante de la PC-SAFT
C: Número de carbono
C/H: Relación de peso carbono/hidrógeno
d: Diámetro efectivo dependiente de la temperatura
EOS: Ecuación de estado
g: Función promedio de la distribución de potencial
I: Fracción del volumen ocupado por moléculas
k: Constante de Boltzman
kij: Parámetros de interacción binaria
m: Número de segmentos
M: Número de sitios de asociación
MW_i: Peso molecular del componente i
m1: Parámetro de variación lineal entre el índice de refracción vs. (1/MW)
n: Índice refracción
N: Número total de moléculas
N_{AV}: Número de Avogadro
P: Presión
P_c: Presión crítica
R: Constante universal de los gases
SG: Gravedad específica
T: Temperatura
T_b: Punto de ebullición normal
T_c: Temperatura crítica
T_r: Temperatura reducida
v: Volumen
x_i: Fracción molar del componente i en la fase líquida.
y_i: Fracción molar del componente i en la fase gaseosa.
Z: Factor de compresibilidad

LISTA DE SÍMBOLOS GRIEGOS

Δ: Variación
ε: Parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas
γ: Grado de aromaticidad
η: Factor de empaquetamiento

μ : Potencial químico
 φ : Coeficiente de fugacidad
 ρ : Densidad molar de la cadena de moléculas
 $\hat{\rho}$: Densidad molar
 σ : Diámetro del segmento
 ω : Factor acéntrico

LISTA DE SUBÍNDICES

A: Aromáticos
i: Componente i
j: Componente j
N: Nafténicos
P: Parafinas

LISTA DE SUPERÍNDICES

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

RESUMEN

La predicción de las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases con ecuaciones de estado es una herramienta valiosa en la industria petrolera. A través del tiempo estas ecuaciones han evolucionado, pasando desde las ecuaciones para predecir el comportamiento en sistemas que no se asocian, hasta las ecuaciones que tienen en cuenta las asociaciones moleculares. Las ecuaciones de estado más utilizadas en el cálculo de las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases en los sistemas de hidrocarburos han sido las ecuaciones de estado cúbicas, pero los resultados no son los adecuados para mezclas polidispersas y fluidos que se asocian como es el caso de los asfaltenos presentes en el crudo. Ha surgido una nueva generación de ecuaciones de estado que considera las asociaciones moleculares como la ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory).

El modelamiento de un sistema con la ecuación de estado PC SAFT tiene en cuenta el efecto de la forma molecular, las fuerzas de van der Waals, las interacciones polares y las asociaciones entre las moléculas sobre las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de los fluidos.

Para el modelamiento del comportamiento de fases de los componentes del petróleo es necesario primero caracterizar su fracción indefinida; para la aplicación de la ecuación PC-SAFT se debe caracterizar el petróleo con unos parámetros específicos. En este trabajo se presenta la caracterización de la fracción C7+ por el método SARA; mediante este método se calcularon los parámetros que deben incluirse en la ecuación de estado como son: el número de segmentos (m), el diámetro de los segmentos (σ), y la energía de interacción entre los segmentos (\mathcal{E}/k). Posteriormente se llevó a cabo el procedimiento específico para el cálculo del modelamiento termodinámico con la EOS PC-SAFT, calculando cada uno de sus términos (término de dispersión, término de la cadena rígida) y observando la contribución al factor de compresibilidad ideal ($Z=1$). El cálculo del factor de compresibilidad Z se hizo tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa, este factor de compresibilidad Z se utilizó para el cálculo de la presión onset; además se calculó la densidad del crudo a las condiciones dadas. Posteriormente se calculó el coeficiente de fugacidad para las dos fases: líquida y vapor. Finalmente se realizó la validación de los valores de la presión onset calculados en este trabajo, corroborando que se ajustaban los valores de la literatura a los valores obtenidos con la EOS PC-SAFT; se tomaron en cuenta tres casos donde se variaron los valores de los parámetros de interacción binaria k_{ij} ; en el primer caso todos los k_{ij} entre asfaltenos-otro pseudocomponente (CO₂/N₂, C1, ligeros) se hacen igual a cero; en el segundo caso todos los k_{ij} de asfaltenos-otro pseudocomponente (CO₂/N₂, C1, ligeros) se hacen iguales a los valores de aromáticos+ resinas; y en el tercer caso se hace lo mismo que en el caso 2, pero con el objeto de ajustar los k_{ij} s para encontrar el punto de precipitación experimental de los asfaltenos a una presión alta, obteniendo un ajuste muy cercano a los valores consultados en la literatura.

Palabras claves: equilibrio líquido-vapor, modelamiento, ecuaciones de estado, PC-SAFT.

ABSTRACT

The prediction of the thermodynamic properties and of the phase's equilibria with equations of state is a valuable tool in the oil industry. Through the time these equations have evolved, passing from the equations to predict the behavior in systems that don't associate, until the equations that keep in mind the molecular associations. The state equations more used in the calculation of the thermodynamic properties and the behavior of phases in the hydrocarbons systems they have been the cubic EOS, but the results are not the appropriate ones for mixtures polydispersed and fluids that associate like it is the case of the asphaltenes present in the oil. A new generation of state equations that considers the molecular associations as the EOS PC-SAFT has arisen (Perturbed-Chain Statistical Associating Flows Theory).

The modeling of a system with the equation of state PC SAFT keeps in mind the effect in the molecular way, the van der Waals's forces, the polar interactions and the associations among the molecules on the thermodynamic properties and the behavior of phases of the fluids.

For the behavior of phases modeling of the petroleum components it's necessary first to characterize their indefinite fraction; for the application of the equation PC-SAFT the petroleum should be characterized with some specific parameters. In this work the characterization of the fraction C7+ is presented by the SARA method; the parameters were calculated using that method and that parameters should be included in the state equation as they are: the number of segments (m), the diameter of the segments (σ), and the interaction energy among the segments (ϵ/k). Later on it was carried out the specific procedure for the calculation of the thermodynamic pattern with the EOS PC-SAFT, developing each one of their terms (dispersion term, rigid chain term) and observing the contribution to the compressibility ideal factor ($Z=1$). The calculation of the compressibility factor Z was made so much for the liquid phase as for the gassy phase, this factor of compressibility Z was used in the calculation of the pressure onset; the oil density was also calculated to the given conditions. Later on the coefficient of volatility was calculated for the two phases: liquid and vapor. Finally it was carried out the validation of the pressure onset values calculated in this work, corroborating that the values were adjusted from the literature to the values obtained with the EOS PC-SAFT. We took into account three cases where the values of the binary interaction parameters k_{ij} were varied; in the first case all the k_{ij} among asphaltenos-another pseudocomponent (CO2/N2, C1, light) become similar to zero; in the second case all the asphaltenos-another pseudocomponent (CO2/N2, C1, light) k_{ij} 's become similar to the aromatics+ resins values ; and in the third case the same thing was made that in the case 2, but in order to adjusting the k_{ijs} to find the experimental precipitation of the asphaltens point us to a high pressure, obtaining a very near adjustment to the values consulted in the literature.

Key words: liquid-vapor equilibria, modeling, equations of state, PC-SAFT.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Calcular el equilibrio líquido-vapor con la ecuación de estado PC-SAFT en una muestra de crudo asfáltico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar el estado del arte sobre el equilibrio de fases con base en la EOS PC-SAFT.
- Realizar la caracterización de los fluidos de yacimiento mediante los parámetros incluidos en la EOS PC-SAFT.
- Desarrollar el modelo termodinámico del equilibrio líquido vapor.
- Validar el modelo termodinámico con base en datos de la literatura.

1. BASES TEÓRICAS

1.1.ECUACIONES DE ESTADO

La predicción de las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases con ecuaciones de estado es de gran importancia en la industria petrolera. Generalmente las ecuaciones de estado son utilizadas para el cálculo de las propiedades de sistemas de fluidos simples, sin embargo existe la necesidad de que estas ecuaciones sean capaces de calcular propiedades termodinámicas de sistemas de fluidos complejos y con compuestos macromoleculares. A través del tiempo estas ecuaciones han evolucionado, pasando desde las ecuaciones para moléculas simples, hasta las ecuaciones para moléculas constituidas por cadenas.

1.1.1 Ecuaciones de estado tipo virial. Esta ecuación de estado fue desarrollada empíricamente para modelar relaciones entre la presión, el volumen y la temperatura de sustancias puras en estado gaseoso, donde se establece que a bajas presiones el producto Pv presenta una relación lineal con la temperatura, y que este producto tiene un valor constante cuando la presión tiende a cero, independiente de la naturaleza de la sustancia.

La primera ecuación de estado virial propuesta fue:

$$Pv = C_1 + C_2 \quad (1.1)$$

Donde C_1 es función de la temperatura y C_2 depende de la temperatura y de la naturaleza del componente estudiado.

Estudios posteriores a presiones más elevadas, demostraron que la relación lineal Pv con la temperatura no es válida, modificando la ecuación de la siguiente forma:

$$Pv = C_1 + C_2P + C_3P^2 + C_4P^3 + \dots \quad (1.2)$$

Donde C_3, C_4 , son funciones de la temperatura y de la naturaleza de la sustancia. Los coeficientes $C_1, C_2, C_3, C_4, \dots$ son llamados coeficientes viriales. Estos coeficientes viriales representan las interacciones entre moléculas; C_1 representa la contribución del gas ideal en el que las interacciones entre moléculas pueden ser despreciadas, C_2 representa la interacción entre dos moléculas, C_3 entre tres moléculas y así sucesivamente.

La ecuación (1.2) puede ser representada de la siguiente forma cuando la presión tiende a cero, donde v es el volumen molar:

$$Pv = C_1 = RT \quad (1.3)$$

1.1.2 Ecuaciones de estado cúbicas. La fase líquida no puede ser modelada con precisión por las ecuaciones viriales ya que existen dificultades en los cálculos de los coeficientes en amplios rangos de temperatura y presión. van der Waals en 1873 formuló la primera ecuación capaz de predecir la existencia simultánea de una fase líquida y una fase vapor. La ecuación es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1.4)$$

Donde a y b son constantes características de cada sustancia. La ecuación (1.4) da comienzo a las ecuaciones de estado llamadas ecuaciones cúbicas, debido al término cúbico en el volumen, el cual se aprecia claramente cuando se desea obtener un volumen a una temperatura y presión específica; esta ecuación es:

$$Pv^3 - Pbv^2 + (a - RT)v - ab = 0 \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) presenta algunas limitaciones desde el punto de vista cuantitativo, ya que aunque esta ecuación predice con cierta exactitud el límite de la fase vapor, solo es aplicable a un número limitado de sustancias. Trabajos posteriores mejoraron la predicción de las propiedades de la fase vapor y de la fase líquida; modelos muy conocidos como ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (1972), y Peng-Robinson (1976), son los más ilustrativos. La ecuación de Peng-Robinson es expresada de la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1.6)$$

El parámetro b es determinado a partir de las propiedades críticas de la sustancia, el parámetro a también es función de las propiedades críticas de la sustancia, sin embargo a diferencia de la ecuación de van der Waals, este parámetro es función también de la temperatura y del factor acéntrico de la sustancia. Los parámetros a , b y α de la ecuación de Peng-Robinson se expresan de la siguiente forma:

$$a = \frac{0.45723553R^2T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{0.07779607 RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

La ecuación (1.6) se caracteriza por expresar los parámetros como función de las propiedades críticas y el factor acéntrico, además modela con precisión cerca del punto crítico propiedades como la compresibilidad y densidad líquida.

La ecuación de Peng-Robinson predice con mayor exactitud las densidades líquidas de sustancias apolares que la ecuación de Soave. Con el pasar de los años, múltiples modificaciones fueron realizadas a estas ecuaciones cúbicas, tanto para el término repulsivo como para el término atractivo, pero han tenido poca mejoría con respecto a la predicción de las propiedades de mezclas líquidas.

1.1.3 Ecuaciones de estado para moléculas constituidas por cadenas. Estas ecuaciones aplican la teoría molecular de soluciones con macromoléculas asociativas, utilizando la mecánica estadística, así como la teoría de perturbación, que relaciona propiedades moleculares con las propiedades macroscópicas del sistema en estudio. Estos modelos de perturbación utilizan un sistema simple de referencia que caracteriza los aspectos del sistema en estudio donde la diferencia entre el sistema real y el ideal es calculado por términos de corrección denominados términos de perturbación, que generalmente se basan en modelos semiempíricos. La mecánica estadística da una interpretación física más directa al origen de los términos, independiente de su complejidad matemática final.

1.1.3.1 Teoría de perturbación de cadena rígida (PHCT). Flory¹ en 1965 propone una teoría de comportamiento termodinámico de los sistemas poliméricos basada en el trabajo de Prigogine² (1957), en la cual explica las propiedades de las moléculas compuestas por cadenas, en el que la rotación y la vibración alteran la densidad y por lo tanto la ecuación de estado. El trabajo de Flory se diferencia del de Prigogine, en que las expresiones utilizadas para tener en cuenta las interacciones moleculares se hicieron con la teoría de volumen libre y no con la teoría de redes, sin embargo estos trabajos solo se pueden desarrollar a altas densidades y su labor es limitada en los cálculos de la fase líquida y no tiene en cuenta el comportamiento del gas a densidad cero.

Beret y Prausnitz³ en 1975 desarrollaron una ecuación de estado con base en la teoría de perturbación de esfera rígida que trabaja para moléculas pequeñas, y en el trabajo de Prigogine, denominada teoría de perturbación de cadena rígida (PHCT, Perturbed Hard-chain theory). Esta ecuación trabaja para fluidos con moléculas de mayor tamaño y moléculas simples, y es válida para la fase líquida y la fase gaseosa. La ecuación PHCT aplica expresiones más precisas en los términos de repulsión y atracción para aumentar el

rango de densidades y temperaturas de aplicabilidad, además corrige el límite de un gas ideal a densidades igual a cero.

La ecuación PHCT se expresa de la siguiente forma:

$$Z = Z^{cadena\ rígida} - \frac{a}{RTV} \quad (1.7)$$

Aunque esta ecuación calcula con buena precisión las propiedades de la fase líquida, su complejidad matemática la convierte en su principal limitación, debido a que los cálculos de las propiedades para mezclas como por ejemplo hidrocarburos, consumen mucho tiempo haciendo esta ecuación algo ineficiente.

1.1.3.2 Teoría simplificada de perturbación de cadena rígida (SPHCT). Kim⁴*et al.* en 1986 desarrollan una versión simplificada de la ecuación PHCT, a la cual le modificaron el término atractivo, basado en el modelo de composición local. La ecuación SPHCT (Simplified perturbed hard-chain theory) es capaz de calcular las propiedades a diferentes densidades de la fase líquida, provee volúmenes molares y presiones de vapor de componentes puros de igual forma que la ecuación PHCT pero de manera más sencilla, además calcula propiedades para mezclas con buena precisión, utilizando propiedades de componentes puros.

1.1.3.3 Ecuaciones de estado para cadenas de esferas rígidas. En busca del mejoramiento de las ecuaciones de estado para el cálculo de propiedades de fluidos reales fue necesario incluir el concepto de cadena rígida. Wethein⁵ en 1987 desarrolló la teoría termodinámica de perturbación (TPT, Thermodynamic perturbed theory), en la cual propone que las moléculas están constituidas por moléculas duras. Chapman⁶ *et al.* en 1988 basado en el modelo TPT formuló una ecuación de estado para un factor de compresibilidad de una cadena rígida constituida por m segmentos. Esta ecuación es:

$$Z^{hv} = mZ^{hs} - (m - 1) \left(1 + \eta \frac{\partial [\ln g^{hs}(\sigma)]}{\partial \eta} \right) \quad (1.8)$$

Donde $g^{hs}(\sigma)$ es una función de correlación sitio-sitio en contacto, σ es el diámetro de la esfera rígida, η es una fracción de empaquetamiento y ρ es una densidad numérica.

