



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 2

Neiva, 31 de marzo de 2022

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

_____ Jairo Alberto Dussán Horta _____, con C.C. No. 1080297467 _____,
_____, con C.C. No. _____,
_____, con C.C. No. _____,
_____, con C.C. No. _____,

Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado o _____

titulado DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA DETERMINAR EL UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS UTILIZANDO LOS ANALISIS COMPOSICIONAL Y SARA DE UN CRUDO presentado y aprobado en el año 2022 como requisito para optar al título de

_____ Ingeniero de Petróleos _____;

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

Vigilada Mineducación



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

2 de 2

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Jairo Alberto Dussán H.

Firma: _____

Firma: _____

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: _____

Firma: _____



TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA DETERMINAR EL UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS UTILIZANDO LOS ANALISIS COMPOSICIONAL Y SARA DE UN CRUDO

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Dussán Horta	Jairo Alberto

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Sepúlveda Gaona	Jairo Antonio

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Petróleos

CIUDAD: Neiva

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2022

NÚMERO DE PÁGINAS: 102

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Vigilada Mineducación



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos ___ Ilustraciones en general ___ Grabados ___
Láminas ___ Litografías ___ Mapas ___ Música impresa ___ Planos ___ Retratos ___ Sin ilustraciones ___ Tablas
o Cuadros

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: Ninguno

MATERIAL ANEXO: Ninguno.

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

- | <u>Español</u> | <u>Inglés</u> |
|---|----------------------------------|
| 1. <u>Asfalteno</u> | <u>Asphaltene</u> |
| 2. <u>Presión umbral de precipitación de asfaltenos</u> | <u>Asphaltene Onset Pressure</u> |
| 3. <u>Método de Hirschberg</u> | <u>Hirschberg method</u> |
| 4. <u>Soluciones poliméricas</u> | <u>Polymer solutions</u> |
| 5. <u>Estabilidad de asfaltenos</u> | <u>Stability of asphaltenes</u> |

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

En este trabajo de grado se presenta una nueva metodología para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos a condiciones de yacimiento, sin necesidad de contar con datos determinados experimentalmente de esta presión como parámetro de ajuste para obtener una predicción adecuada. Se hace uso del modelo termodinámico planteado por Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) para modelar este comportamiento, teniendo en cuenta los cambios de presión, temperatura y composición que pueden presentarse en el yacimiento. Los parámetros de la ecuación propuesta en este modelo termodinámico no son hallados mediante ecuación de estado, tal y ha sido propuesto por otros investigadores, o Hirschberg et al., sino que se emplea un conjunto de correlaciones que cumplieron con el propósito de modelar de forma precisa el comportamiento del parámetro de solubilidad y del volumen molar, tanto del aceite como de los asfaltenos. Las correlaciones usadas para determinar los parámetros del aceite se basan en la densidad del aceite vivo, ya que se encontró que esta propiedad modela de una buena manera el comportamiento que se tiene en el yacimiento.

Para hacer uso de esta metodología es necesario contar con cierta información experimental del aceite, la cual incluye: condiciones de análisis (presión y temperatura del yacimiento), presión de saturación del aceite a las condiciones de análisis, análisis composicional del aceite (incluyendo la masa molar y la gravedad específica de la fracción plus) y porcentaje en peso de los asfaltenos en el aceite (dato proveniente del análisis SARA). Esta metodología fue validada con información de muestras de aceite de las que se contaba con datos



experimentales relacionados con el umbral de precipitación de asfaltenos y se encontró que se pueden llegar a obtener predicciones bastantes acertadas.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

In this degree work, a new methodology is presented to determine the threshold pressure of asphaltene precipitation at reservoir conditions, without the need for experimentally determined data of this pressure as an adjustment parameter to obtain an adequate prediction. Use is made of the thermodynamic model proposed by Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) to model this behavior, taking into account the changes in pressure, temperature and composition that may occur in the reservoir. The parameters of the proposed equation in this thermodynamic model are not found through an equation of state, as has been proposed by other researchers, or Hirschberg et al., but a set of correlations is used that fulfilled the purpose of modeling correctly. specifies the behavior of the solubility parameter and the molar volume, both of the oil and of the asphaltenes. The correlations used to determine the parameters of the oil are based on the density of live oil, since it was found that this property models the behavior of the reservoir in a good way.

To make use of this methodology, it is necessary to have certain experimental information on the oil, which includes: analysis conditions (reservoir pressure and temperature), oil saturation pressure at the analysis conditions, oil compositional analysis (including mass molar and specific gravity of the plus fraction) and percentage by weight of asphaltenes in the oil (data from SARA analysis). This methodology was validated with information from oil samples for which experimental data related to the asphaltene precipitation threshold was available, and it was found that quite accurate predictions can be obtained.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Jurado: CARLOS FRANCISCO VALDÉS RENTERIA

Firma:

Nombre Jurado: GUIBER OLAYA MARÍN

Firma:

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA DETERMINAR EL UMBRAL DE
PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS UTILIZANDO LOS ANALISIS
COMPOSICIONAL Y SARA DE UN CRUDO**

Presentado por:

JAIRO ALBERTO DUSSÁN HORTA

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**Neiva-Huila
2022**

**DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA DETERMINAR EL UMBRAL DE
PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS UTILIZANDO LOS ANALISIS COMPOSICIONAL Y
SARA DE UN CRUDO**

Director de tesis:

JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA

Estudiante:

JAIRO ALBERTO DUSSÁN HORTA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**Neiva-Huila
2022**

Nota de aceptación

Director del proyecto

Firma del jurado

Firma del jurado

A José Luis, mi padre, el amigo incondicional que me enseñó a luchar por mis sueños y quien me ayudó a forjarme como persona de bien. Aunque ya no está con nosotros, su amor y sabiduría seguirá acompañándome el resto de mi vida.

A Ana, mi madre, por tanto amor, por tantas enseñanzas, por su incansable labor al educar a mis hermanos y a mí y por tener la fuerza de seguir saliendo adelante en los momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia por sus consejos, por la motivación y el apoyo incondicional, que me permitió avanzar en mi formación y culminar este proyecto.

También quiero agradecer a mis amigos y compañeros, quienes de una u otra forma estuvieron presentes y siempre dispuestos a prestarme su ayuda.

A la Universidad Surcolombiana por ser el alma mater que me dio todas las bases para poder realizar este proyecto de grado.

De igual manera quiero agradecer a los profesores y profesoras de la Universidad Surcolombiana, quienes con sus conocimientos y consejos hicieron que pudiera crecer día a día como profesional, gracias a cada uno de ustedes por su paciencia y dedicación. En especial, quiero mencionar a Jairo Antonio Sepúlveda Gaona, ingeniero de petróleos MSc, por su acompañamiento, disposición, guía y ayuda como director de tesis.

Asimismo, agradezco a Carlos Francisco Valdés Rentería, ingeniero químico PhD, y Guiber Olaya Marín, ingeniero de petróleos PhD, por sus enseñanzas, sus importantes sugerencias, su profesionalismo y su cooperación oportuna en todas las etapas de este proyecto de grado.

RESUMEN

En este trabajo de grado se presenta una nueva metodología para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos a condiciones de yacimiento, sin necesidad de contar con datos determinados experimentalmente de esta presión como parámetro de ajuste para obtener una predicción adecuada. Se hace uso del modelo termodinámico planteado por Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) para modelar este comportamiento, teniendo en cuenta los cambios de presión, temperatura y composición que pueden presentarse en el yacimiento. Los parámetros de la ecuación propuesta en este modelo termodinámico no son hallados mediante ecuación de estado, tal y ha sido propuesto por otros investigadores, o Hirschberg et al., sino que se emplea un conjunto de correlaciones que cumplieron con el propósito de modelar de forma precisa el comportamiento del parámetro de solubilidad y del volumen molar, tanto del aceite como de los asfaltenos. Las correlaciones usadas para determinar los parámetros del aceite se basan en la densidad del aceite vivo, ya que se encontró que esta propiedad modela de una buena manera el comportamiento que se tiene en el yacimiento.

Para hacer uso de esta metodología es necesario contar con cierta información experimental del aceite, la cual incluye: condiciones de análisis (presión y temperatura del yacimiento), presión de saturación del aceite a las condiciones de análisis, análisis composicional del aceite (incluyendo la masa molar y la gravedad específica de la fracción plus) y porcentaje en peso de los asfaltenos en el aceite (dato proveniente del análisis SARA). Esta metodología fue validada con información de muestras de aceite de las que se contaba con datos experimentales relacionados con el umbral de precipitación de asfaltenos y se encontró que se pueden llegar a obtener predicciones bastantes acertadas.

Palabras clave: Asfalteno, Presión umbral de precipitación de asfaltenos, Método de Hirschberg, Soluciones poliméricas, Estabilidad de asfaltenos

ABSTRACT

In this degree work, a new methodology is presented to determine the threshold pressure of asphaltene precipitation at reservoir conditions, without the need for experimentally determined data of this pressure as an adjustment parameter to obtain an adequate prediction. Use is made of the thermodynamic model proposed by Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) to model this behavior, taking into account the changes in pressure, temperature and composition that may occur in the reservoir. The parameters of the proposed equation in this thermodynamic model are not found through an equation of state, as has been proposed by other researchers, or Hirschberg et al., but a set of correlations is used that fulfilled the purpose of modeling correctly. specifies the behavior of the solubility parameter and the molar volume, both of the oil and of the asphaltenes. The correlations used to determine the parameters of the oil are based on the density of live oil, since it was found that this property models the behavior of the reservoir in a good way.

To make use of this methodology, it is necessary to have certain experimental information on the oil, which includes: analysis conditions (reservoir pressure and temperature), oil saturation pressure at the analysis conditions, oil compositional analysis (including mass molar and specific gravity of the plus fraction) and percentage by weight of asphaltenes in the oil (data from SARA analysis). This methodology was validated with information from oil samples for which experimental data related to the asphaltene precipitation threshold was available, and it was found that quite accurate predictions can be obtained.

Keywords: Asphaltene, Asphaltene Onset Pressure (AOP), Hirschberg method, Polymer solutions, Stability of asphaltenes

4.1.2	Volumen molar de los asfaltenos (v_A)	56
4.1.3	Parámetro de solubilidad del aceite (δ_o)	57
4.1.4	Volumen molar del aceite (v_o)	58
4.1.5	Fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el aceite ($\Phi_{A \text{ max}}$)	59
4.2	<i>Evaluación de la ecuación para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos</i>	61
4.2.1	Información del campo	61
4.2.2	Ajuste de la información experimental haciendo uso del Software CMG.....	62
4.2.3	Cálculo de la presión umbral de precipitación de asfaltenos para un campo colombiano	64
5.	Resultados y Discusión	66
5.1	<i>Campo colombiano</i>	66
5.2	<i>Aplicación de la metodología propuesta en otros aceites</i>	67
5.2.1	O1	68
5.2.2	O2.....	69
5.2.3	O3.....	70
5.3	<i>Análisis de resultados</i>	72
5.4	<i>Macro generada para realizar los cálculos de la metodología propuesta</i>	75
6.	Conclusiones y Recomendaciones	78
6.1	<i>Conclusiones</i>	78
6.2	<i>Recomendaciones</i>	79
7.	Bibliografía	80
	ANEXOS	91
A.	Información de los aceites evaluados	91
B.	Resultados al aplicar la metodología en los aceites evaluados	96

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición promedio de los asfaltenos.	19
Tabla 2. Masa molar de los asfaltenos dependiendo del método analítico de medición.	20
Tabla 3. Correlaciones para determinar los parámetros de alta importancia de la ecuación de Hirschberg et al.	44
Tabla 4. Correlaciones y ecuaciones para el cálculo de parámetros adicionales necesarios	48
Tabla 5. Evaluación de las correlaciones para determinar la densidad de los asfaltenos. ...	52
Tabla 6. Comparación entre la densidad reportada por Olaya y la calculada por las correlaciones de Sabbaghi et al. y Barrera et al.	53
Tabla 7. Tabla comparativa del parámetro de solubilidad de aceite.	58
Tabla 8. Comparación entre los resultados obtenidos por Olaya y los valores entregados por la correlación para el volumen molar del aceite.	59
Tabla 9. Resumen de las correlaciones usadas para determinar los parámetros de alta importancia de la ecuación de Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984)	60
Tabla 10. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para un aceite de un campo colombiano.	65
Tabla 11. Comparación entre las AOP experimentales y las AOP obtenidas por la metodología propuesta	73
Tabla 12. Composición del aceite CC.	91
Tabla 13. Información adicional del aceite CC.	91
Tabla 14. Prueba CCE para el aceite CC. T=150°F	91
Tabla 15. Prueba CCE para el aceite CC. T=230°F	92
Tabla 16. Prueba de viscosidad del aceite CC. T=150°F.	93
Tabla 17. Prueba de viscosidad del aceite CC. T=230°F.	93
Tabla 18. Composición del aceite O1.	94
Tabla 19. Información adicional del aceite O1.	94
Tabla 20. Composición del aceite O2.	94
Tabla 21. Información adicional del aceite O2.	94
Tabla 22. Composición del aceite O3.	95
Tabla 23. Información adicional del aceite O3.	95
Tabla 24. Información PVT de densidad para el aceite O3.	95
Tabla 25. Resultados del cálculo de la envolvente de precipitación de asfaltenos para el aceite CC.	96
Tabla 26. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O1 a una temperatura de 371.82 K.	98
Tabla 27. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O1 a una temperatura de 388.77 K.	99