1.1.3.4 Teoría de perturbación anisotrópica de cadena. Vimalchand⁷*et al* 1986, desarrollaron la teoría de perturbación anisotrópica de cadena PACT (Perturbed Anisotropic Chain Theory), donde incluyen explícitamente los efectos de las fuerzas anisotrópicas multipolares en la ecuación de estado PHCT. Esta ecuación aplica para

moléculas simples y para moléculas poliméricas de gran tamaño, esta ecuación tiene en cuenta los efectos de las diferencias de tamaño molecular, y las fuerzas intermoleculares como las fuerzas dipolares y cuadrupolares. Esta ecuación es expresada de la siguiente forma:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani} \quad (1.9)$$

La ecuación está representada en términos de compresibilidad, donde el término $1+Z^{rep}$ es calculado de la misma forma que el calculado en la ecuación PHCT. Es válida para moléculas grandes y moléculas pequeñas, moléculas polares y apolares, y para todas las densidades de los fluidos. Una inclusión explícita de las fuerzas multipolares permite que las propiedades de mezclas no ideales sean pronosticadas con excelente precisión sin el uso de un parámetro de interacción binaria.

1.1.4 Ecuaciones de estado para fluidos que se asocian. Ikonomou y Donohue⁸ en 1986 incorporaron un modelo de equilibrio infinito y monómero-dímero a la ecuación PACT, formulando una ecuación de estado denominada teoría de perturbación asociada anisotrópica de cadena (APACT, Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory). Esta ecuación tiene en cuenta las interacciones isotrópicas de repulsión y atracción, interacciones anisotrópicas debido a momentos dipolares y cuadrupolares de las moléculas y enlaces de hidrógeno. Esta ecuación es capaz de calcular propiedades termodinámicas de componentes puros que se asocian, o mezclas de más de un componente que se asocian. Escrita en términos de compresibilidad la ecuación APACT se representa por:

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc} \quad (1.10)$$

1.1.4.1 Ecuación de estado SAFT. Esta ecuación fue desarrollada por Champan⁹ *et al.* (1989,1990) y por Huang y Radoz¹⁰ (1990,1991). La ecuación SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) fue desarrollada basada en los trabajos de Wertheim en 1984 y 1986, quien en su trabajo expande el término de energía libre de Helmholtz en una serie de integrales de función de distribución molecular y potencias de asociación. Wertheim basa su ecuación en argumentos físicos simplificando la energía libre de Helmholtz y estableciendo una relación entre este término debido a la asociación, con la densidad del monómero. Chapman *et al.* derivaron la expresión de la energía libre de Helmholtz comparando con simulaciones realizadas obteniendo buenos resultados, Huang y Radoz utilizan esta ecuación en compuestos puros y mezclas dando buenos resultados en ambos casos.

La ecuación SAFT utiliza un sistema de referencia, que incorpora la longitud de la cadena que hace relación al tamaño y forma molecular, además utiliza el concepto de asociación molecular, que es mucho más preciso que el término de esferas rígidas. Como esta ecuación está basada en términos de perturbación, las fuerzas moleculares como la dispersión y la inducción no son consideradas, haciendo que esta ecuación sea utilizada en un amplio número de fluidos como los polímeros y los fluidos polares.

El modelo SAFT incluye los siguientes aspectos. Considera que las moléculas se forman a partir de segmentos de esferas rígidas. El fluido está constituido solamente por esferas rígidas de igual tamaño, y los efectos de esferas rígidas son tenidos en cuenta. Las fuerzas atractivas son incluidas para cada esfera, la energía de dispersión es descrita por un potencial de interacción apropiada; las cadenas están unidas mediante enlaces covalentes y los efectos asociativos son incluidos.

La energía libre de Helmholtz residual está presente en este proceso. La energía libre de Helmholtz se expresa como:

$$A^{res} = A - A^{GI} \quad (1.11)$$

De forma general, la ecuación de estado SAFT puede ser representada como:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (1.12)$$

En forma adimensional:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (1.13)$$

El término \tilde{a} es la energía libre de Helmholtz adimensional, y es definida como:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NKT} = \frac{A^{res}}{RT} \quad (1.14)$$

Las interacciones repulsivas \tilde{a}^{res} se encuentran totalmente representadas en la contribución de la cadena y no presentan contribución de las interacciones atractivas. El término dispersión representa las fuerzas de inducción. El término asociación representa las interacciones altamente direccionadas y de pequeño valor como los enlaces de hidrógeno, todos los términos de la ecuación SAFT constituyen propiedades residuales.

La contribución de la cadena rígida es representada por:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n \text{ comp}} x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (1.15)$$

El término \tilde{a}^{hs} representa la contribución de la esfera rígida en la energía libre de Helmholtz residual molecular adimensional, x_i es la fracción molar del componente i , m_i es un parámetro que representa el número de segmentos que forman la cadena, g_{ii}^{hs} representa una función promedio de la distribución de potencial de enlaces de segmentos esféricos del componente i (Chapman *et al.* 1990), \bar{m} representa un promedio ponderado de segmentos de cada tipo de molécula y está representada por la siguiente ecuación:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n \text{ comp}} x_i m_i \quad (1.16)$$

El segundo término en la ecuación (1.15) representa la formación de una cadena por enlaces covalentes entre segmentos esféricos. El término que se refiere a la esfera rígida es representado por la siguiente ecuación:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{1-\xi_2} + \frac{\xi_2^2}{\xi_2(1-\xi_2)^2} + \left(\frac{\xi_2^2}{\xi_2^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (1.17)$$

Donde:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n \text{ comp}} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (1.18)$$

La función promedio de distribución de potencial de enlace, se representa de la siguiente forma:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\xi_2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_2)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2}{(1-\xi_2)^3} \quad (1.19)$$

En términos generales, la ecuación SAFT modela moléculas de diferentes tamaños, ya que está basada en la mecánica estadística, prediciendo con exactitud los efectos de la temperatura, presión y composición en el comportamiento de fases de los fluidos, predice el comportamiento de la fase de polímeros, calculando inclusive el incrustamiento en los procesos. Esta ecuación modela una molécula como una cadena de segmentos esféricos unidos; este modelo requiere el número de segmentos en una cadena molecular, el diámetro o volumen del segmento y la atracción de van de Waals entre segmentos; estos parámetros son ajustados a la densidad del líquido saturado y a la presión de vapor. La ecuación SAFT

predice con exactitud en soluciones poliméricas la asociación entre moléculas, teniendo en cuenta el efecto de la asimetría del tamaño, la polidispersidad, la ramificación de la cadena y los grupos funcionales, en la predicción del comportamiento de fases.

La ecuación SAFT es la base de las familias de ecuaciones SAFT, como por ejemplo la ecuación de la teoría estadística de fluidos asociativos con esfera rígida (HS-SAFT, Hard-Sphere Statistical Associating Fluid Theory), que es la más simple de estas ecuaciones, y la ecuación de la teoría estadística de fluidos asociativos de cadena perturbada (PC-SAFT, Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory); esta última ecuación es de interés en el presente trabajo.

1.1 EQUILIBRIO DE FASES

1.2.1 GENERALIDADES

Se define fase como la parte de un sistema que es uniforme en sus propiedades físicas y químicas, homogénea en su composición, y separada de las otras fases coexistentes por medio de fronteras definidas; en la industria del petróleo las fases más importante de los hidrocarburos son la líquida y la gaseosa o también llamada vapor. Estas fases pueden coexistir en equilibrio termodinámico cuando las variables que describen los cambios en el sistema no cambian con el tiempo y la posición.

Las constantes de equilibrio juegan un papel determinante en la predicción de los puntos de burbuja y rocío, y cambios composicionales ante variaciones de las condiciones de presión y temperatura del yacimiento. Las constantes de equilibrio tienen gran relevancia en la simulación composicional de yacimientos.

La constante de equilibrio K_i de un componente está definida como la relación entre la fracción molar de gas y_i y la fracción molar de líquido x_i del mismo componente y se expresa así:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1.20)$$

1.2.2 LEYES DE RAOULT Y DALTON

A presiones menores a 100 psia, las leyes de Raoult y Dalton para soluciones ideales proporcionan medios simplificados para predecir la constante de equilibrio K_i .

La ley de Raoult establece que la relación entre la presión de vapor de cada componente en una solución ideal es dependiente de la presión de vapor de cada componente individual a la presión del sistema y de la fracción molar de cada componente en la solución.

$$P_i = x_i * P_{vi} \quad (1.21)$$

Donde:

P_i : Presión parcial del componente i.

P_{vi} : Presión de vapor del componente i a la temperatura del sistema.

x_i : Fracción molar del componente i en la fase líquida.

La ley de Dalton establece que la presión parcial de un componente es el producto de su fracción molar en la fase gaseosa y la presión total de sistema así:

$$P_i = y_i * P \quad (1.22)$$

Donde:

P : Presión total del sistema.

y_i : Fracción molar del componente en la fase gaseosa.

1.2.3 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_i ASUMIENDO COMPORTAMIENTO IDEAL

Cuando dos fases están en equilibrio, y de acuerdo a lo establecido por las leyes mencionadas anteriormente (Raoult y Dalton), la presión parcial ejercida por un componente en la fase gaseosa debe ser igual a la presión parcial del mismo componente ejercida en la fase líquida. Por lo tanto combinando (1.21) y (1.22) se obtiene:

$$x_i * P_{vi} = y_i * P \quad (1.23)$$

Y la expresión (1.20) se convierte en:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{vi}}{P} \quad (1.24)$$

La ecuación (1.24) muestra que para una solución ideal, independientemente de la composición de la mezcla, la constante de equilibrio K_i es función únicamente de la presión y la temperatura.

1.2 FUGACIDAD

El equilibrio termodinámico líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos requiere la igualdad de las fugacidades de los componentes en las fases líquida y vapor. Para el cálculo del equilibrio de mezclas de hidrocarburos se emplean ecuaciones de estado que relacionan las variables PVT (presión, volumen, temperatura) y permiten estimar las propiedades termodinámicas de las fases.

Al ocurrir una transición o cambio de fase, las funciones termodinámicas intensivas cambian bruscamente. Así el volumen específico o molar del líquido saturado es muy diferente del correspondiente al vapor saturado a la misma temperatura (T) y presión (P). De una transición de fase resultan también cambios discretos de energía interna, entalpía y entropía. La excepción es la energía libre de Gibbs (G), que no cambia durante la fusión, vaporización o sublimación que suceda a T y P constantes¹¹.

Así, para las dos fases coexistentes α y β de una sustancia pura se debe tener, $G^\alpha = G^\beta$. Para que se mantenga el equilibrio entre las dos fases, entonces los cambios están dados por:

$$dG^\alpha = dG^\beta \quad (1.25)$$

Donde G_i se refiere a la energía libre de Gibbs molar parcial del componente i en la mezcla.

La energía libre de Gibbs es una propiedad de particular importancia en termodinámica, por su relación con la temperatura y la presión a través de la ecuación:

$$dG = VdP - SdT \quad (1.26)$$

Aplicada a una mol del fluido puro i a T constante, la ecuación se transforma en:

$$dG_i = V_i dP \quad (1.27)$$

Para un gas ideal $V_i = \frac{RT}{P}$ (1.28)

Por lo tanto: $dG_i = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$ (T constante) (1.29)

Debido a que esta ecuación solo es aplicable para un gas ideal, se sugiere remplazar la presión por una nueva función, la cual por definición hace la ecuación resultante válida para fluidos reales. Por tanto, puede escribirse:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (1.30)$$

Donde f_i , que se conoce como *fugacidad* del componente i puro, es una propiedad de i con unidades de presión, a baja presión (cercana a la atmosférica) el valor de f_i tiende al de la presión del componente i . Por lo tanto, la fugacidad actúa como una "pseudopresión" que da el comportamiento correcto para dG_i .

La fugacidad está directamente relacionada con la energía libre de Gibbs; se puede utilizar para definir las relaciones de equilibrio. Si un sistema consta de dos fases que están en equilibrio entre sí, la fugacidad (o potencial químico) de un componente en una fase es igual a la fugacidad del mismo componente en la otra fase. La fugacidad se puede definir como la tendencia a escapar. Esta relación puede ser escrita como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (i = 1, 2 \dots N) \quad (1.31)$$

Donde, N indica el número de especies en el sistema. Para múltiples fases esta ecuación se escribe como;

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\pi \quad (i = 1, 2 \dots N) \quad (1.32)$$

Además, si las especies están en equilibrio, las temperaturas y presiones de un componente son iguales en las diferentes fases.

$$P_i^{liq} = P_i^{vap} \quad \text{y} \quad T_i^{liq} = T_i^{vap} \quad (1.33)$$

Donde P_i^{liq} y P_i^{vap} son las presiones de la especie i y $T_i^{liq} = T_i^{vap}$ son las temperaturas de la especie i en las fases líquido y vapor, respectivamente. Para el equilibrio **líquido-vapor**, la ecuación se convierte en:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (1.34)$$

El símbolo $\hat{}$ normalmente denota que se trata de mezclas.

1.3.1 FUGACIDAD DE UNA FASE PURA

Para una fase pura, la fugacidad se expresa como:

$$f_i^v = \phi_i P \quad (1.35)$$

Donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del componente puro i (una medida de la desviación de comportamiento de gas ideal), P es la presión, y f_i^v es fugacidad del componente i en la fase pura.

El coeficiente de fugacidad puede calcularse por métodos diferentes como:

1. $\ln\phi_i = \frac{G_i^R}{RT}$ si se conoce $\frac{G_i^R}{RT}$
2. $\ln\phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P}$ (T constante) si Z es encontrado como $Z = f(P, T)$
3. $\ln\phi_i = \ln\phi_0 + \ln\phi_1$ con uso de tablas de correlación generalizadas.

1.3.2 FUGACIDAD DE UNA MEZCLA

La fugacidad de una especie i en una mezcla está relacionada con su fracción molar en esa fase, el coeficiente de fugacidad, y la presión del sistema. Esta relación puede ser escrita como:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (1.36)$$

Donde \hat{f}_i^v es la fugacidad del componente i en la mezcla, $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla, y_i es la fracción molar del componente i en la fase, y P es la presión.

1.3.3 FUGACIDAD EN UNA FASE CONDENSADA

En algunos casos es más conveniente utilizar un enfoque alternativo para la fugacidad de la fase líquida o sólida. En este enfoque, la fugacidad de un líquido o sólido puro está relacionada con su coeficiente de fugacidad, volumen molar, presión de saturación, temperatura del sistema y presión del sistema como se muestra a continuación:

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (1.37)$$

Donde f_i^L es la fugacidad del componente i en la fase líquida (o sólida), ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida (o sólida), V_i^L es el volumen molar del componente i, P es la presión total del sistema, P_i^{sat} es la presión de saturación (o sublimación) del componente i, R es la constante universal de los gases, y T es la temperatura del sistema.

1.3.4 FUGACIDAD EN UNA MEZCLA LÍQUIDA (O SÓLIDA)

La fugacidad de un componente en una mezcla líquida (o sólida) está relacionada con su fracción molar, coeficiente de actividad y su fugacidad pura se puede escribir como:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^L \quad (1.38)$$

Donde \hat{f}_i^L es la fugacidad del componente i en el líquido (o sólido), γ_i es el coeficiente de actividad del componente i, que es la desviación de comportamiento de la solución ideal (para una solución ideal $\gamma_i = 1$), x_i es la fracción molar de componente i en el líquido (o sólido), y f_i^L es la fugacidad del componente i a temperatura y presión de la mezcla.

Sustituyendo se obtiene:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (1.39)$$

El coeficiente de actividad γ_i es calculado como:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (nG^E)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (1.40)$$

Finalmente la relación de equilibrio de fases líquido-vapor se convierte en:

$$y_i \hat{\phi}_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (1.41)$$

1.3.5 COEFICIENTE DE FUGACIDAD

La relación adimensional entre la fugacidad de un componente puro i y la presión del sistema, define el *coeficiente de fugacidad*:

$$\phi_i = \left(\frac{f_i}{P}\right) \quad y \quad \lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1 \quad (1.42)$$

La fugacidad de un componente i en una mezcla \hat{f}_i se define de igual manera. La expresión análoga a la ecuación 1.30 es:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (1.43)$$

Donde \bar{G}_i se refiere a la energía libre de Gibbs molar parcial del componente i en la mezcla.