Tabla 28. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O2	100
Tabla 29. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O3	101
Tabla 30. Resultados de la aplicación de la metodología modificada para el aceite O3 ...	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema generalizado de los modelos de precipitación de asfaltenos.	17
Figura 2. Imagen de la estructura molecular de una muestra de asfalto tomada mediante microscopía de efecto de túnel (STM).....	20
Figura 3. A) Estructura molecular tipo "isla"; B) Estructura molecular tipo "archipiélago".	21
Figura 4. Representación del modelo de Yen-Mullins.	22
Figura 5. Visualización del efecto de la temperatura sobre la desestabilización de los asfaltenos a (a) 364 K y (b) 341 K.....	23
Figura 6. Efecto de la temperatura en la estabilidad de los asfaltenos a presión atmosférica.	23
Figura 7. Influencia de la presión sobre la estabilidad de los asfaltenos en presiones mayores a la presión de saturación.	24
Figura 8. Influencia de la presión sobre la estabilidad de los asfaltenos en presiones menores a la presión de saturación.	25
Figura 9. Efecto de la presión sobre la solubilidad de los asfaltenos en el aceite.	25
Figura 10. Asfaltenos depositados en una tubería de producción (izquierda) y sobre la superficie de un sistema de producción electrosumergible (derecha).	28
Figura 11. Diagrama de fases de un aceite negro obtenido del Golfo de México.....	28
Figura 12. Esquema conceptual del daño de formación debido a la depositación de asfaltenos. A) Roca de yacimiento sin depositación de asfaltenos; B) Roca de yacimiento con depositación de asfaltenos; C) Roca de yacimiento con mojabilidad alterada.....	29
Figura 13. Representación de la precipitación, floculación y depositación de asfaltenos. ..	30
Figura 14. Ilustración de la teoría de los modelos de solubilidad.	32
Figura 15. Imagen representativa de la teoría reticular.....	32
Figura 16. Representación gráfica del modelo coloidal en el petróleo.....	38
Figura 17. Boceto conceptual de las micelas de asfaltenos cubiertas por moléculas de resina que coexisten en la fase aceite.....	39
Figura 18. Porcentaje de transmitancia para una muestra de un pozo de CC. ($\lambda=1551$ nm). Temperatura = 230°F.	62
Figura 19. Comparación entre la densidad determinada experimentalmente y la densidad ajustada mediante WINPROP.	63
Figura 20. Presión vs valor absoluto de F para un campo colombiano.	66
Figura 21. Envoltorio de precipitación de asfaltenos para el aceite de un Campo Colombiano a una temperatura de 230°F.....	67
Figura 22. Presión vs Abs(F) para el aceite O1. T = 371.82 K.....	68
Figura 23. Presión vs Abs(F) para el aceite O1. T = 388.77 K.....	69
Figura 24. Presión vs Abs(F) para el aceite O3.....	70

Figura 25. Presión vs Abs(F) para el aceite O3.....	71
Figura 26. Presión vs Abs(F) para el aceite O3 con la modificación realizada a la masa molar de los asfaltenos.....	72
Figura 27. Comparación entre las AOP experimentales y las AOP determinadas mediante la metodología propuesta	73
Figura 28. Hoja 1 en la macro desarrollada.....	76
Figura 29. Hoja 2 de la macro desarrollada.....	76
Figura 30. Hoja 3 de la macro desarrollada.....	77

NOMENCLATURA

Símbolos con letras latinas

a	Parámetro atractivo de las ecuaciones de estado cúbicas
A	Energía libre (EOS SAFT)
AOP	Presión umbral de precipitación de asfaltenos (Asphaltene onset pressure)
$A(T)$	Entalpía de vaporización del monómero
b	Parámetro de co-volumen cruzado de las ecuaciones de estado cúbicas
CC	Campo colombiano. Nombre que se le dio al primer aceite evaluado en este trabajo de grado
CCE	Prueba de expansión a composición constante
CPA	Ecuación de estado cúbica incluyendo los términos de asociación (Cubic-Plus-Association)
EoS	Ecuación de estado (Equation of state)
F	Ecuación para evaluar la presión umbral de precipitación de asfaltenos mediante el modelo presentado por Hirschberg et al.
Ln	Logaritmo natural
\bar{m}	Función de masa molar promedio
MW	Masa molar
n	Número de moles
O	Nombre que se le dio a los aceites evaluados en este trabajo de grado
P	Presión
PC-SAFT	Ecuación de estado basada en la teoría estadística de asociación de fluidos (Statistical associating fluid theory)
PR	Ecuación de estado propuesta por Peng & Robinson
PVT	Abreviatura para presión, volumen, temperatura. El término se usa en evaluaciones de propiedades de los fluidos.
R	Constante de los gases
SRK	Ecuación de estado propuesta por Soave-Redlich-Kwong
T	Temperatura
v	Volumen molar
w	Porcentaje en peso
x	Fracción molar
Z	Fracción de un componente

Símbolos con letras griegas

$\overline{\Delta F}$	Energía libre molar parcial de mezcla del solvente
ΔG	Energía libre de Gibbs
Δu^v	Calor de vaporización
δ	Parámetro de solubilidad
Φ	Fracción volumétrica
ρ	Densidad
χ	Parámetro de interacción
μ	Constante de mezcla polímero-solvente
ω	Factor acéntrico
κ	Volumen de asociación

Subíndices

A	Asfaleno
b	Burbuja, saturación
c	Crítica
M y S	Aceite sin asfaltenos (solvente)
Max	Máxima
MM	Metodología modificada
<i>o</i>	Aceite
Patm	Calculado a presión atmosférica
P	Calculado a presiones mayores a la atmosférica
T	Calculado a cierta temperatura

1. INTRODUCCIÓN

Los asfaltenos son una fracción de una mezcla compleja de hidrocarburos, de alta masa molar y altas viscosidades (Speight, 2015). A condiciones de equilibrio de un yacimiento de aceite no explotado, los asfaltenos están en la disolución; además, se caracterizan por ser insolubles en n-alcenos (Scott & Magat, 1945). Se encuentran formados de un núcleo de anillos bencénicos rodeados a su vez de cadenas alquílicas con heteroátomos en su interior (Mullins, 2011).

Debido a esta compleja estructura molecular y a su frágil estabilidad (ligeros cambios en la temperatura, presión o composición pueden inducir a su precipitación (Mullins et al., 2007)), son propensos a ocasionar daños por su depositación en las diferentes etapas de la producción del hidrocarburo, que van desde el yacimiento (donde ocasiona una disminución del área efectiva de flujo, una disminución en la permeabilidad y un cambio en la mojabilidad de la roca, lo que desencadena en una reducción del factor de recobro) hasta la tubería de producción y equipos de superficie (ocasionando taponamiento en las tuberías, alteración de la transferencia de energía en equipos con intercambio de calor y problemas de integridad en los equipos) (Al-Qasim et al., 2019). Aunado a esto, en los yacimientos con agua de formación con carácter incrustante, se pueden presentar problemas más severos, debido a que los aglomerados de asfaltenos y los cristales de sales actúan entre sí como puntos de nucleación para incrementar su volumen (Al-Hajri & AlGhamdi, 2019).