Se introduce asimismo el coeficiente de fugacidad para el componente i de una mezcla.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = 1 \quad y \quad \hat{\phi}_i = \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i P}\right) \quad (1.44)$$

En una mezcla multicomponente de hidrocarburos, la fugacidad del componente en cada fase es introducida para desarrollar un criterio de equilibrio termodinámico. Físicamente, la fugacidad del componente i en una fase con respecto a la fugacidad del componente en la otra fase es una medida del potencial para transferir componentes entre fases. La fase con el componente de más baja fugacidad acepta el componente de la fase con una fugacidad más alta. Fugacidades iguales de un componente en las dos fases resulta en una transferencia neta de cero. Por eso, la condición del equilibrio termodinámico puede ser expresada matemáticamente por:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (1.45)$$

Donde: \hat{f}_i^L : Fugacidad del componente i en la fase líquida.

\hat{f}_i^V : Fugacidad del componente i en la fase vapor.

Los coeficientes de fugacidad para el componente i en las fases líquida y vapor se definen por medio de las siguientes expresiones.

Para un componente i en la fase vapor:

$$\hat{\phi}_i^V = \left(\frac{\hat{f}_i^V}{y_i P}\right) \quad (1.46)$$

Para un componente i en la fase líquida:

$$\hat{\phi}_i^L = \left(\frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \right) \quad (1.47)$$

Donde:

$\hat{\phi}_i^L$: Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida.

$\hat{\phi}_i^V$: Coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor.

x_i : Fracción molar del componente i en la fase líquida.

y_i : Fracción molar del componente i en la fase vapor.

P : Presión absoluta del sistema.

Dado que en el equilibrio $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$, la ecuación (1.20) puede redefinirse en términos de los coeficientes de fugacidad de los componentes como:

$$K_i = \frac{\hat{f}_i^L / (x_i P)}{\hat{f}_i^V / (y_i P)} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (1.49)$$

2. TEORÍA DE PERTURBACIÓN DE CADENA PARA FLUIDOS ESTADÍSTICAMENTE ASOCIANTES (PERTURBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUIDS THEORY, “PC-SAFT”)

La ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory), teoría estadística de fluidos asociativos con cadena perturbada, fue desarrollada por Gross y Sadowski¹² (2001). En esta ecuación se desarrolla una expresión para la dispersión de moléculas constituidas por cadenas aplicando la teoría de perturbación, ajustando las constantes apropiadas al modelo. La PC-SAFT divide las interacciones moleculares en repulsión y atracción, donde las interacciones de repulsión son descritas por una expresión de cadena rígida, bajo el mismo concepto desarrollado por Chapman *et al.* en 1988¹³. Las interacciones de atracción se dividen en interacciones de dispersión y de asociación. La ecuación PC-SAFT utiliza como referencia un fluido constituido por cadenas rígidas con moléculas esféricas.

PC-SAFT provee un modelo fuerte, que combinado con los términos de asociación, es capaz de modelar sistemas muy complicados. La ecuación de estado PC-SAFT tiene en cuenta las fuerzas de repulsión de esferas duras, las fuerzas de dispersión, la formación de cadenas moleculares y los efectos asociativos. La ecuación de estado PC-SAFT está representada como la suma de 3 elementos: contribución del gas ideal (*id*), contribución de cadena dura (*hc*), y contribución de perturbación (*disp*).

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{dis} \quad (2.1)$$

Donde:

Z: Factor de compresibilidad

2.1 FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z

2.1.1. Contribución del segmento

Z^{seg} es la contribución del segmento, expresados como la suma de la contribución residual de esfera dura (Z^{hs}), más las fuerzas de dispersión y atracción entre las moléculas (Z^{disp}):

$$Z^{seg} = Z^{hs} + Z^{disp} \quad (2.2)$$

Donde:

$$Z^{hs} = \frac{\xi_3}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3\xi_2^3}{\xi_0(1 - \xi_3)^3} \quad (2.3)$$

Con ξ_n definida como:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d^n, \quad n = 0,1,2,3 \quad (2.4)$$

Z^{disp} es la contribución al factor de compresibilidad de las fuerzas de atracción y repulsión entre los segmentos de las cadenas:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (2.5)$$

Donde:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i \bar{m} \eta^i \quad (2.6)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i \bar{m} \eta^i \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})(i+1)\eta^i \quad (2.9)$$

Se introduce la abreviación C_1 y C_2 para la expresión de compresibilidad, la cual está definida como:

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} = 1 + \bar{m} \frac{-8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}u) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)^2]} \quad (2.10)$$

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1 - \bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (2.11)$$

donde los coeficientes a_i y b_i dependen de la longitud de cadena de acuerdo con:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (2.12)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (2.13)$$

En el modelo PC-SAFT, las constantes a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} y b_{2i} , fueron determinados a partir de regresiones de propiedades termofísicas de n-alcános puros, mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Constantes para las integrales-ecuación de estado PC-SAFT

I	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0.910563145	-0.30840169183	-0.09061483510	0.72409469413	-0.57554980753	0.09768831158
1	0.636128145	0.18605311592	0.45278428064	2.23827918609	0.69950955214	-0.25575749816
2	2.68613478914	-2.50300472559	0.59627007280	-4.00258494846	3.89256733895	-9.15585615297
3	-26.5473624915	21.4197936297	-1.72419829131	-21.00357681490	-17.21547164780	20.6420759744
4	97.7492087835	-65.2558853304	-4.13021125312	26.85564136270	192.67226446500	-38.8044300521
5	-159.591540866	83.3186804809	13.7766318697	206.55133840700	-161.8264616490	93.6267740770
6	91.2977740839	-33.7469229297	-8.67284703680	-355.6023561220	-165.2076933456	-29.6669055852

Fuente: Yuri Guerrieri Pereira¹⁴

La Ec. 2.5 utiliza una variación de las **reglas de mezclado** de van der Waals para fluidos asociantes, esta relación está dada como:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (2.14)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (2.15)$$

En las Ecs. 2.10 y 2.11, cualquier regla de mezclado invariablemente contendrá una contribución de interacciones entre moléculas diferentes. En otras palabras, los términos cruzados σ_{ij} y ε_{ij} ($i \neq j$) deben ser evaluados por medio de una apropiada regla de combinación para ambos términos propuesta por Lorentz y Berthelot.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) = \varepsilon_{ji} \quad (2.16)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) = \sigma_{ji} \quad (2.17)$$

Donde k_{ij} es el parámetro de interacción binaria, el cual es utilizado para corregir las interacciones segmento-segmento debido a la presencia de cadenas moleculares diferentes.

2.1.2 Contribución de la cadena

La contribución residual de cadena dura para el factor de compresibilidad está dada por:

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (2.18)$$

Donde \bar{m} es el número de segmentos promedios en la mezcla:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.19)$$

La distribución radial de la mezcla de esferas duras está dada por:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (2.20)$$

Donde el término

$$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_3}{(1 - \xi_3)^3} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\xi_2}{(1 - \xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_3}{(1 - \xi_3)^4} \right) \quad (2.21)$$

El diámetro del segmento dependiente de la temperatura d_i del componente i está dado por:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (2.22)$$

La ecuación de estado puede ser aplicada para mezclas que forman asociaciones moleculares así como para las que no las forman. Para fluidos asociantes se debe incluir un término que relacione estas asociaciones como se ve a continuación.

2.1.3. Contribución de los efectos asociativos

La asociación es una interacción atractiva entre moléculas de la misma clase. Una modificación reciente al término asociativo es dada en Gross et al. (2003), donde:

$$Z^{assoc} = \rho_i \sum_{A_i} \left[\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \quad (2.23)$$

Donde X_{A_i} es la fracción de moléculas i no enlazadas al sitio de la mezcla con otros componentes y está dada por:

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + N_{AV} \sum_i \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (2.24)$$

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

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} K^{A_i B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.25)$$

Donde $g_{ij}(d_{ij})^{seg} = g_{ij}^{hs}$ y la variable $\frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho}$ definida como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} = & - \left(X^{A_i} \right) \left[N_{AV} \sum_{B_i} X^{B_i} \Delta^{A_i B_i} \right. \\ & \left. + \sum_k \sum_{B_k} N_{AV} \rho_k \left[\Delta^{A_i B_k} \left(\frac{\partial X E_{quiEospPrBFunc}^{B_k}}{\partial \rho} \right)_{T,\rho} + X^{B_k} \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_k}}{\partial \rho} \right)_{T,\rho} \right] \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

En la solución de la ecuación de estado PC-SAFT es necesario el uso de los parámetros de los componentes puros, donde para sustancias constituidas por fluidos no asociativos ($Zhc+Zdisp$) es necesario calcular únicamente parámetros para cada componente, los cuales son: m (número de segmentos), σ (diámetro del segmento) y ε/k (parámetro de energía de dispersión). Para componentes asociantes ($Zassoc$) se requieren dos parámetros adicionales: la energía de asociación $\varepsilon^{A_i B_i}/k$ y el volumen efectivo de asociación $k^{A_i B_i}$. En ambos casos se recomienda incluir el parámetro de interacción binaria k_{ij} , para el cual Gross y Sadowski en el 2002 recomiendan como estimación inicial dar un valor de $k_{ij}=0$, cuando los datos binarios son válidos para una temperatura o un amplio rango de temperatura.

2.2 EVALUACION DE LA FUGACIDAD CON LA ECUACIÓN DE ESTADO PC-SAFT

Los coeficientes de fugacidad $\varphi_k(T,P)$ están relacionados con el potencial químico residual de acuerdo a:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} - \ln Z \quad (2.27)$$

El potencial químico puede ser obtenido como:

$$\frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, v, x_{i \neq j}} - \sum_{j=1}^N \left[x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_j} \right)_{T, v, x_{j \neq k}} \right] \quad (2.28)$$

Donde las derivadas con respecto a las fracciones molares son calculadas mediante la relación de suma $\sum_j x_j = 1$. Por conveniencia se definen las abreviaciones de la Eq. 2.4 con respecto a la fracción molar:

$$\zeta_{n, xk} = \left(\frac{\partial \zeta - n}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{j \neq i}} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n, n = 0, 1, 2, 3 \quad (2.30)$$

Contribución de referencia a la cadena dura:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq j}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq j}} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hc}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq j}} \quad (2.31)$$

Donde:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq j}} &= -\frac{\zeta_{0, xk}}{\zeta_0} \tilde{a}^{hs} + \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3(\zeta_{1, xk} \zeta_2 + \zeta_1 \zeta_{2, xk})}{(1 - \zeta_3)} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_{3, xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2, xk}}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right. \\ &+ \frac{\zeta_2^3 \zeta_{3, xk} (3\zeta_3 - 1)}{\zeta_3^2 (1 - \zeta_3)^3} + \left. \left(\frac{3\zeta_2^2 \zeta_{2, xk} \zeta_3 - 2\zeta_2^2 \zeta_{3, xk}}{\zeta_3} - \zeta_{0, xk} \right) \ln(1 - \zeta_3) \right. \\ &+ \left. \left(\zeta_0 - \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3} \right) \frac{\zeta_{3, xk}}{(1 - \zeta_3)} \right] \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_{i \neq j}} &= \frac{\zeta_{3, xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\zeta_{2, xk}}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_{3, xk}}{(1 - \zeta_3)^3} \right) \\ &+ \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\zeta_2 \zeta_{2, xk}}{(1 - \zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_{3, xk}}{(1 - \zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Donde la contribución de la dispersión es:

$$\left(\frac{\partial \hat{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_i \neq j} = -2\pi\rho \left[I_{1,xk} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} \right] + I_1 \overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)}_{xk} - \pi\rho \{ [m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_{2,xk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,xk}] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)}_{xk} \} \quad (2.34)$$

donde:

$$\overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{KT}\right) \sigma_{kj}^3 \quad (2.35)$$

$$\overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{KT}\right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (2.36)$$

$$C_{1,xk} = C_2 \zeta_{3,xk} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}u) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)^2]} \right\} \quad (2.37)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 [a_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i] \quad (2.38)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 [b_i(\bar{m}) i \zeta_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i] \quad (2.39)$$

$$a_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (2.40)$$

$$b_{i,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (2.41)$$

2.3 APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PC-SAFT EN SISTEMAS DE HIDROCARBUROS

La aplicación de la ecuación PC-SAFT en la industria petrolera es escasa debido a su reciente desarrollo, sin embargo se ha demostrado que su aplicación en el modelamiento de sistemas de hidrocarburos arroja excelentes resultados en comparación con datos experimentales. Esta ecuación modela el comportamiento de fases de los fluidos en función de la temperatura, presión y composición del sistema, lo cual es clave en los yacimientos de petróleo dentro de su vida productiva, donde los cambios de temperatura, la depleción natural del yacimiento, los cambios de presión durante la producción y el cambio de composición de los fluidos durante su explotación, son variables que se manejan constantemente.

La ecuación de estado PC-SAFT permite determinar con excelentes resultados el punto de burbuja del crudo y las densidades líquidas¹⁵, importante para los cálculos del equilibrio líquido-líquido y sus parámetros, incluyendo el parámetro de solubilidad.

Las ecuaciones de estado cúbicas dan pobres resultados en el cálculo de la densidad del líquido y no describe adecuadamente el comportamiento de fases de mezclas de moléculas con grandes diferencias de tamaño como las que presenta las complejas mezclas de hidrocarburos en el petróleo¹⁶. La ecuación de estado PC-SAFT modela los efectos relacionados con procesos en la producción del petróleo como la inyección de gas utilizada en el recobro mejorado del crudo, la contaminación de los fluidos de perforación a base de aceite y la polidispersidad de los asfaltenos en el comportamiento de fases de esta fracción del petróleo, los cuales generan cuantiosas pérdidas económicas debido a la depositación de éstos en las líneas de producción, además que se obtienen mejores resultados para la compresibilidad líquida del crudo en dependencia con la presión¹⁷.

Desde la formulación de la ecuación de estado PC-SAFT en el 2001 se han desarrollado diferentes trabajos aplicados a sistemas de hidrocarburos obteniendo resultados prometedores.

En el 2007 la doctora Karen Schou Pedersen et al¹⁸ utilizó la ecuación de estado PC-SAFT aplicándola a un yacimiento de petróleo; en su trabajo simuló datos PVT y concluyó que la ecuación PC-SAFT tuvo un uso potencial en mezclas de aceite, especialmente en casos donde es importante una aproximación representativa del cambio volumétrico de la fase líquida con respecto a la presión; además evidenció que a altas presiones, las ecuaciones cúbicas predicen el factor Z como un incremento linealmente con la presión, mientras que la EOS PC-SAFT es más refinada y no depende tanto de la presión.

Marcelo F. Alfradique junto con Marcelo Castier¹⁹ en el 2007 calcularon los puntos críticos de una mezcla de hidrocarburos a partir de tres ecuaciones de estado diferentes: Peng Robinson (PR), SAFT y PC-SAFT. Ellos compararon los resultados obtenidos con cada ecuación de estado con los datos experimentales, y observaron en su estudio que la

ecuación que la ecuación PC-SAFT obtuvo los resultados de las propiedades críticas más aproximados a los experimentales.

En el 2008 la doctora Doris Lucía González Rodríguez²⁰ simuló la precipitación de asfaltenos utilizando PC-SAFT y mostró que la adición de CO₂ al crudo puede incrementar o disminuir la estabilidad de los asfaltenos dependiendo de las características del fluido y la temperatura. El efecto del CO₂ en presencia del etano para la precipitación de los asfaltenos requiere altas concentraciones de CO₂, mientras que en presencia del metano la concentración de CO₂ para que se dé la precipitación de asfaltenos es menor.

En el 2009, Francisco M. Vargas et al²¹ modelaron el comportamiento de fases de los asfaltenos en un sistema de petróleo crudo, describieron el efecto de la temperatura, la presión y la composición sobre el comportamiento de fase de los asfaltenos. Así mismo concluyeron que en la mayoría de los casos estudiados la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo crudo puede ser relacionada con los cambios en el parámetro de solubilidad bajo cambios en las condiciones de temperatura, composición y presión.

Mesude Ozturk²² en el 2010 modeló el comportamiento de fases vapor-líquido-sólido en un sistema de gas natural, donde propuso un nuevo método para determinar la solubilidad de un sólido en una mezcla de hidrocarburos en sistemas de gas natural. Además concluyó que la PC-SAFT tiene la capacidad de modelar propiedades de los fluidos en un amplio rango de condiciones con excelentes ajustes a datos experimentales, ofreciendo una gran ventaja en comparación con las ecuaciones de estado cúbicas.