Lo anterior se ve representado en pérdidas de producción, incremento en los costos operacionales y pérdidas económicas que pueden llevar el proyecto a ser inviable (Al-Qasim et al., 2019). Por todo lo anterior mencionado y, además, la falta de conocimiento que todavía existe sobre el comportamiento y la naturaleza de los asfaltenos y la interacción que estos presentan con los otros componentes del aceite, recientemente se han desarrollado investigaciones que han contribuido con el avance de este tópico, con una gran variedad de métodos que permiten evaluar la estabilidad de los asfaltenos y generar estrategias de gestión y prevención del daño de formación por depositación de asfaltenos en la formación (Nascimento et al., 2019).

El modelamiento termodinámico y comportamiento de los asfaltenos puede ser dividido en dos categorías principales: modelos coloidales y modelos de solubilidad. Los modelos coloidales consideran que los asfaltenos se encuentran en fase sólida dentro de la fase aceite y estos son estabilizados por las resinas (Alimohammadi et al., 2019; Forte & Taylor, 2015; Mohammed et al., 2021; Seitmaganbetov et al., 2021). Dentro de los modelos coloidales se encuentran los propuestos por Leontaritis and Mansoori (Leontaritis & Mansoori, 1987), Victorov and Firoozabadi (Victorov & Firoozabadi, 1996) y Pan and Firoozabadi (Pan & Firoozabadi, 1998, 2000a). Los modelos de solubilidad establecen que los asfaltenos son partículas disueltas en el aceite y las interacciones entre estos y las otras fracciones del aceite son impulsadas por fuerzas de dispersión y no por las interacciones polares (Seitmaganbetov et al., 2021). Además, estos modelos categorizan el aceite en componentes asfálticos y componentes no asfálticos y el proceso de precipitación es considerado como reversible. Esto significa que la precipitación se

debe a cambios termodinámicos que incluyen cambios de presión, composición y temperatura que generen una disminución de la solubilidad del aceite por debajo de su valor umbral (Mohammed et al., 2021; Seitmaganbetov et al., 2021). Estos modelos se basan en el concepto de parámetro de solubilidad propuestos en las investigaciones de Hildebrand y Wood (Hildebrand & Wood, 1933) y en la de Scatchard (Scatchard, 1931). Los modelos de solubilidad pueden ser divididos en dos categorías: las teorías de solubilidad y los enfoques basados en ecuaciones de estado. Las teorías de solubilidad consideran la fase aceite como un pseudocomponente y el sistema se considera como una mezcla binaria de aceite y asfaltenos. Dentro de las teorías de solubilidad se encuentran la teoría de solución regular y el modelo de Flory-Huggins-Zuo (Flory, 1941; Huggins, 1941; Zuo, Freed, et al., 2010). Por el contrario, los enfoques basados en ecuaciones de estado tratan la fase aceite como una mezcla de componentes puros y pseudocomponentes (Seitmaganbetov et al., 2021). En la Figura 1 se muestra un esquema generalizado de los modelos de precipitación de asfaltenos.

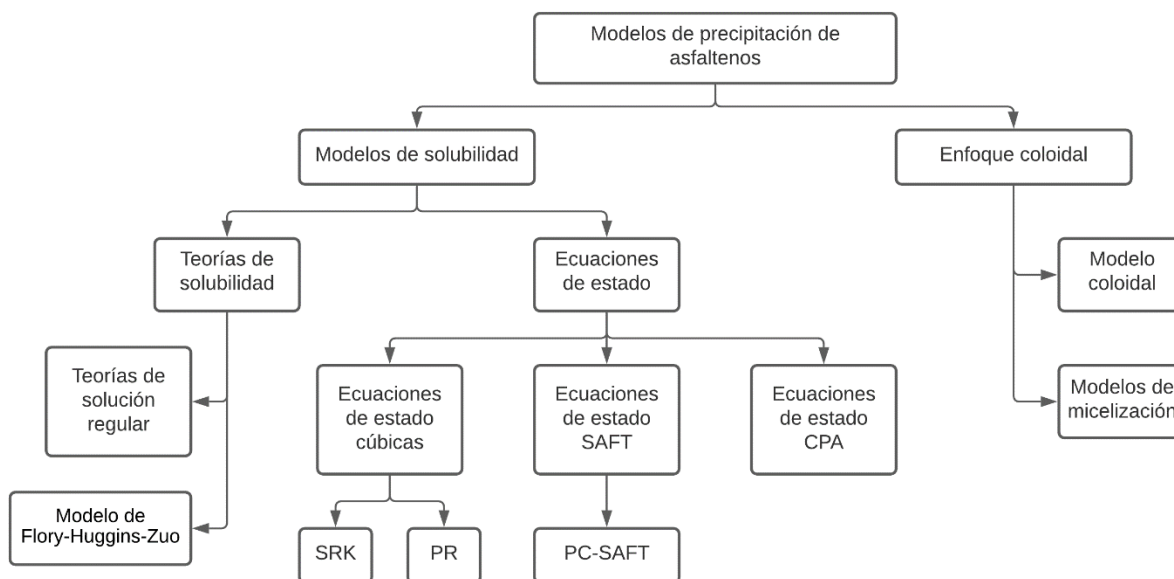


Figura 1. Esquema generalizado de los modelos de precipitación de asfaltenos.

Fuente: Adaptada de Seitmaganbetov et al. (Seitmaganbetov et al., 2021)

Dentro de los modelos que se han desarrollado a partir de la investigación realizada por Flory-Huggins-Zuo se encuentra el propuesto por Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984). Este método consiste en calcular las propiedades termodinámicas de los componentes del aceite considerando los asfaltenos como un polímero puro monodisperso, de acuerdo con la teoría de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) combinado con la teoría de solución regular de Hildebrand y Scott (Hildebrand & Scott, 1964). El método de Hirschberg et al. divide la fase líquida en dos fases: la

fase rica en aceite y una segunda fase rica en asfaltenos. A partir de este método se han planteado otros con ciertas modificaciones como lo son el de Burke et al. (Burke et al., 1990), Novosad y Costain (Novosad & Costain, 1990), Kawanaka et al. (Kawanaka et al., 1991), de Boer et al. (de Boer et al., 1995), Rassamdana et al. (Rassamdana et al., 1996) y Yang et al. (Yang et al., 1999).

De todos los modelos y ecuaciones que son presentados en la Figura 1, los que mejores entregan resultados al predecir la presión umbral de precipitación de asfaltenos son las ecuaciones de estado CPA y PC-SAFT. Sin embargo, tienen como principal desventaja que necesitan información experimental de AOP como parámetro de ajuste para que los resultados obtenidos sean confiables. Aunque en el anteproyecto de esta investigación se planteó el uso de la EoS CPA para el cálculo de esta presión, se buscará otra alternativa que cumpla el objetivo principal de esta.