Recientemente en el 2011 Ilke Senol²³ en su trabajo determinó la densidad de los componentes puros (propano, etileno, hidrógeno) en la región supercrítica utilizando los parámetros de la PC-SAFT para componentes puros tabulados en la literatura; los resultados fueron acordes a los datos experimentales mediante ajustes hechos a los componentes en la región subcrítica.

2.3.1 MODELAMIENTO DE ASFALTENOS

La principal razón del éxito de la ecuación de estado PC-SAFT en la industria petrolera, es su capacidad de modelar correctamente el comportamiento de fases de los asfaltenos²⁴, lo cual implica un entendimiento de sus mecanismos de precipitación y depositación de esta fracción del petróleo. Esta ecuación es excelente en el modelamiento de los asfaltenos, ya que la ecuación de estado PC-SAFT predice buenos resultados en mezclas polidispersas, de alto peso molecular, polarizables y de diferentes tamaños moleculares, todas estas características de los asfaltenos, cuya fracción no se conoce exactamente su estructura molecular.

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

En la literatura se presentan dos tipos de interacciones de los asfaltenos: la primera basada en la solución molecular, donde los asfaltenos son moléculas que se solubilizan en el petróleo, y su precipitación es tratada como un equilibrio líquido-líquido y líquido-sólido, donde el tamaño de la molécula y la atracción de van der Waals se relacionan con la polaridad molecular, la cual domina el comportamiento de fases de los asfaltenos en el fluido del yacimiento, y donde las resinas y los aromáticos que son compuestos polarizables solubilizan los asfaltenos, mientras que los saturados, que son menos polarizables, desestabilizan los asfaltenos. El segundo tipo de interacción que se propone para los asfaltenos es el enfoque micelar, donde los asfaltenos son estabilizados por resinas a través de interacciones polares-polares, donde el tamaño molecular y las interacciones no polares de van der Waals dominan el comportamiento de fases de los asfaltenos. Para cualquiera de estos dos enfoques la utilización de la ecuación PC-SAFT es válida, donde el modelamiento de los asfaltenos se realiza para un equilibrio líquido-líquido²⁵.

3. CÁLCULOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA UN CRUDO UTILIZANDO LA EOS PC-SAFT

El equilibrio líquido-vapor se aplica para determinar el comportamiento de mezclas de hidrocarburos en la región de dos fases, y para calcular las concentraciones y las composiciones de cada fase a las condiciones de presión y temperatura dadas.

En este capítulo se presenta el procedimiento para los cálculos del comportamiento de fases de un crudo, utilizando la ecuación de estado PC-SAFT. Para realizar este trabajo se utilizó la composición tomada del trabajo de grado: “Caracterización de la fracción C7+ con la ecuación de estado PC-SAFT”²⁶; ver tabla 2.

Tabla 2. Composición de un fluido de yacimiento.

COMPONENTE	Mwi	%molar [fase gaseosa]	%peso [fase líquida]
CO2	44.01	0.51	0
N2	28.013	0.528	0
C1	16.043	71.325	0
C2	30.07	10.436	0
C3	44.097	7.44	0
Ic4	58.123	1.401	0.05
Nc4	58.123	3.353	0.28
iC5	72.15	1.26	0.321
nC5	72.15	1.436	0.527
C6	86.18	1.282	1.699
metilciclopentano	84.16	0.152	0.281
benceno	78.11	0.041	0.075
ciclohexano	84.16	0.061	0.225
C7	100.2	0.434	2.424
metilciclohexano	98.19	0.085	0
tolueno	92.14	0.029	0.351
C8	114.23	0.157	3.263

etilbenceno	106.17	0.003	0.11
m-p-xileno	106.17	0.014	0.392
o-xileno	106.17	0.004	0.229
C9	128.26	0.036	3.426
C10	134	0.012	4.071
C11	147	0.002	3.609
C12	161		3.237
C13	175		3.266
C14	190		3.105
C15	206		2.931
C16	222		2.71
C17	237		2.519
C18	251		2.542
C19	263		2.452
C20	275		2.223
C21	291		2.041
C22	305		1.965
C23	318		1.827
C24	331		1.849
C25	345		1.767
C26	359		1.683
C27	374		1.815
C28	388		1.421
C29	402		1.528
C30+	580		37.786
MW		24.95	234.65

Fuente: Doris Lucia González Rodríguez²⁷ (Tabla 3.1)

Los cálculos realizados en este trabajo se hicieron tomando la composición mostrada en la tabla 2 y separando los componentes de cada una de las fases (fase gaseosa, fase líquida). Dichas composiciones son mostradas en las tablas 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3. Composición de la fase gaseosa.

Componente	Mwi	%molar [fase gaseosa]	fracción molar
CO2	44.01	0.51	0.00510
N2	28.013	0.528	0.00528
C1	16.043	71.325	0.71325
C2	30.07	10.436	0.10436
C3	44.097	7.44	0.07440
Ic4	58.123	1.401	0.01401
Nc4	58.123	3.353	0.03353
iC5	72.15	1.26	0.01260
nC5	72.15	1.436	0.01436
C6	86.18	1.282	0.01282
metilciclopentano	84.16	0.152	0.00152
Benceno	78.11	0.041	0.00041
ciclohexano	84.16	0.061	0.00061
C7	100.2	0.434	0.00434
metilciclohexano	98.19	0.085	0.00085
Tolueno	92.14	0.029	0.00029
C8	114.23	0.157	0.00157
etilbenceno	106.17	0.003	0.00003
m-p-xileno	106.17	0.014	0.00014
o-xileno	106.17	0.004	0.00004
C9	128.26	0.036	0.00036
C10	134	0.012	0.00012
C11	147	0.002	0.00002

Fuente: Doris Lucia González Rodríguez²⁸ (Tabla 3.12)

Tabla 4. Composición de la fase líquida

Componente	%peso[fase líquida]	moles	% molar [fase líquida]	Mwi
iC4+nC4	0.33	0.006	1.3487	58
iC5+nC5	0.848	0.012	2.7919	72.15
C6	1.699	0.0197	4.6830	84

Metilciclopentano	0.281	0.0033	0.7931	84.16
Benceno	0.075	0.0010	0.2281	78.11
Ciclohexano	0.225	0.0027	0.6351	84.16
C7	2.424	0.0242	5.7465	100.2
Metilciclohexano	0	0.0000	0.0000	98.19
Tolueno	0.351	0.0038	0.9049	92.14
C8	3.263	0.0286	6.7853	107
Etilbenceno	0.11	0.0010	0.2461	106.17
Metaparaxileno	0.392	0.0037	0.8770	106.17
Ortoxileno	0.229	0.0022	0.5124	106.17
C9	3.426	0.0267	6.3450	121
C10	4.071	0.0304	7.2166	134
C11	3.609	0.0246	5.8318	147
C12	3.237	0.0201	4.7759	161
C13	3.266	0.0187	4.4332	175
C14	3.105	0.0163	3.8819	190
C15	2.931	0.0142	3.3797	206
C16	2.71	0.0122	2.8997	222
C17	2.519	0.0106	2.5247	237
C18	2.542	0.0101	2.4057	251
C19	2.452	0.0093	2.2146	263
C20	2.223	0.0081	1.9202	275
C21	2.041	0.0070	1.6660	291
C22	1.965	0.0064	1.5304	300
C23	1.827	0.0057	1.3647	312
C24	1.849	0.0056	1.3269	324
C25	1.767	0.0051	1.2166	337
C26	1.683	0.0047	1.1136	349
C27	1.815	0.0049	1.1528	360
C28	1.421	0.0037	0.8700	372
C29	1.528	0.0038	0.9029	382
C30+	37.786	0.0651	15.4753	580

Fuente: Doris Lucia Gonzáles Rodríguez²⁹

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN C7+ CON LA ECUACIÓN DE ESTADO PC-SAFT.

La caracterización de esta fracción indefinida tiene como objetivo calcular los parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT a cada componente y/o pseudocomponente.

Existen dos métodos para determinar estos parámetros a los fluidos de yacimientos:

1. Caracterización SARA:

Separando los componentes del crudo según su polaridad (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

2. Caracterización PNA:

Agrupando los componentes con su estructura química (parafinas, nafténicos y aromáticos).

En este trabajo se utilizó la caracterización realizada mediante el método SARA.

Tabla 5. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para componentes puros.

Componente	M	$\sigma(\text{Å}^\circ)$	e/k (K)
n-alcános			
metano	1	37.039	150.03
etano	16.069	35.206	191.42
propano	2.002	36.184	208.11
butano	23.316	37.086	222.88
pentano	26.896	37.729	231.2
hexano	30.576	37.983	236.77
heptano	34.831	38.049	238.4
octano	38.176	38.373	242.78
nonano	42.079	38.448	244.51
decano	46.627	38.384	243.87
undecano	49.082	38.893	248.82
dodecano	5.306	38.959	249.21
tridecano	56.877	39.143	249.78
tetradecano	59.002	39.396	254.21
pentadecano	62.855	39.531	254.14
hexadecano	66.485	39.552	254.7
eicosano	79.849	39.869	257.75

Cicloalcanos			
ciclopentano	23.655	37.114	265.83
metilciclopentano	2.613	38.253	265.12
etilciclopentano	29.062	38.873	270.5
ciclohexano	25.303	38.499	278.11
metilciclohexano	26.637	39.993	282.33
etilciclohexano	28.256	41.039	294.04
cicloheptano	2.687	39.352	296.15
ciclooctano	29.222	40.028	304.67
Aromáticos polinucleares			
benceno	24.653	36.478	287.35
naftaleno	30.915	38.333	348.4
antraceno	35.291	40.922	402.13
fenantreno	3.489	41.053	403.06
nafaceno	46.432	38.942	407.6
criseno	51.201	3.84	385.73
pireno	36.847	41.151	427.35
Aromáticos y derivados aromáticos polinucleares			
tolueno	28.149	37.169	285.69
etilbenceno	30.799	37.974	287.35
propilbenceno	33.438	38.438	288.13
butilbenceno	37.662	38.727	283.07
tetralina	33.131	3.875	325.07
bifenilo	38.877	38.151	327.42
1 -metilnaftaleno	34.064	38.961	345.71
1 -fenilnaftaleno	47.634	38.582	336.53
metilterfenilo	56.273	37.967	329.18
Gases			
nitrógeno	12.053	3.313	90.96
dióxido de carbono	20.729	27.852	169.21
disulfuro de carbono	16.919	36.172	334.82

Fuente: P. David Ting *et al*³⁰

3.1.1 Método de caracterización SARA. Esta caracterización, se realiza con el fin de ajustar los parámetros de la ecuación PC-SAFT a la composición del hidrocarburo, con el fin de modelar la precipitación y depositación de asfaltenos.

La caracterización SARA determina los parámetros para un sistema de petróleo vivo donde la relación gas – aceite (GOR) describe la relación entre ellos; para esta caracterización el petróleo se divide en dos fases, gaseosa y líquida, a su vez, a cada fase se le asigna el número de pseudocomponentes que mejor represente el sistema del fluido. Ting *et al*³¹ en el 2003 dividió el petróleo vivo en 7 pseudocomponentes, basados en el análisis cromatográfico y en el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

3.1.1.1. Componentes de la fase gaseosa. La fase gaseosa se divide en 4 pseudocomponentes: CO₂, N₂, metano y pseudocomponentes ligeros. Los parámetros de la ecuación de estado PC-SAFT para el CO₂, N₂ y el metano fueron determinados por Gross et al, ver la tabla 5. Los pseudocomponentes ligeros corresponden a los gases más pesados que el metano; su composición y pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de gases. Los parámetros para estos pseudocomponentes ligeros se determinan según su peso molecular promedio. Ting et al en el 2003 formularon una serie de correlaciones para calcular estos parámetros para la serie de n-alcános con base en los datos suministrados por Gross et al en el 2001; González³² en el 2008 corrigió estas correlaciones con el fin de precisar los parámetros para el modelamiento del comportamiento de fases de los hidrocarburos.

3.1.1.2 Componentes de la fase líquida. La fase líquida se divide en tres pseudocomponentes: saturados, aromáticos-resinas y asfaltenos; los parámetros son calculados para cada grupo, con base en su peso molecular promedio, grado de aromaticidad y naturaleza de los asfaltenos.

3.1.1.2.1 Pseudocomponentes saturados. Los saturados son la fracción no polar del petróleo; incluye hidrocarburos saturados lineales (n-alcános/n-parafinas), cíclicos (naftenos) y ramificados (isoparafinas). Los saturados no hacen parte de la fracción más pesada, y están distribuidos desde el C10 al C29. Para el cálculo de los parámetros de la ecuación PC-SAFT se debe determinar el peso molecular promedio, y con él, utilizar las correlaciones formuladas por González para la serie de n-alcános.

3.1.1.2.2 Pseudocomponentes aromáticos-resinas. Los aromáticos son la fracción del petróleo que contienen uno o más anillos aromáticos, son más polarizables que la fracción saturada, están distribuidos desde el C10 al C20, son solubles en tolueno e insolubles en n-heptano.

Las resinas son la fracción del petróleo que se solubiliza cuando éste se disuelve en un n-alcáno; son un producto intermedio en la transformación del crudo en asfaltenos, son de peso molecular alto, por lo tanto están incluidas en la fracción pesada del petróleo (C30+). Los parámetros de los aromáticos y resinas se pueden calcular separadamente, pero reportadas como un solo pseudocomponente. Ting en el 2003, formuló correlaciones para el cálculo de los parámetros de la ecuación PC-SAFT para los componentes aromáticos polinucleares (fracción aromática, derivados del benceno, resinas). González en el 2008 reformuló estas correlaciones para el número de segmentos (*m*), donde se evidencia una

relación lineal con el peso molecular de la fracción, el diámetro del segmento (σ) y energía del segmento (e/K) como función del peso molecular promedio.

Para ajustar estas correlaciones a los parámetros de los aromáticos y resinas como un pseudocomponente, es necesario incluir el término grado de aromaticidad (γ), el cual determina la tendencia del pseudocomponente aromáticos-resinas a comportarse como un aromático polinuclear ($\gamma = 1$) o un componente derivado del benceno ($\gamma = 0$); el valor de este parámetro se obtiene ajustado a propiedades como la presión de saturación, la densidad del petróleo muerto y el volumen de titulación del crudo a condiciones ambientales (análisis SARA).

3.1.1.2.3. Pseudocomponentes asfaltenos. Alboudwarej *et al* en el 2003, dividieron el petróleo en cuatro pseudocomponentes, basados igualmente en un análisis SARA, donde los asfaltenos son tratados como una mezcla de especies autoasociadas con una distribución de números de agregación o masa molar aparente. Con cálculos de presión de vapor mediante osmometría, determinaron que los asfaltenos tienen un peso molecular de 1700 g/mol.

Los parámetros de la EOS PC-SAFT de los asfaltenos se encuentran entre los derivados del benceno y los aromáticos polinucleares, dependiendo del grado de aromaticidad; a un peso molecular de 1700 g/mol se puede establecer un rango en la determinación de los parámetros para este pseudocomponente; los parámetros se muestran en la tabla 6. Los asfaltenos generalmente conforman una pequeña fracción del petróleo, así que pequeños cambios en sus parámetros no afectan significativamente los cálculos de sus propiedades físicas.

Tabla 6. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para asfaltenos

Parámetros	asfaltenos ($M_w = 1700$ g/mol)
m	19-39
σ(Å)	4.1-4.5
e/k (K)	296-504

Fuente: Doris Lucia González Rodríguez³³

Después de dividir en pseudocomponentes las dos fases, líquida y gaseosa, y de realizar todo el procedimiento respectivo con el método SARA, se calcularon los parámetros para utilizar la ecuación de estado PC-SAFT. Estos valores, se muestran en las tablas 7 y 8 para las fases gaseosa y líquida respectivamente.