Esta investigación hará uso del método original de Hirschberg et al. junto con algunas de las modificaciones propuestas en la investigación de Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019) con el objetivo de determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos de una manera precisa y sin necesidad de información experimental de presión umbral de precipitación de asfaltenos como parámetro de ajuste.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología que permita predecir, de una manera precisa, la presión umbral de precipitación de asfaltenos de un aceite a condiciones de yacimiento.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la eficacia del método propuesto por Hirschberg et al. al momento de predecir el umbral de precipitación de asfaltenos de los aceites.
- Determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos sin hacer uso de datos provenientes de pruebas experimentales adicionales a la información que normalmente se obtiene para todos los aceites (composición, presión de saturación, análisis SARA).
- Seleccionar las correlaciones que permitan determinar con fiabilidad y precisión los parámetros que se encuentran en la ecuación propuesta por Hirschberg et al.
- Contrastar la capacidad de predicción de la presión umbral de precipitación de asfaltenos a través de la metodología desarrollada en esta investigación, frente a los resultados obtenidos en simuladores convencionalmente empleados que requieren de datos experimentales.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ASFALTENOS

2.1.1 DEFINICIÓN, COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Los asfaltenos son definidos como la fracción más pesada y de mayor polaridad del aceite, además son insolubles en n-alcanos como n-pentano y n-heptano pero sí son solubles en solventes orgánicos como xileno y tolueno (Hirschberg et al., 1984; Mullins, 2011; Sabbagh et al., 2006; Speight, 2014). Los asfaltenos están constituidos principalmente por moléculas de carbono e hidrogeno, pero además pueden estar constituidos por heteroátomos como azufre (S), oxígeno (O) y nitrógeno (N) y pueden contener cantidades significativas de metales como: vanadio, níquel y hierro (Amroun & Tiab, 2001; Speight, 2014). En la Tabla 1 se presenta la proporción promedio de la composición elemental de los asfaltenos.

Tabla 1. Composición promedio de los asfaltenos.

<i>Componente</i>	<i>%</i>
<i>Carbono</i>	82 ± 3
<i>Hidrógeno</i>	8.1 ± 0.7
<i>Oxígeno</i>	0.3 ± 4.9
<i>Azufre</i>	0.3 ± 10.3
<i>Nitrógeno</i>	0.6 ± 3.3

Fuente: Datos tomados de Mullins (Mullins, 2011)

Las moléculas de asfaltenos se asocian entre sí; sin embargo, también se asocian con otros compuestos presentes en el aceite (Amroun & Tiab, 2001). Por esta razón, es difícil determinar su masa molar. Speight (Speight, 2014) consideró que es mejor utilizar la denominación de masa molar aparente de los asfaltenos. La masa molar de los asfaltenos depende del método experimental utilizado para realizar la medición. La Tabla 2 presenta diferentes masas molares estimadas con diferentes métodos. La variación de la masa molar depende del grado de asociación intermolecular o del estado circundante (Amroun & Tiab, 2001). En la investigación desarrollada por Stratiev et al. (Stratiev et al., 2019) se presenta un resumen de investigaciones en las que se determinaron las masas molares de los asfaltenos mediante distintas técnicas.

Tabla 2. Masa molar de los asfaltenos dependiendo del método analítico de medición.

<i>Método analítico</i>	<i>Masa molar (g/mol)</i>
<i>Crioscopía</i>	600 a 6000
<i>Viscosimetría</i>	700 a 4000
<i>Tonometría</i>	1000 a 8000
<i>Ebullioscopia</i>	2500 a 4000
<i>Ultracentrifugación</i>	80000 a 140000

Fuente: Datos tomados de Amroun & Tiab (Amroun & Tiab, 2001)

Sin embargo, en investigaciones más recientes se ha encontrado que los asfaltenos presentan una masa molar con valores que varían entre 400 y 1000 Da, que equivale a un valor promedio 750 g/mol (Mullins, 2011; Schneider et al., 2007). Esta consideración de valor promedio será tomada en cuenta para el desarrollo de la metodología que se presenta en esta investigación.

Los asfaltenos tienen una tendencia a autoasociarse tanto en los disolventes orgánicos como en los aceites. Muchos autores han desarrollado ciertos modelos para tratar de ajustar su estructura molecular. Estos modelos se pueden dividir en dos tipologías: los modelos de “isla” y los modelos de “archipiélago” (ver Figura 2 y Figura 3). La naturaleza de estos dos modelos es similar. Ambos consisten en un núcleo de hidrocarburo condensado poliaromático, que está estabilizado por una capa de cadenas laterales de alquilo. Sin embargo, en el modelo del archipiélago, el núcleo está compuesto por múltiples núcleos aromáticos conectados por cadenas de alquilo. Aunque se cree que el modelo de "isla" es el mejor modelo para describir la estructura molecular de los asfaltenos, ambos métodos son objeto de debate (Alimohammadi et al., 2019).

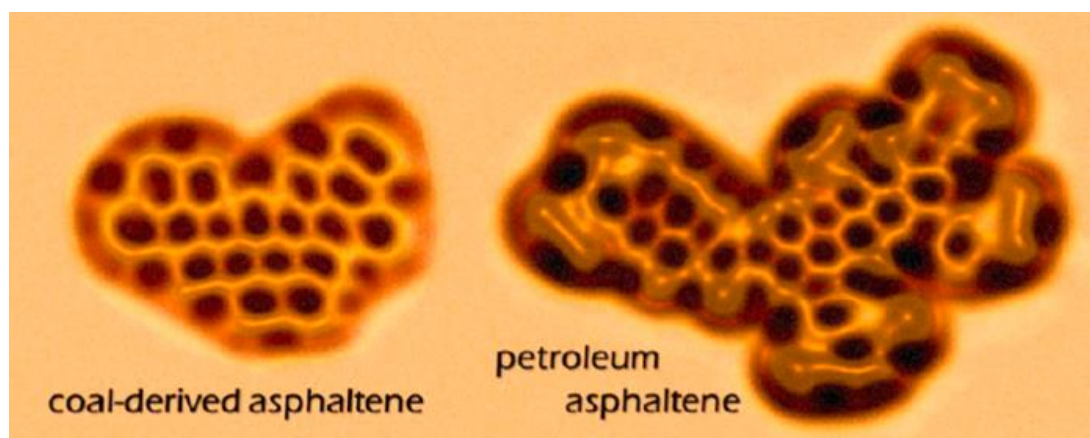


Figura 2. Imagen de la estructura molecular de una muestra de asfalteno tomada mediante microscopía de efecto de túnel (STM).

Fuente: Tomada de Schuler et al. (Schuler et al., 2015)

Algunos de los modelos propuestos para explicar la autoasociación y su estructura molecular son: el modelo de peptización (Pfeiffer & Saal, 1940), el modelo fractal (Barré et al., 2008), el modelo Yen (Dickie & Yen, 1967) y el modelo Yen modificado (modelo de Yen-Mullins) (Mullins, 2010). El modelo Yen es uno de los primeros modelos que se ha empleado ampliamente para describir la estructura de los asfaltenos; sin embargo, el modelo no puede superar las incertidumbres sobre la masa molar, la arquitectura y la agregación de los asfaltenos (Mullins, 2010). De los modelos mencionados anteriormente el más aceptado es el de Yen modificado. Como se observa en la Figura 4, la arquitectura molecular predominante es la de "isla" con un sistema de anillos aromáticos por molécula. A medida que crece la concentración de asfaltenos en el aceite, las moléculas de estos forman nanoagregados con estructuras en forma de pilas desordenadas de aromáticos. En el modelo de Yen-Mullins, los asfaltenos presentan diferentes propiedades de aglomeración dependiendo del solvente utilizado y de su concentración en la mezcla (Olaya Marín, 2020).

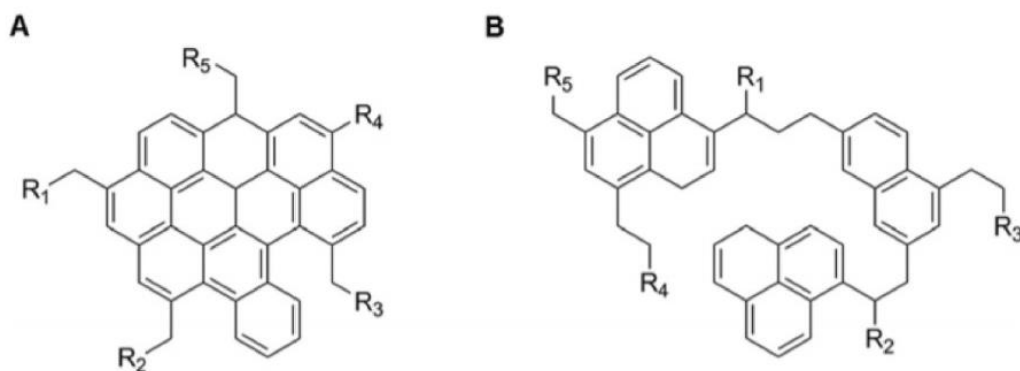


Figura 3. A) Estructura molecular tipo "isla"; B) Estructura molecular tipo "archipiélago".

Fuente: Tomada de Santos et al. (Santos et al., 2016)

Siguiendo el modelo de Yen-Mullins se determinó que la masa molar de los asfaltenos en el aceite es aproximadamente de 750 g/mol, que es un valor característico de las estructuras del modelo de isla. Además, la masa molar del asfalteno fue confirmada por las mediciones de una prueba de relajación por resonancia magnética nuclear (RMN). Esto confirma las afirmaciones dadas en las investigaciones mencionadas anteriormente, en donde concluyen como 750 g/mol el valor promedio de la masa molar de los asfaltenos.

El modelo de Yen-Mullins puede ilustrar claramente las jerarquías de la formación de conglomerados. Se ha sugerido que los nanoagregados de asfaltenos pueden dispersarse en aceites negros estables. Los nanoagregados de asfaltenos en aceites negros estables están compuestos por seis moléculas de asfaltenos, que están formadas por una sola pila desordenada en el interior y alquilos periféricos en el exterior; sin embargo, los grupos de

aceites pesados inestables pueden estar compuestos de hasta ocho nanoagregados (Mullins, 2011; Mullins et al., 2012).

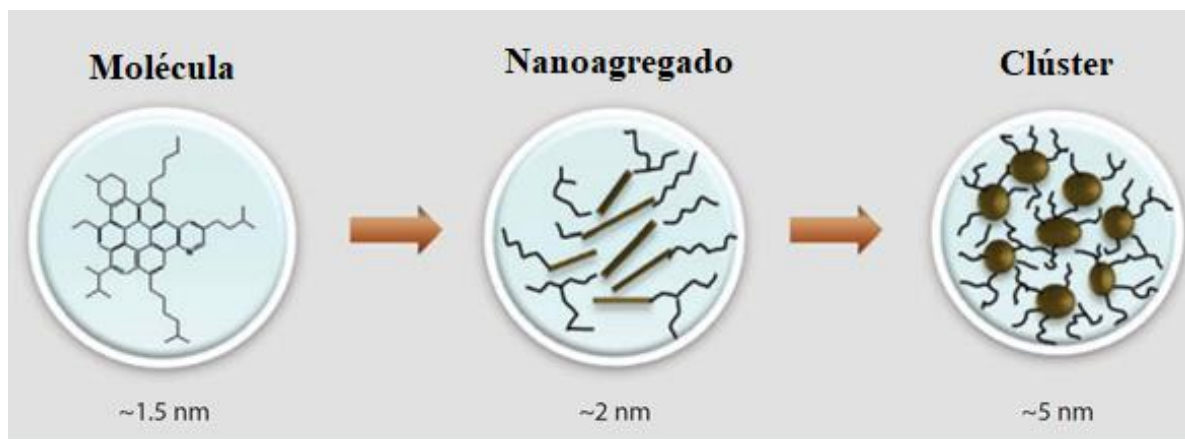


Figura 4. Representación del modelo de Yen-Mullins.

Fuente: Tomada de Mullins (Mullins, 2011)

2.1.2 FACTORES QUE DESESTABILIZAN LOS ASFALTENOS EN EL ACEITE

Algunas investigaciones han encontrado que la estabilidad de los asfaltenos en el aceite no depende directamente de la cantidad que haya presente en este (Alimohammadi et al., 2019; Mohammed et al., 2021). Hasta ahora solo se han mencionado algunos de los factores que generan la precipitación de los asfaltenos, pero a continuación se presentan los principales factores que impulsan este fenómeno y una pequeña descripción de ellos (Padilla Grey & Watt Ayola, 2015).

2.1.2.1 Efecto de la temperatura

De acuerdo con Gharbi et al. (Gharbi et al., 2017), el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de los asfaltenos puede ser complejo y se pueden identificar varios comportamientos. El primer comportamiento es cuando la solubilidad de los asfaltenos aumenta con el aumento de la temperatura y, en consecuencia, precipita una baja masa de asfaltenos a altas temperaturas (ver Figura 5). El segundo comportamiento es el cambio de composición del petróleo crudo debido al calentamiento; cuando el aceite se calienta, las fracciones ligeras (principalmente los alcanos) se dilatan y reducen el parámetro de solubilidad del petróleo crudo, lo que hace que los asfaltenos sean menos solubles (ver Figura 6). Por esta razón, a temperaturas más altas, la baja solubilidad de los asfaltenos conducirá a una rápida agregación y a un tiempo de reacción más corto para detección de precipitaciones.