Tabla 7. Parámetros de la ecuación PC-SAFT de la fase gaseosa

Componente	Mw	x_i	m_i	$\sigma(A^\circ)$	ϵ/k (K)
CO2	44.01	0.0051	2.073	2.79	169.21
N2	28.013	0.0053	1.205	3.31	90.96
C1	16.043	0.7133	1.000	3.70	150.03
Ligeros	47.960	0.2764	2.077	3.74	216.66

Fuente: Yovanny Moreno & Juan de Jesús López³⁴

Tabla 8. Parámetro de la ecuación PC-SAFT para los pseudocomponentes de la fase líquida.

Pseudocomponente	Mw	x_i	m_i	$\sigma(A^\circ)$	ϵ/k (K)
Saturados	222	0.705	6.558	3.930	253.171
Aromáticos/Resinas	260.03	0.264	6.5277	3.994	286.735
Asfaltenos	1700	0.031	29	4.30	400

Fuente: Yovanny Moreno & Juan de Jesús López³⁵

3.2 EVALUACIÓN DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD Z

Como se mencionó en el capítulo 2, la ecuación de estado PC-SAFT está expresada como una suma de 3 elementos dentro del factor de compresibilidad así: la contribución del gas ideal ($Z^{id}=1$), la contribución de la cadena rígida (Z^{hc}) y la contribución de la dispersión (Z^{disp}); inicialmente se debe obtener el valor de la densidad de moléculas (ρ) mediante la ecuación (3.1).

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta (\sum_i x_i m_i d_i^3)^{-1} \quad (3.1)$$

Un valor inicial conveniente para la fase líquida es $\eta=0.4$; para la fase de vapor $\eta=1 \cdot 10^{-8}$. En este caso se trabajó con un valor de $\eta=0.23$ para la fase líquida debido a que este fue el valor que mejor se ajustó para el cálculo del factor de compresibilidad Z, y para la fase gaseosa se tomó el valor sugerido por la literatura ($\eta=1 \cdot 10^{-8}$).

3.2.1 Contribución del segmento Z^{seg}

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

Utilizando los parámetros de la ecuación PC-SAFT de las tablas 7 y 8 se calculan los diferentes términos para ambas fases (líquido y vapor). La muestra de cálculo se presenta con base en la fase gaseosa; la tabla 9 muestra los valores del diámetro del segmento dependiente de la temperatura d_i para cada pseudocomponente de la fase gaseosa.

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

$$d_i = 2.79 \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{169.21}{360.15} \right) \right]$$

$$d_i = 2.7036 \text{ \AA}$$

Tabla 9. Cálculo del diámetro d_i .

Componente	$\sigma(\text{\AA})$	ε/k (K)	d_i
CO2	2.79	169.21	2.7276
N2	3.31	90.96	3.1266
C1	3.70	150.03	3.5765
Ligeros	3.74	216.66	3.6681

2. El diámetro del segmento es elevado a las diferentes potencias $d_i^{0,1,2,3}$ para obtener :

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

$$\xi_0 = \frac{\pi}{6} 3.11 * 10^{-10} * 1.3043$$

$$\xi_0 = 2.13 * 10^{-10}$$

En la tabla 10 se muestra los valores del parámetro ξ_n para la fase gaseosa, en la tabla 11 se encuentra los coeficientes a_i y b_i , dependientes de la longitud de la cadena y las integrales.

Tabla 10. Cálculo de los parámetros ξ_n fase gaseosa.

d_i	d_i^0	d_i^1	d_i^2	d_i^3	$x_i * m_i * d_i^0$	$x_i * m_i * d_i^1$	$x_i * m_i * d_i^2$	$x_i * m_i * d_i^3$
2.7036	1	2.7036	7.3092	19.7610	0.0106	0.0286	0.0773	0.2089
3.1266	1	3.1266	9.7759	30.5658	0.0064	0.0200	0.0624	0.1953
3.5765	1	3.5765	12.7915	45.7492	0.7133	2.5511	9.1242	32.6329
3.6681	1	3.6681	13.4551	49.3552	0.5741	2.1058	7.7244	28.3340
					1.3043	4.7055	16.9883	61.3710
SUMATORIA								
	ξ_0	ξ_1	ξ_2	ξ_3				
	2.13E-10	7.67E-10	2.77E-09	1E-08				

3. Se calcula Z^{hs}

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

$$Z^{hs} = \frac{1 \cdot 10^{-8}}{1 - 1 \cdot 10^{-8}} + \frac{3 \cdot 7.67 \cdot 10^{10} \cdot 2.77 \cdot 10^{-9}}{2.13 \cdot 10^{-10} (1 - 1 \cdot 10^{-8})^2} + \frac{3 \cdot (2.77 \cdot 10^{-9})^3 - 1 \cdot 10^{-8} \cdot (2.77 \cdot 10^{-9})^3}{2.13 \cdot 10^{-10} (1 - 1 \cdot 10^{-8})^3}$$

$$Z^{hs} = 4.00 \cdot 10^{-8}$$

4. Con las constantes de la tabla 1 y el valor del número de segmentos promedio en la mezcla (\bar{m}) obtenido con la ecuación 2.19 cuyo valor es mostrado en la tabla 11, se obtienen los coeficientes a_i y b_i , dependientes de la longitud de la cadena para cada i ($i=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

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

$$a_0(\bar{m}) = 0.850$$

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

$$b_0(\bar{m}) = 0.578$$

Tabla 11. Valores de \bar{m} , $a_i(\bar{m})$, $b_i(\bar{m})$ y las integrales.

Componente	X_i mol	m_i	$x_i \cdot m_i$	l	$a_i(\bar{m})$	$b_i(\bar{m})$	$I_1(\eta, \bar{m})$	$I_2(\eta, \bar{m})$
CO2	0.0051	2.0729	0.0106	0	0.850	0.578	8.50E-01	5.78E-01
N2	0.0053	1.2053	0.0064	1	0.623	2.433	6.23E-09	2.43E-08
C1	0.7133	1.0000	0.7133	2	2.028	-1.955	2.03E-16	-1.95E-16
Ligeros	0.2764	2.0770	0.5741	3	-21.335	-27.589	-2.13E-23	-2.76E-23
			1.3043	4	83.047	76.641	8.30E-31	7.66E-31
			\bar{m}	5	-141.865	157.141	-1.42E-38	1.57E-38
				6	84.503	-390.458	8.45E-47	-3.90E-46
							0.8499	0.5776

5. Se evalúan las integrales determinadas por las ecuaciones (2.6) a (2.9), para cada i ($i=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), con los valores de a_i y b_i obtenidos en la tabla 11.

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \mathbf{0.8499}$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \mathbf{0.5776}$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \mathbf{0.8499}$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \mathbf{0.5776}$$

6. Las abreviaciones C_1 y C_2 para la expresión de compresibilidad definidas por las ecuaciones (2.10) y (2.11) respectivamente, donde el valor de $\eta = \xi_3$, fueron calculadas:

$$C_1 = 0.99999991087$$

$$C_2 = 8.91303$$

3.2.1.1 Regla de mezclas

Como se mencionó en el capítulo 2, la Ec. 2.5 (término de dispersión Z^{disp}) utiliza una variación de las **reglas de mezclado** de van der Waals para fluidos asociantes, esta relación está dada por las ecuaciones (2.14) y (2.15); los términos cruzados σ_{ij} y ε_{ij} ($i \neq j$) son evaluados por medio de una regla de combinación para ambos términos propuesta por Lorentz y Berthelot especificada en los numerales (2.16) y (2.17).

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, es necesario obtener el parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas (ε), el cual se obtiene multiplicando el parámetro de energía de dispersión (ε/k) con la constante de Boltzman ($1.3806488 \text{ E-23 j/k}$); los resultados se muestran en las tablas 12 y 13.

Tabla 12. Parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas para la fase líquida.

Pseudocomponente	ε/k (K)	Ξ (Joules)
Saturados	253.171	3.495E-21
Aromáticos/Resinas	286.735	3.959E-21
Asfaltenos	400	5.523E-21

Tabla 13. Parámetro de interacción entre dos segmentos de esferas rígidas para la fase gaseosa.

Componente	e/k (K)	ϵ (Joules)
CO2/N2	90.96	1.256E-21
C1	150.03	2.071E-21
Ligeros	216.66	2.991E-21

Los componentes CO₂ y N₂ fueron agrupados en un solo pseudocomponente CO₂/N₂; para mayor facilidad en los cálculos, los parámetros de la EOS PC-SAFT para este pseudocomponente fueron promediados con respecto a su peso molecular y su fracción correspondiente en la mezcla³⁶ y se muestran en la tabla 19.

En la tabla 14 se encuentran los parámetros de interacción binaria para los diferentes pseudocomponentes.

Tabla 14. Parámetros de interacción binaria

	CO2	Metano	Ligeros	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
N2	0	0.03	0.06	0.12	0.11	0.11	0.11
CO2	0	0.05	0.1	0.13	0.09	0.09	0.1
Metano		0	0	0.03	0.029	0.029	0.029
Ligeros			0	0.01	0.01	0.01	0.01
Saturados				0	0.007	0.007	0.007
Aromáticos					0	0	0
Resinas						0	0
Asfaltenos							0

Fuente: Doris Lucía Gonzáles Rodríguez³⁷ (tabla 3.8)

Resolviendo las ecuaciones para los pseudocomponentes de la fase líquida y la fase gaseosa se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 15:

Tabla 15. Parámetros de la regla de mezclas

Par interactuando	ϵ_{ij}	\sum_{ij}	ϵ_{ij}/kT	σ_{ij}^3	$(\epsilon_{ij}/kT)^2$
Sat - CO2/N2	1.83E-21	3.62E+00	4.60E-01	4.75E+01	2.11E-01
Sat - C1	2.61E-21	3.82E+00	3.63E-01	5.56E+01	1.32E-01
Sat - ligeros	3.20E-21	3.84E+00	4.46E-01	5.64E+01	1.99E-01
Arom/Res - CO2/N2	2.01E-21	3.65E+00	2.79E-01	4.88E+01	7.81E-02
Arom/Res - C1	2.78E-21	3.85E+00	3.87E-01	5.70E+01	1.50E-01
Arom/Res - ligeros	3.41E-21	3.87E+00	4.74E-01	5.79E+01	2.25E-01

Asfaltenos - CO2/N2	2.36E-21	3.81E+00	3.28E-01	5.52E+01	1.08E-01
Asfaltenos - C1	3.28E-21	4.00E+00	4.57E-01	6.41E+01	2.09E-01
Asfaltenos - Ligeros	4.02E-21	4.02E+00	5.60E-01	6.50E+01	3.14E-01

Con los datos obtenidos de la tabla 14, las fracciones molares (x_i , y_i), los valores de (m) de cada pseudocomponente en la fase líquida y la fase gaseosa se obtuvo:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = 597.84$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = 258.51$$

Finalmente se calculó la contribución al factor de compresibilidad de las fuerzas de atracción y repulsión entre los segmentos de las cadenas Z^{disp} con la ecuación (2.5):

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

$$Z^{disp} = -1.184 * 10^{-6}$$

3.2.2. Contribución de la cadena Z^{hc}

La contribución residual de cadena dura para el factor de compresibilidad está dada por la ecuación (2.18), donde el término de distribución radial de la mezcla de esferas duras (g_{ij}^{hs}) exige evaluar un parámetro $\left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)$ el cual relaciona el diámetro del segmento dependiente de la temperatura de los componentes, tanto para la fase gas como para la fase líquida.

Se toma en cuenta la interacción de los pseudocomponentes de las dos fases, CO2/N2 – Saturados, CO2/N2 – Aromáticos/Resinas, CO2/N2 – Asfaltenos; las interacciones para los otros pseudocomponentes se toman reemplazando el componente CO2/N2 por C1 y ligeros por C1, como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Interacción entre componentes de las fases (líquida, gaseosa).

1	2	3
CO2/N2 – Saturados	C1 – Saturados	ligeros – Saturados
CO2/N2 - Aromáticos/Resinas	C1 - Aromáticos/Resinas	ligeros - Aromáticos/Resinas
CO2/N2 – Asfaltenos	C1 – Asfaltenos	ligeros – Asfaltenos

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 17:

Tabla 17. Términos $d_i \cdot d_j$, $d_i + d_j$.

Componente	D_i						
CO2/N2	3.1266						
C1	3.5765						
Ligeros	3.6681						
Saturados	3.9300						
Aromáticos/Resinas	3.9940						
Asfaltenos	4.3000						
($d_i \cdot d_j$)			($d_i + d_j$)				
1	2	3	1	2	3	$d_i \cdot d_j$	$d_i + d_j$
12.288	14.056	14.416	7.057	7.507	7.598	38.220	21.604
12.488	14.285	14.650	7.121	7.571	3.994	43.719	19.377
13.444	15.379	15.773	7.427	4.300	4.300	44.839	15.892

Posteriormente se evalúa la distribución radial de la mezcla de esferas duras (g_{ij}^{hs}) y el término $\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$, utilizando las ecuaciones (2.20) y (2.21) respectivamente; los resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Distribución radial de la mezcla de esferas duras.

$d_i \cdot d_j$	$d_i + d_j$	$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$	(g_{ij}^{hs})	$(g_{ij}^{hs})^{-1}$	$m_i - 1$	$\sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$
38.220	21.604	1E-08	1	0.999999975	0.2053	2.135E-11
43.719	19.377	1E-08	1	0.999999971	0	0
44.839	15.892	1E-08	1	0.999999967	1.077	2.977E-09
						2.998E-09

Como se trata de la fase gaseosa, el término $m_i - 1$ se evalúa con base a la tabla 19:

Tabla 19. Parámetros de la ecuación PC-SAFT para los pseudocomponentes de la fase gaseosa.

Componente	Mw	x_i mol	m_i	σ (Å°)
CO2/N2	29.34	0.0104	1.2053	3.31
C1	16.043	0.7133	1.000	3.70
Ligeros	47.960	0.2764	2.077	3.74

Fuente: Doris Lucia González Rodríguez³⁸.