En este último comportamiento juega un papel importante la viscosidad en la tasa de agregación; la viscosidad del aceite disminuye al aumentar la temperatura.

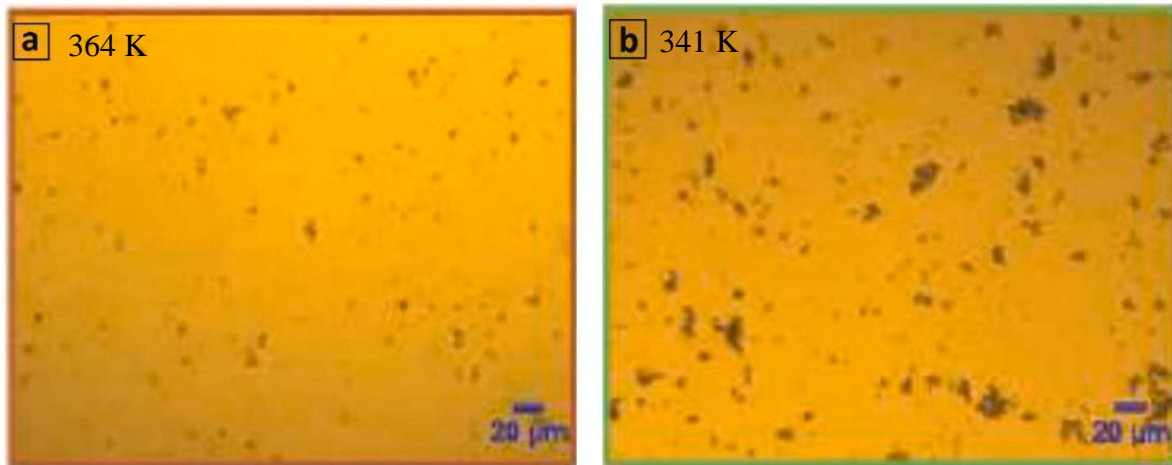


Figura 5. Visualización del efecto de la temperatura sobre la destabilización de los asfaltenos a (a) 364 K y (b) 341 K.

Fuente: Tomada de (Mohammadi et al., 2016)

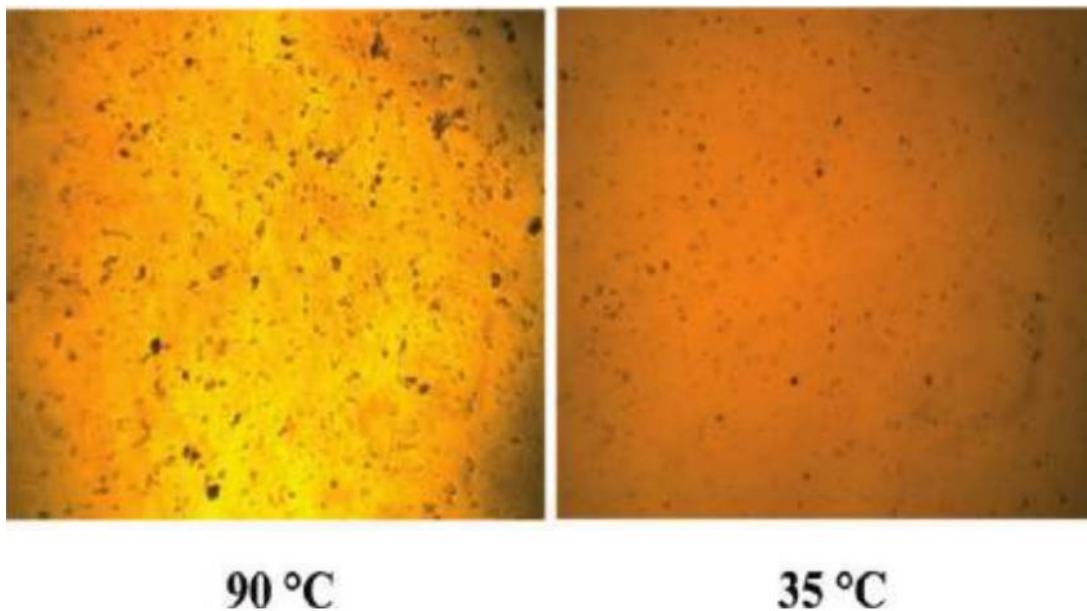


Figura 6. Efecto de la temperatura en la estabilidad de los asfaltenos a presión atmosférica.

Fuente: Tomada de Zanganeh et al. (Zanganeh et al., 2012)

2.1.2.2 Efecto de la presión

Se encuentra directamente relacionada con la densidad del aceite bajo condiciones isotérmicas (Chavarría Gil & Niño Sandoval, 2010). Existe una separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resinas-asfaltenos que es mayor en densidades bajas, resultando de esta forma interacciones menos atractivas, lo que posibilita la precipitación de los asfaltenos (Leontaritis & Mansoori, 1987). El efecto de la presión es más agudo cuando el aceite es rico en fracciones livianas y está cercano a su punto de burbuja (de Boer et al., 1995), ya que la caída de presión del aceite hasta ese punto promueve la expansión de los componentes más livianos como las cadenas de n-alcenos. Rodríguez y Gaspar (Rodríguez, A. & Gaspar, 2012) mencionan que la disminución del volumen molar de los compuestos livianos en el aceite, se traduce como un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente disminución de la solubilidad de los asfaltenos. Se sabe que el problema de la depositación de asfaltenos por cambios de presión se manifiesta tanto en el yacimiento como en el pozo y en las facilidades de superficie, siendo la cara de la formación la zona más afectada por la despresurización (Ospino Caro, 2009). El comportamiento generado en los asfaltenos debido a los cambios de presión se evidencia en la Figura 7, la Figura 8 y la Figura 9.