Con el valor obtenido de Z^{hs} y el número de segmentos promedios en la mezcla \bar{m} , se obtiene finalmente la contribución de la cadena Z^{hc} :

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

$$Z^{hc} = (1.3043 * 4.00 * 10^{-8}) - 2.998 * 10^{-9}$$

$$\mathbf{Z^{hc} = 4.912 * 10^{-8}}$$

Finalmente el factor de compresibilidad del gas es obtenido mediante la ecuación 2.1:

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

$$Z_V = 1 + 4.912 * 10^{-8} + (-1.154 * 10^{-6})$$

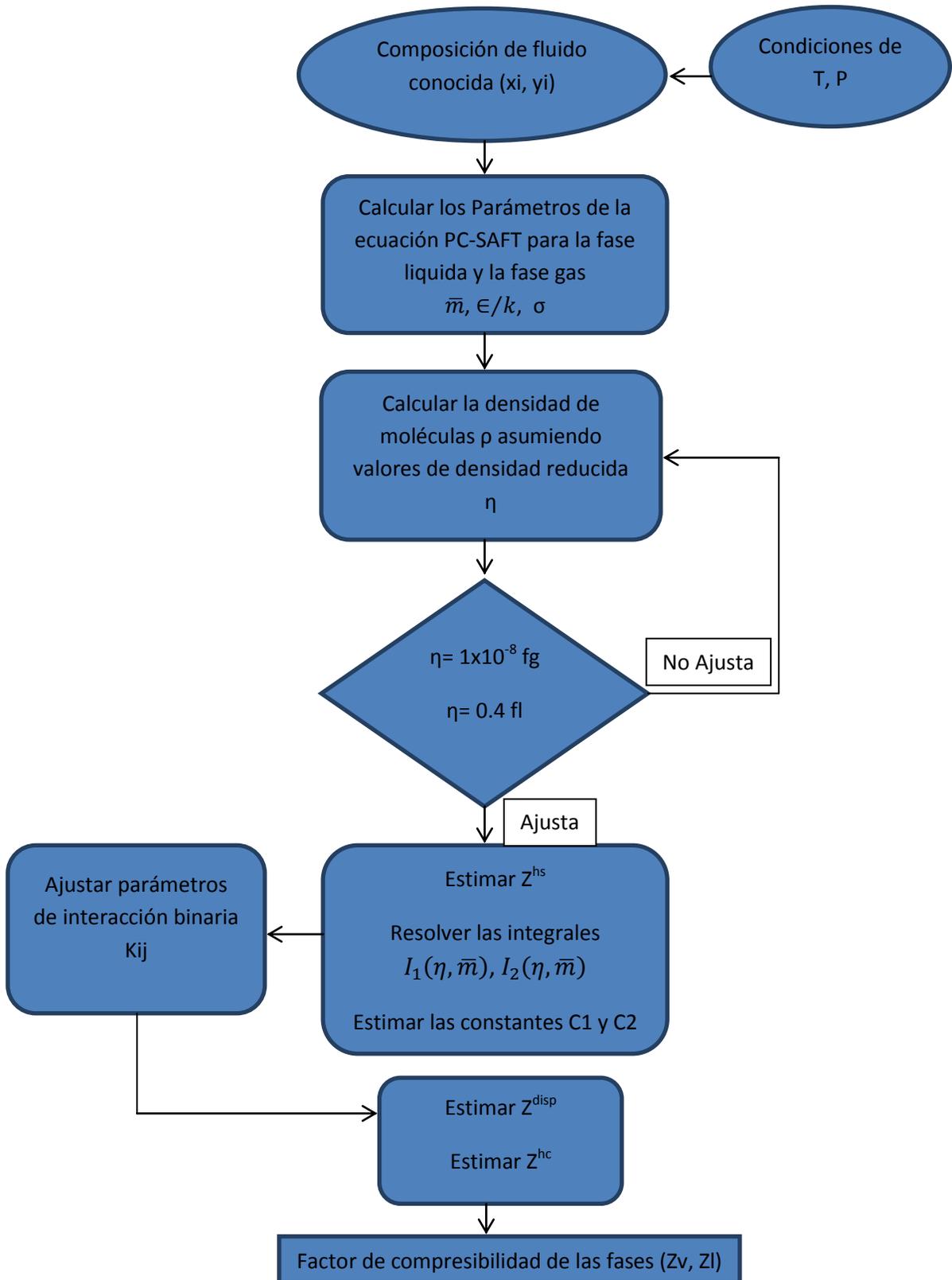
$$\mathbf{Z_V = 0.9999989}$$

Para la fase líquida el procedimiento es similar a lo hecho con la fase gaseosa; el valor obtenido para el factor de compresibilidad es:

$$Z_L = 1 + 4.585563 + (-4.612533)$$

$$\mathbf{Z_L = 0.97303}$$

Figura 1. Algoritmo para el cálculo del factor de compresibilidad Z con la EOS PC-SAFT



3.3 EVALUACION DE LA FUGACIDAD

Los coeficientes de fugacidad φ_k de las fases están relacionados con el potencial químico residual de acuerdo con la ecuación 2.27; lo primero que se debe calcular son las abreviaciones con respecto a la fracción molar, utilizando los parámetros de la PC-SAFT según la ecuación 2.4. Se debe tener en cuenta que $m_k = \bar{m}$ y $d_k^n = d_i^n$. En las tablas 20 y 21 se muestran los valores obtenidos del parámetro $\xi_{n,xk}$ en la fase líquida y en la fases gaseosa respectivamente.

						$\xi_{n,xk} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n$			
Tabla 20. Parámetros $\xi_{n,xk}$ de la fase líquida									
Pseudocomponente	d_k	d_k^0	d_k^1	d_k^2	d_k^3	$\xi_{0,xk}$	$\xi_{1,xk}$	$\xi_{2,xk}$	$\xi_{3,xk}$
Saturados	3.873	1.0	3.873	14.998	58.085	0.0034	0.0131	0.0508	0.1967
Aromáticos/Resinas	3.950	1.0	3.950	15.603	61.631	0.0034	0.0133	0.0526	0.2078
Asfaltenos	4.282	1.0	4.282	18.332	78.489	0.0150	0.0641	0.2746	1.1756
						0.0217	0.0906	0.3780	1.5801

						$\xi_{n,xk} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n$			
Tabla 21. Parámetros $\xi_{n,xk}$ de la fase gaseosa									
Pseudocomponente	d_k	d_k^0	d_k^1	d_k^2	d_k^3	$\xi_{0,xk}$	$\xi_{1,xk}$	$\xi_{2,xk}$	$\xi_{3,xk}$
CO2/N2	3.127	1.0	3.127	9.776	30.566	1.96E-10	6.14E-10	1.92E-09	6.00E-09
C1	3.577	1.0	3.577	12.792	45.749	1.63E-10	5.83E-10	2.08E-09	7.45E-09
LIGEROS	3.668	1.0	3.668	13.455	49.355	3.38E-10	1.24E-09	4.55E-09	1.67E-08
						6.98E-10	2.44 E-09	8.56 E-09	3.02 E-08

Es necesario calcular los parámetros adimensionales (\tilde{a}^{res} , \tilde{a}^{hc} , \tilde{a}^{disp}) de la EOS PC-SAFT descritos en el capítulo 1, los cuales utilizan los valores ya calculados en el sección 3.2. Los parámetros adimensionales obtenidos se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Términos de energía libre de Helmholtz adimensional para las fases líquida y gas

	fases líquida	fase gaseosa
\tilde{a}^{hs}	1.28E+00	4.00E-08
\tilde{a}^{hc}	-7.55E+00	1.47E-08
\tilde{a}^{disp}	-3.26E+00	-1.18E-06
\tilde{a}^{res}	-1.08E+01	-1.16E-06

La contribución del fluido a la cadena dura se halla mediante la ecuación (2.31), donde el término $\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ citado en la ecuación (2.32) es calculado con la información mostrada en las tablas 20, 21 y 22, dando como resultado:

Fase líquida:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = 15.137$$

Fase gaseosa:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = 1.53 * 10^{-07}$$

El término $\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ se halla de forma similar a la distribución radial de la mezcla de esferas duras (g_{ij}^{hs}) utilizando la ecuación (2.33); los resultados se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Término $\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ para la fase líquida.

di * dj	di + dj	$\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$	(g_{ij}^{hs})	$(g_{ij}^{hs})^{-1}$	mi-1	$\sum_i x_i(m_i - 1)(g_{ij}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$
38.610	21.700	9.102	1.870	0.536	5.558	19.106
44.134	19.445	11.190	2.044	0.490	5.528	8.007
45.164	15.919	13.776	2.254	0.445	28.00	5.318
						32.431

Tabla 24. Término $\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$ para la fase gaseosa.

di * dj	di + dj	$\left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$	(g_{ij}^{hs})	$(g_{ij}^{hs})^{-1}$	mi-1	$\sum_i x_i(m_i - 1)(g_{ij}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$
38.610	21.700	7.58E-08	1	0.999999975	0.2053	1.62E-10
44.134	19.445	8.84E-08	1	0.999999971	0	0
45.164	15.919	1.03E-07	1	0.999999967	1.077	3.07E-08
						3.08E-08

La solución de la ecuación 2.31 es:

Fase líquida:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = (7.246 * 1.28) + (7.246 * 15.031) - 32.192$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = \mathbf{86.53}$$

Fase gaseosa:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = (1.3043 * 4.0E - 8) + (1.3043 * 1.52E - 7) - 3.06E - 8$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = \mathbf{2.205E - 07}$$

La contribución de la dispersión dada por la ecuación 2.34 sigue el procedimiento hecho anteriormente con la diferencia en que la regla de mezclas varía según las ec. 2.35, 2.36 cuyos valores son:

$$\overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)}_{xk} = 1490.65$$

$$\overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)}_{xk} = 137.71$$

De tal manera que la contribución de la dispersión para las dos fases es:

Fase líquida:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = 1189.9$$

Fase gaseosa:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = -2.725E - 06$$

Para dar solución a la ecuación de potencial químico se define la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} + \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} \quad (3.2)$$

De este modo:

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = 1276.44 \quad \text{fase líquida}$$

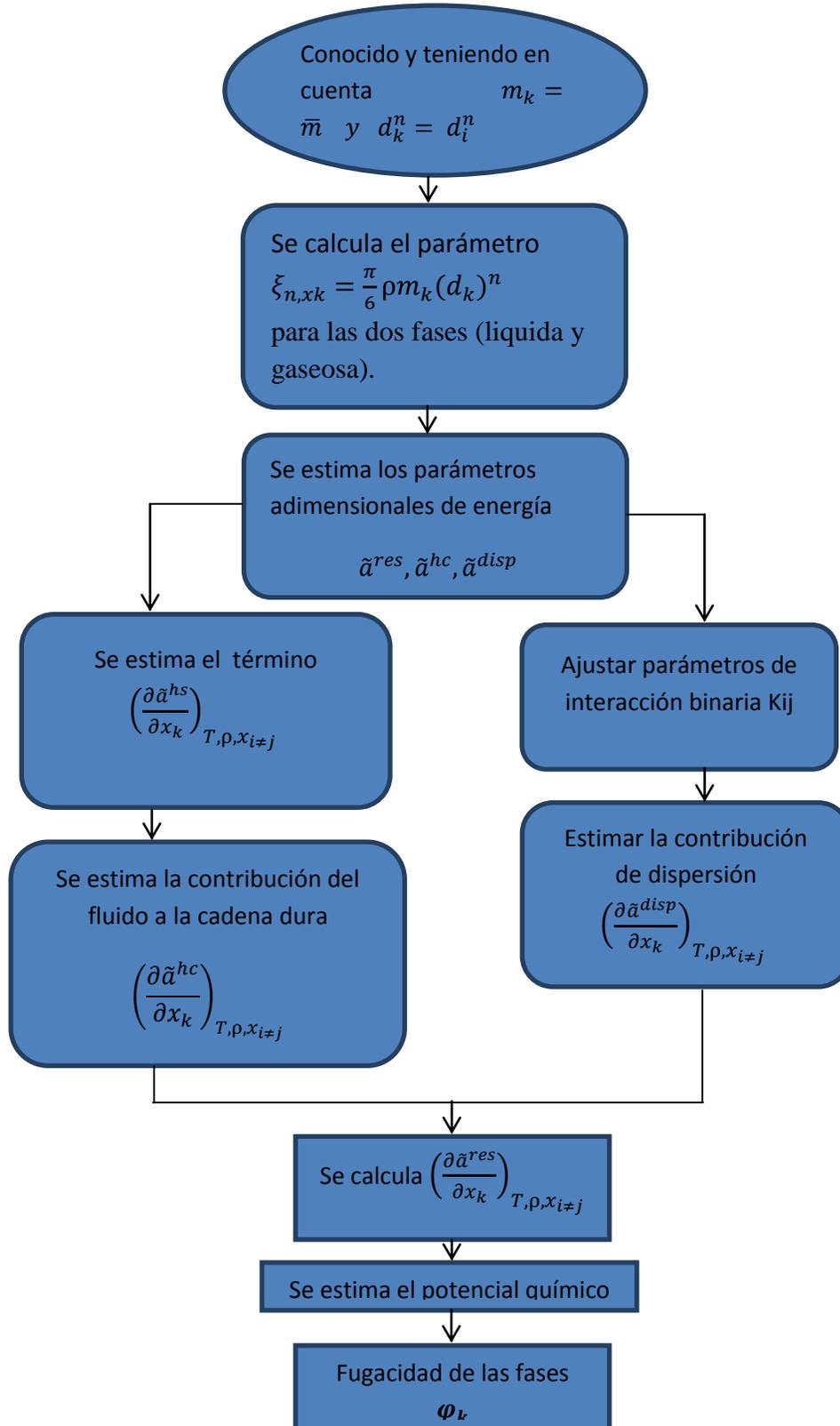
$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{res}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{i \neq j}} = -2.505 E - 06 \quad \text{fase gaseosa}$$

Finalmente se calculan la fugacidad φ_k de cada una de las fases, estas se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Fugacidad φ para las fases líquida y vapor.

Fase	φ_k
Líquida	0.00001789
Gaseosa	0.99999883

Figura 2. Algoritmo para el cálculo de la fugacidad con la EOS PC-SAFT.



4. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

El objetivo del proyecto era calcular el equilibrio líquido-vapor para un sistema de hidrocarburos mediante la utilización de la EOS PC-SAFT, y en el transcurso de la investigación se concluyó que los cálculos convencionales no se pueden realizar, si bien se evaluó la fugacidad de las fases, no se encontró una relación directa entre los pseudocomponentes de la fase líquida y la fase gaseosa que permitiera caracterizar alguna propiedad de la mezcla.

Por otra parte al analizar la literatura se encontraron correlaciones sencillas las cuales mediante datos obtenidos con el modelo PC-SAFT, permitieron el cálculo de la presión onset de precipitación de asfaltenos al igual que la densidad de líquido a las condiciones dadas. Los resultados se evaluaron con datos experimentales obtenidos de la literatura.

Para calcular la presión de acuerdo con la EOS PC-SAFT se utilizó la expresión 4.1.

$$P = ZkRT\rho \left(10^{10} \frac{A}{m}\right)^3 \quad (4.1)$$

Donde:

P = Presión onset (Pa)

Z = Factor de compresibilidad

k = Constante de Boltzman (JK^{-1})

R = Constante universal de gases ($8.3145 \frac{\text{Pa} * \text{m}^3}{\text{K} * \text{n}}$)

ρ = Densidad molecular.

Para el cálculo de la densidad molar se utilizó la expresión 4.2.

$$\hat{\rho} = \frac{\rho}{N_{AV}} \left(10^{10} \frac{m}{m}\right)^3 \left(10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{mol}}\right) \quad (4.2)$$

Donde:

$\hat{\rho}$ = Densidad molar (kmol/m^3)

N_{AV} = Número de Avogadro ($6.022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Se calculó la presión onset y la densidad molar utilizando los datos obtenidos del factor de compresibilidad, además se variaron los parámetros de interacción binaria k_{ij} para ajustar los datos obtenidos con el modelo de la EOS PC-SAFT con los datos experimentales de la literatura. La temperatura es independiente de los parámetros de interacción binaria k_{ij} usados en los cálculos de la EOS PC-SAFT; dichos valores de k_{ij} son reportados en la tabla 14.

A continuación se muestra un análisis de sensibilidad donde se seleccionaron tres casos, en cada uno de ellos se hace una variación de los parámetros de interacción binaria k_{ij} para el análisis:

Caso 1. Todos los k_{ij} entre asfaltenos-otro pseudocomponente (CO₂/N₂, C1, ligeros) se hacen igual a cero.

Caso 2. Todos los k_{ij} de asfaltenos-otro pseudocomponente (CO₂/N₂, C1, ligeros) se hacen iguales a los valores de aromáticos+ resinas, ya que los dos son de naturaleza aromática.

Caso 3. Como en el caso 2, pero con el objeto de ajustar los k_{ij} s para encontrar el punto de precipitación experimental de los asfaltenos a una presión alta.

Caso 1: Para este caso, PC -SAFT calcula los valores para el fluido de referencia; los resultados se muestran en la tabla 26.

Tabla 26. Presión onset y densidad del fluido de referencia. $K_{\text{asfaltenos-otro}} = 0.0$.

	Experimental	Literatura ³⁹	Calculado
P onset (psia)	9900	7061	7061.8
Densidad @ 188.6 °F & 14.5 psia (g/cm³)	0.718	0.7361	0.7314

Caso 2: Para este caso, PC-SAFT calcula los valores para el fluido de referencia; los resultados se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Presión onset y densidad del fluido de referencia. $K_{\text{asfaltenos-otro}} = \text{valores de A+R}$.

	Experimental	Literatura ⁴⁰	Calculado
P onset (psia)	9900	15244	7471.01
Densidad @ 188.6 °F & 14.5 psia (g/cm³)	0.718	0.7361	0.7314

En los casos 1 y 2 se muestra la sensibilidad del sistema a los valores de interacción binaria k_{ij} de los asfaltenos con otro pseudocomponente. Al hacer los valores $k_{\text{asfaltenos-otro}} = 0$, la presión onset obtenido con los cálculos de la EOS -PC SAFT es comparada con la presión

onset experimental con un error del 28.68 %. Al igualar los Kij a los valores de los aromáticos-resinas la literatura muestra una mayor sensibilidad de la presión onset a la variación de los parámetros de interacción binaria, con un valor reportado de 15244 psia; que corresponde a una diferencia de 53.98% con respecto al valor experimental. En este trabajo hay una diferencia de 24.5% con respecto al valor experimental. Para el cálculo de la presión onset se ajustó la densidad reducida η hasta un valor de 0,21536. La literatura muestra que el valor de η no puede estar por encima de 0.7405.

En ambos casos la densidad de las moléculas al igual que la densidad molar, no se afecta a las condiciones de presión alta, al variar los valores kij. Para el cálculo de la densidad molar, la densidad reducida η también se ajustó a un valor de 0,436 lo cual es válido teniendo en cuenta que valores de $\eta > 0.7405$ son más grandes que los segmentos y no tiene significado físico.

Caso 3: Para ajustar al valor de presión onset reportado, el kij entre los asfaltenos y los pseudocomponentes CO₂/N₂, C1 y ligeros son ajustados a valores de 0.74, 0.56 y 0.47 respectivamente. Los otros parámetros kij se dejan fijos. Los resultados se muestran en la tabla 28.

Tabla 28. Presión onset y densidad del fluido de referencia. K asfaltenos – otro = valores ajustados (0.74, 0.56, 0.47).

	Experimental	Literatura⁴¹	Calculado
P onset (psia)	9900	9949	9949.3
Densidad @ 188.6 °F & 14.5 psia (g/cc)	0.718	0.7361	0.7314

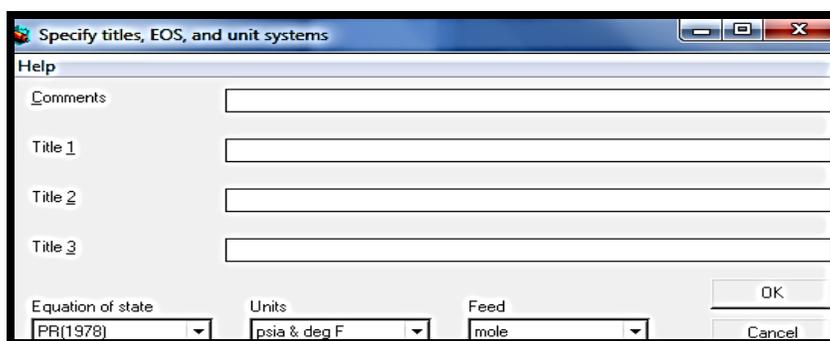
Los resultados muestran un buen ajuste de los valores obtenidos con la EOS PC-SAFT con el valor experimental reportado por la literatura.

Al iniciar el proyecto no se tenía entre los objetivos obtener resultados de la presión onset y de la densidad líquida pues el interés estaba enfocado al cálculo del equilibrio líquido-vapor; notamos que los cálculos convencionales no se pueden realizar pero a su vez la EOS PC-SAFT permite encontrar dichas propiedades de manera muy sencilla. Finalmente nos dimos cuenta de que el modelo encontrado en el desarrollo de la EOS PC-SAFT arrojó buenos resultados, los cuales fueron validados de acuerdo a datos de literatura.

4.1 VALIDACIÓN DE LA PRESIÓN ONSET CON EL SOFTWARE CMG (COMPUTER MODELLING GROUP)

Luego de obtener los valores de la presión onset llevando a cabo el respectivo procedimiento con la EOS PC-SAFT mostrado en la sección 4, se validaron estos resultados utilizando el software CMG⁴² (Computer Modelling Group); este simulador está disponible con su respectiva licencia en la sala CPIP de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Surcolombiana. A continuación se muestra el procedimiento utilizado para el cálculo de la presión onset de los asfaltenos:

1. Se definió la ecuación de estado Peng Robinson (1978) debido a que el software CMG no maneja la EOS PC-SAFT, la alimentación de entrada en moles y las unidades de presión y temperatura en psia y Fahrenheit respectivamente.



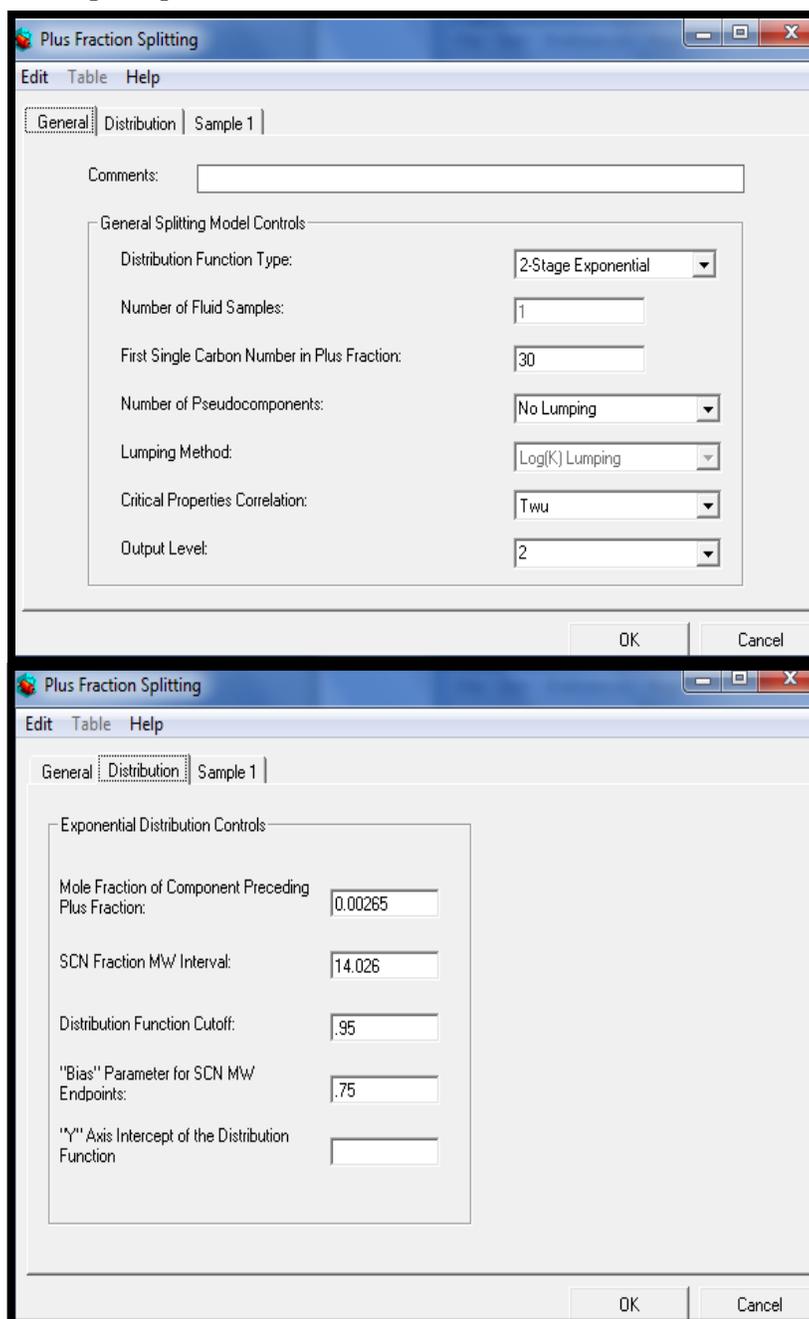
2. Se insertaron los componentes mostrados en la tabla 2. Estos se tomaron de la biblioteca del software CMG; aquellos componentes que no se encontraban archivados en la biblioteca del software CMG como el metilciclopentano, fueron creados a partir de su gravedad específica y peso molecular.

The screenshot shows a dialog box titled "Component definition" with a menu bar (Options, SetSelection, VolumeShift, AqueousSolubility, Edit, Help). It has tabs for "Component", "Int. Coef.", "Viscosity", and "Aqueous phase". There is a "Comments" text area and a checkbox for "Use temperature-dependent volume shifts". Below is a table with 14 rows of component data.

No.	Component	HC	Pc(atm)	Tc(K)	Acentric fact.	Mol. weight
1	CO2	3	72.8	304.2	.225	44
2	N2	0	33.5	126.2	.04	28.0
3	C1	1	45.4	190.6	.008	16.0
4	C2	1	48.2	305.4	.098	30
5	C3	1	41.9	369.8	.152	44.1
6	IC4	1	36	408.1	.176	58.1
7	NC4	1	37.5	425.2	.193	58.1
8	IC5	1	33.4	460.4	.227	72.1
9	NC5	1	33.3	469.6	.251	72.1
10	FC6	1	32.46	507.5	.27504	
11	MCYC-C5	1	36.137	534.819	.22285	84
12	C6H6	1	48.3	562.1	.212	78.1
13	CC6	1	40.2	553.4	.213	84.1
14	FC7	1	30.97	543.2	.308301	

At the bottom of the dialog box, there are "Table Import Wizard", "OK", and "Cancel" buttons.

3. Se introdujo la composición molar del fluido monofásico⁴³, hasta el componente C29; esta composición molar no sumaba el 100% debido a que hacía falta el porcentaje molar de la fracción plus C30+, la cual se insertó más adelante por medio del procedimiento planteado en el numeral 4.
4. Se hizo la separación de la fracción plus para insertar el pseudocomponente C30+, teniendo en cuenta la fracción molar del componente que lo precedía es decir el C29, además el peso molecular y gravedad específica del C30+. Luego se cargó en la composición para que sumara el 100% (% molar).



5. Se crearon los pseudocomponentes C30A+ y C30B+. Se dividió el pseudocomponente C30+ para hacer los dos pseudocomponentes A y B respectivamente. El pseudocomponente C30B+ es la fracción de asfaltenos presentes en la muestra del fluido de yacimiento según el manual de ayuda del software CMG.

No.	Component	HC	Pc(atm)	Tc(K)	Acentric fact.	Mol. weight
31	FC20	1	14.36	782.9	.816053	
32	FC21	1	13.83	793.3	.85772	
33	FC22	1	13.26	804.4	.878848	
34	FC23	1	12.83	814	.916139	
35	FC24	1	12.38	823.2	.940079	
36	FC25	1	11.84	832.7	.965388	
37	FC26	1	11.48	841.2	.993111	
38	FC27	1	11.13	849.6	1.016999	
39	FC28	1	10.76	857.7	1.041592	
40	FC29	1	10.49	864.3	1.063105	
41	OXYLEN	1	37.581	628.072	.276784	106
42	C30A+	1	7.2493913	944.42096	1.2639087	
43	C30B+	0	7.2493913	944.42096	1.2639087	

6. A continuación se normalizó la composición para que sumara el 100%, debido a que se aumentó un componente (C30B+); para realizar este procedimiento se utilizó la relación 4.3 obtenida del manual de ayuda del software CMG⁴⁴ :

$$x_{Asph} * M_{WAsph} = w_{Asph} * M_{WOil} \quad (4.3)$$

De donde se despejó la fracción x_{Asph} , esta será la fracción molar del pseudocomponente C30B+ así:

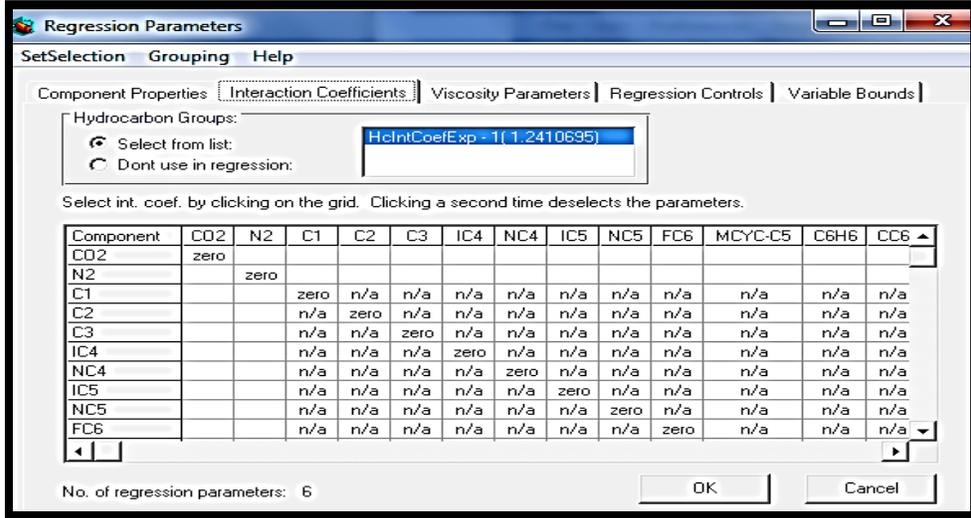
$$x_{Asph} * 580 = 0.062 * 234.65$$

$$x_{Asph} = 0.0250832759 = x_{C30B+}$$

Este valor x_{Asph} se le restó a la fracción molar inicial del pseudocomponente C30+ para obtener la fracción molar del pseudocomponente C30A+:

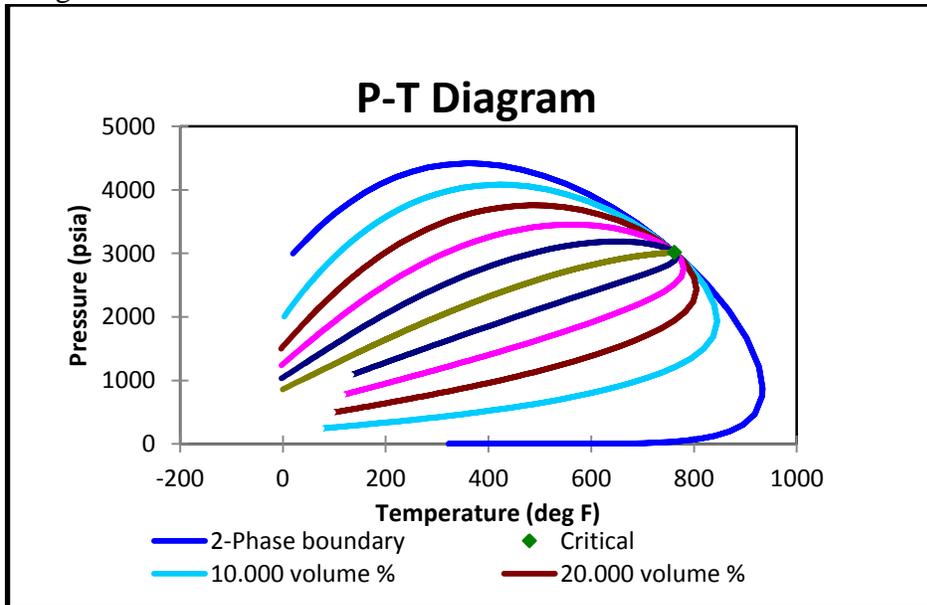
$$x_{C30A+} = 0.02637 - 0.0250832759 = 1.2867231 * 10^{-3}$$

7. Se ajustó la presión de saturación con los coeficientes de interacción binaria dados en el programa CMG; estos coeficientes se utilizaron como parámetros de regresión. El software recomienda utilizar un valor de 0.2 en los parámetros interacción binaria para los posibles componentes precipitantes, como es el caso del CO₂. Estos valores ayudaron a obtener mejores ajustes en el modelamiento de la precipitación de los asfaltenos.



8. Se corrieron los datos de entrada del simulador y se graficó el diagrama P vs T (envolvente)

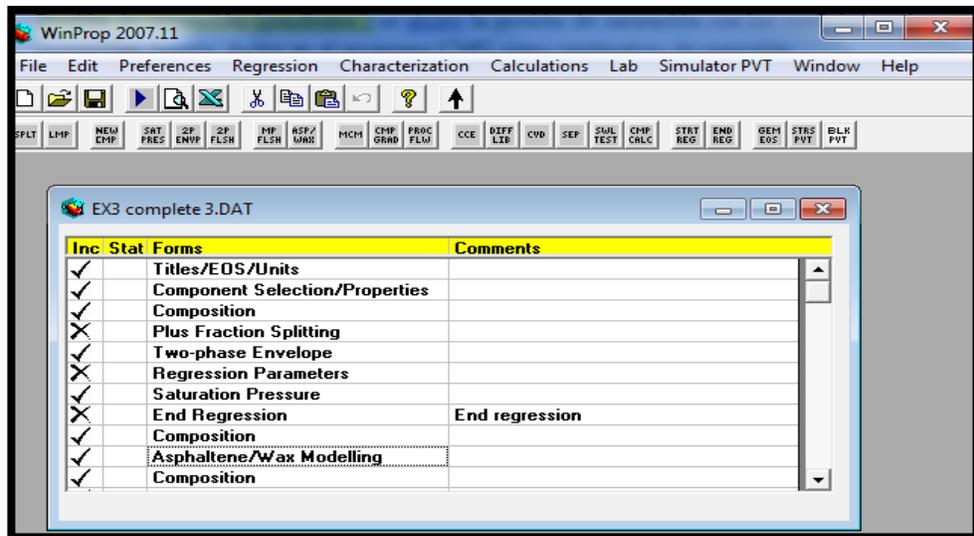
Figura 3. Diagrama P vs T. Envoltente de fases



9. Se tomaron en cuenta dos cálculos para el hallar el valor de la presión onset de precipitación de los asfaltenos; primero el cálculo de una fugacidad de referencia y segundo el cálculo de la presión basado en la fugacidad hallada previamente:

- **Cálculo de la fugacidad de referencia**

Se copió la composición de nuevo, para trabajar con ésta en el cálculo de la precipitación de asfaltenos. Posteriormente se insertó el cálculo de la precipitación de asfaltenos / wax modelling. En este caso que cálculo la fugacidad de referencia, se partió desde la presión de yacimiento que es 14.515 psia y se empezó a disminuir esta presión manteniendo la temperatura de yacimiento constante a 188°F.



- **Cálculo de la presión en base a la fugacidad**

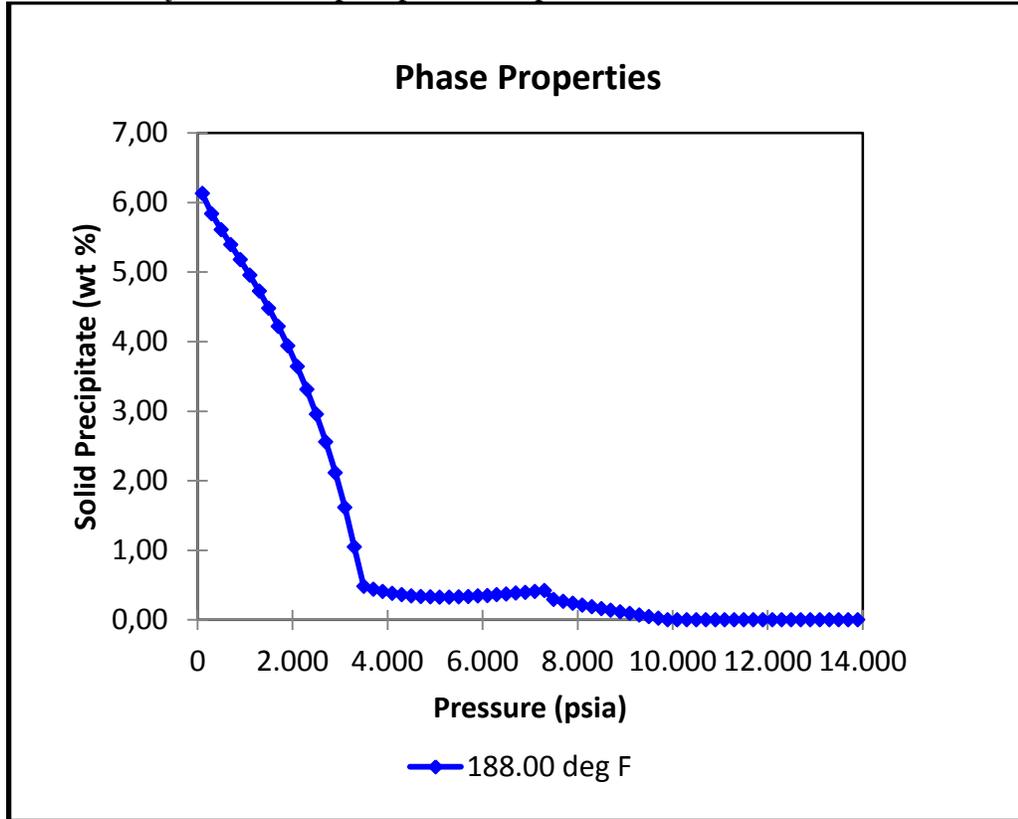
Se copió nuevamente la composición para modelar la precipitación de los asfaltenos en función de la presión, tomando en cuenta los valores obtenidos previamente de la fugacidad de referencia. Para este caso, se inició con una presión de 100 psia y se aumentó progresivamente manteniendo constante la temperatura de yacimiento que es 188°F.

10. Finalmente, después de realizar todos los cálculos anteriores, se obtuvo el reporte y la respectiva gráfica donde se muestra el porcentaje de solido precipitado vs presión, y se determinó una presión onset de precipitación de asfaltenos a 9900 psia.

Tabla 29. Reporte de presión onset obtenidos con software CMG.

Presión (psia)	Sólidos precipitados (wt %)	Presión (psia)	Sólidos precipitados (wt %)
100	6.128480	7500	0.290622
300	5.835250	7700	0.263240
500	5.607600	7900	0.236506
700	5.392630	8100	0.210584
900	5.177130	8300	0.185674
1100	4.955240	8500	0.161310
1300	4.723380	8700	0.137631
1500	4.478730	8900	0.114499
1700	4.218610	9100	0.091455
1900	3.940070	9300	0.068629
2100	3.639630	9500	0.046243
2300	3.312970	9700	0.023652
2500	2.954700	9900	0.001430
2700	2.558120	10100	0.000000
2900	2.115000	10300	0.000000
3100	1.615560	10500	0.000000
3300	1.048410	10700	0.000000
3500	0.479567	10900	0.000000
3700	0.438046	11100	0.000000
3900	0.404814	11300	0.000000
4100	0.378728	11500	0.000000
4300	0.358812	11700	0.000000
4500	0.344225	11900	0.000000
4700	0.334240	12100	0.000000
4900	0.328228	12300	0.000000
5100	0.325646	12500	0.000000
5300	0.326017	12700	0.000000
5500	0.328929	12900	0.000000
5700	0.334020	13100	0.000000
5900	0.340972	13300	0.000000
6100	0.349507	13500	0.000000
6300	0.359383	13700	0.000000
6500	0.370383	13900	0.000000
6700	0.382319	14100	0.000000
6900	0.395023	14300	0.000000
7100	0.408349	14500	0.000000
7300	0.422165		

Figura 4. Porcentaje de sólidos precipitados vs presión.



Después de la simulación con el software CMG se obtuvo un valor de la presión onset de precipitación igual al dato experimental de referencia y muy cercano a los valores obtenidos mediante el modelo planteado con la EOS PC-SAFT; durante este proceso de simulación se tuvieron en cuenta variaciones en los parámetros de interacción binaria recomendados por el software CMG.

Los resultados obtenidos en el modelamiento con la EOS PC –SAFT fueron muy buenos, al comparar el dato de la presión onset obtenido con el simulador con el dato obtenido en el modelo de la EOS PC-SAFT el porcentaje de error fue 0.49% .

CONCLUSIONES

- Durante la revisión de la literatura se observó la amplia investigación de las ecuaciones basadas en la teoría estadística de fluidos asociativos; en el caso de la EOS PC-SAFT es claro resaltar que tiene en cuenta las interacciones entre moléculas, como lo es la formación de cadenas y las fuerzas de dispersión.
- Para todos los cálculos incluidos en la EOS PC-SAFT, se tomó la caracterización de la fracción C_{n+} con base al método SARA; este es el recomendado para modelar el comportamiento de fases de un sistema de hidrocarburos con presencia de asfaltenos, ya que la caracterización del crudo se hace directamente a la fracción del petróleo correspondiente a éstos, de igual manera también se caracterizan las resinas y los aromáticos, los cuales influyen en la precipitación de los asfaltenos.
- Los resultados de la caracterización SARA deben ser confiables, porque de éstos depende el desarrollo de la EOS PC-SAFT y de igual manera el modelamiento de fases de hidrocarburos.
- Los parámetros de la ecuación PC-SAFT para los asfaltenos fueron tomados de la literatura y sus valores se encuentran entre los derivados del benceno y los aromáticos polinucleares, a un peso molecular de 1700g/mol.
- El parámetro de la densidad reducida η es ajustable para la fase líquida y la fase gaseosa, en este caso se modificó únicamente para la fase líquida y de acuerdo a lo propuesto por la EOS PC-SAFT, con un valor de $\eta = 0.23$ en los cálculos iniciales de factor de compresibilidad Z y la fugacidad de las fases.
- La presión onset presenta gran sensibilidad al parámetro de interacción binaria k_{ij} , al igual que el parámetro de densidad reducida η , este último se modificó hasta un valor de 0.21536 para obtener datos ajustables a los experimentales.
- Mediante la utilización del software CMG, a pesar de que éste simulador trabaja con EOS cúbicas se pudieron revalidar los datos obtenidos con el modelo planteado con la EOS PC-SAFT en el proyecto.

- Los resultados obtenidos mediante la simulación en CMG son satisfactorios al compararlos con los datos experimentales y de literatura, además también se ajustan a los datos obtenidos con el modelo de la EOS PC-SAFT.
- El modelo presentado inicialmente estaba dirigido solamente a calcular el equilibrio líquido-vapor para un sistema de hidrocarburos mediante la utilización de la EOS PC-SAFT; con base en el análisis de la literatura se pudo determinar la presión onset de los asfaltenos, haciendo los cálculos mucho más sencillos, que con el modelo de las ecuaciones de estados cubicas. Encontramos que más que eso, la ecuación nos provee un modelo fuerte en cuanto al cálculo de la presión de precipitación de los asfaltenos.
- Si no se cuenta con un valor experimental de la presión onset para compararlo con el valor obtenido con el modelo de la EOS PC-SAFT, sería conveniente escoger los parámetros de interacción binaria $k_{\text{asfaltenos-otros}} = k_{\text{aromáticos} + \text{resinas}}$, ya que estos nos arrojan resultados con un menor porcentaje de error que los $k_{\text{asfaltenos-otros}} = 0$.
- Si se maneja una metodología sistematizada y ordenada para PC-SAFT no se hace tan complejo el cálculo de los parámetros de la ecuación, así mismo el desarrollo de la misma se hace sencillo.

RECOMENDACIONES

Se recomienda el desarrollo de la EOS PC-SAFT en el marco de un modelo termodinámico donde se establezca un equilibrio líquido-líquido, a su vez sería recomendable después de los cálculos realizados con la EOS PC-SAFT llegar hasta un modelo de precipitación y depositación de asfaltenos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FLORY, P.J. J. Amer. Chem. Soc. Vol. 87. 1965. 1833 p. citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
2. PRIGOGINE. I. North-Holland, Amsterdam 1957 citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
3. BERET, S y PRAUSNITZ, J.M. AIChE. Vol 26. 1975. 1123 p. citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
4. KIM, C.H. et al. AIChE. Vol 32. 1986. 1726 p. citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
5. WERTHEIN. M.S. "Thermodynamic perturbation theory of polymerization". J. Chem. Phys. Vol 87. 1987. 7323 p.
6. CHAPMAN, W., JACKSON, G., & GUBBINS, K.E. "Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites". Mol. phys. Vol 65. 1988. 1057 p.
7. KIM, C.H et al. AIChE. Vol 32. 1986. 1726 p. citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
8. IKONOMOU, G.D. y DONOHUE, M.D. AIChE J. Vol 32. 1986. 1716 p. citado en WEI, Y.S y SADUS, R.J. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria". AIChE journal. Vol. 46. No 1. 2000. 169 p.
9. CHAPMAN, W.G. et al. "SAFT equation-of-state solution model for associating fluids, fluid phase equilibria". Vol 52. 1989. 31-38 p.
10. HUANG, S.H y RADOSZ, M. "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules". Ind. Eng. Chem. Res. Vol 29. 1990. 2284-2294 p.

11. ABBOTT, M., VAN NESS, H., 1982. Termodinámica, Teoría y 255 problemas resueltos. McGraw-Hill. New York, USA.
12. GROSS, J y SADOWSKI, G. "Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbed theory for chain molecules". Ind. Eng. Chem. Res. Vol 40. 2001. 1244-1260 p.
13. CHAPMAN, W., JACKSON, G., & GUBBINS, K.E. Phase equilibria of associating fluids of spherical and chain molecules. International Journal of Thermophysics. 9 (1988) 769-779.
14. GUERRIERI, Yuri. "Modelagem Simulação do equilíbrio de fases em plantas de polietileno utilizando a equação de estado PC-SAFT". Universidade estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química. 2007. 100 p.
15. VARGAS, Francisco et al. " Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State". Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, Texas and Data Quality Group, Schlumberger, Houston, Texas, 2008. Energy and Fuels 2009.
16. TING, David et al. "Application of the PC-SAFT equation of the state to asphaltene phase behavior". Rice University, Currently with Shell Global Solutions (US) Inc. Westhollow Technology Center, Houston, TX 77082. Department of Chemical Engineering, Rice University, Houston, TX 7700. 1 p.
17. GONZÁLEZ, Doris Lucía y JAMALUDDIN. "A holistic approach to production assurance". SPE 103900. 2006.
18. PEDERSEN, Karen; CALSEP, Casper & Sorensen; Calsep inc. "PC-SAFT equation of state applied to petroleum reservoir fluids". SPE 110483. 2007.
19. ALFRADIQUE, Marcelo F., CASTIER, Marcelo. "Critical points of hydrocarbon mixtures with Peng-Robinson, SAFT, and PC-SAFT equations of state". Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil. 2007. 78-101 P

20. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008.
21. VARGAS, Francisco et al. " Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State". Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, Texas and Data Quality Group, Schlumberger, Houston, Texas, 2008. Energy and Fuels 2009.
22. OZTURK, Mesude. "Modeling Vapor-Liquid-Solid Phase Behavior in Natural Gas Systems". Msc thesis. Rice university. Houston, USA. 2010.
23. SENOL, Ilke. " Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions". World Academy of Science, Engineering and Technology. 2011. 1395- 1403 p.
24. VARGAS, Francisco et al. " Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems Using the Perturbed Chain Form of the Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State". Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, Texas and Data Quality Group, Schlumberger, Houston, Texas, 2008. Energy and Fuels 2009.
25. TING, David et al. "Application of the PC-SAFT equation of the state to asphaltene phase behavior". Rice University, Currently with Shell Global Solutions (US) Inc. Westhollow Technology Center, Houston, TX 77082. Department of Chemical Engineering, Rice University, Houston, TX 7700. 5-7 p.
26. MORENO, Yovanny; LÓPEZ, Juan de Jesús. "Caracterización de la fracción pesada C7+ con la ecuación de estado PC – SAFT". Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos. Universidad Surcolombiana. Neiva, Huila, 2011. 41 p.
27. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 55 p.

28. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 89 p.
29. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 91 p.
30. TING, David et al. "Application of the PC-SAFT equation of the state to asphaltene phase behavior". Rice University, Currently with Shell Global Solutions (US) Inc. Westhollow Technology Center, Houston, TX 77082. Department of Chemical Engineering, Rice University, Houston, TX 7700. 5-7 p.
31. TING, D.L. "Thermodynamic stability and phase behavior of asphaltenes in oil and of other highly asymmetric mixtures". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2003.
32. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008.
33. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 74 p.
34. MORENO, Yovanny; LÓPEZ, Juan de Jesús. "Caracterización de la fracción pesada C7+ con la ecuación de estado PC – SAFT". Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos. Universidad Surcolombiana. Neiva, Huila, 2011. 45 p.
35. MORENO, Yovanny; LÓPEZ, Juan de Jesús. "Caracterización de la fracción pesada C7+ con la ecuación de estado PC – SAFT". Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos. Universidad Surcolombiana. Neiva, Huila, 2011. 51 p.
36. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 59 p.

37. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 75 p.
38. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 110 p.
39. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 96 p.
40. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 96 p.
41. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 96 p.
42. CMG Technologies Launcher version 2009.1. Computer Modelling Group Ltda. Alberta, CA. 2009.
43. GONZÁLEZ, Doris Lucía. "Modeling of asphaltene precipitation and deposition tendency using the PC-SAFT equation of state". Ph.D thesis. Rice university. Houston, USA. 2008. 55 p.
44. WinProp software user`s guide. Computer Modelling Group Ltda. Alberta, CA. 2009.