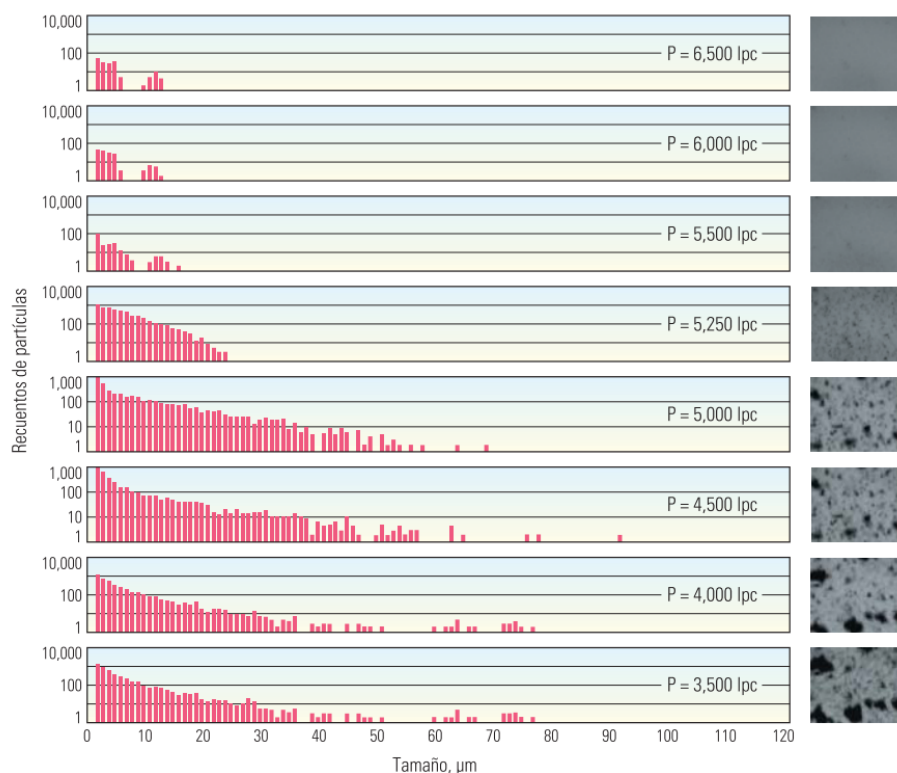


Figura 7. Influencia de la presión sobre la estabilidad de los asfaltenos en presiones mayores a la presión de saturación.

Fuente: Tomada de Akbarzadeh et al. (Akbarzadeh et al., 2007)

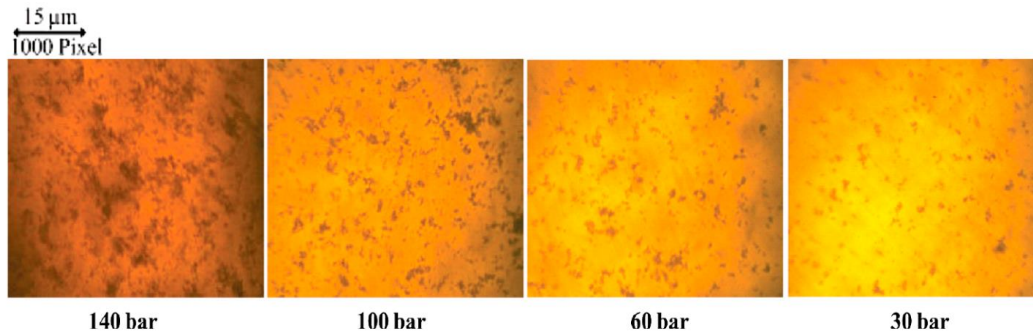


Figura 8. Influencia de la presión sobre la estabilidad de los asfaltenos en presiones menores a la presión de saturación.

Fuente: Tomada de Zanganeh et al.(Zanganeh et al., 2012)

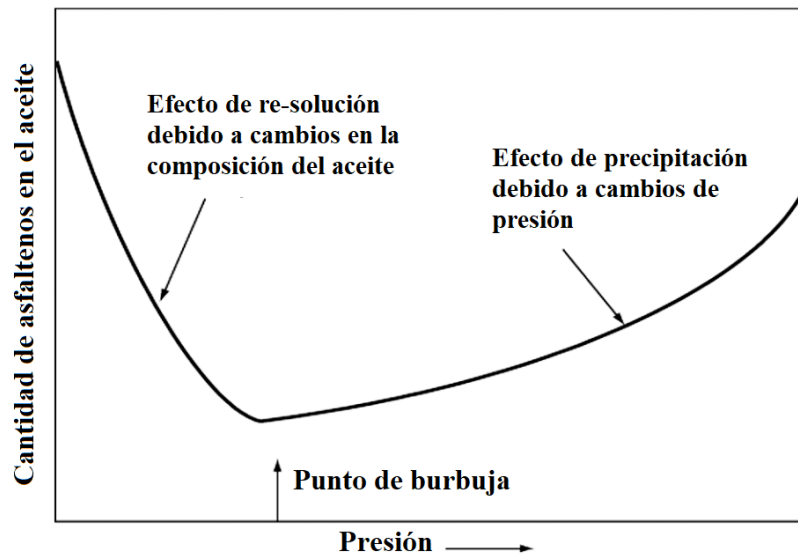


Figura 9. Efecto de la presión sobre la solubilidad de los asfaltenos en el aceite.

Fuente: Tomada de Alimohammadi et al. (Alimohammadi et al., 2019)

2.1.2.3 Efecto de la composición del aceite

Se conoce que la problemática de depositación por alteraciones en la composición de un fluido de un yacimiento, se originan como resultado de un agotamiento normal durante la producción primaria del mismo (Civan, 2000). Rodríguez y Gaspar (2012) (Rodríguez, A. & Gaspar, 2012) destacan la importancia de conocer la composición del aceite; ya que un cambio en la composición del fluido, puede promover la pérdida de los componentes livianos del petróleo, causando de esta forma una disminución en la cantidad de gas disuelto en el aceite (R_s) y un aumento en la densidad de los fluidos. En consecuencia, se reduciría la

tendencia de precipitación. Además de lo anterior mencionado, un aumento en la densidad y la viscosidad del aceite genera una mayor dificultad en los asfaltenos para formar flóculos.

2.1.2.4 Factores eléctricos

La carga eléctrica de los asfaltenos puede ser positiva o negativa dependiendo de la composición del aceite en el que se encuentran dispersos y se desplazan bajo la influencia de un campo eléctrico (Padilla Grey & Watt Ayola, 2015). Diversas investigaciones han permitido comprender que la presencia de estos campos, generados durante la circulación de los fluidos, pueden hacer que los asfaltenos precipiten; ya que al interactuar un campo eléctrico externo con la carga intrínseca que mantiene al sistema resina-asfaltenos estable, se pueden desequilibrar los coloides. A partir de lo anterior, se esperaría que un potencial de corriente originado por el flujo de fluidos a través del medio poroso sea capaz de neutralizar las cargas eléctricas del sistema resina-asfaltenos y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la floculación. Finalmente se puede establecer que la problemática de deposición a partir de parámetros electrocinéticos, será mayor en las cercanías del pozo donde la velocidad es más alta (Ospino Caro, 2009; Chavarría Gil & Niño Sandoval, 2010; Rodríguez, 2010).

2.1.2.5 Factores cinéticos

Son desarrollados a partir del movimiento en aumento o disminución del flujo durante el procesamiento que puede ocasionar el rompimiento de las micelas conformadas por los asfaltenos y las resinas. Estos cambios en la energía cinética del fluido además promueven alteraciones en la presión a la cual se encuentra sometido el aceite (Alimohammadi et al., 2019).

2.1.2.6 Factores de segregación gravitacional

Se manifiestan teniendo en cuenta que los asfaltenos son los componentes más pesados en el crudo y tienden a aglomerarse (por efecto de su propio peso) en tanques de almacenamiento y asentamiento en los que se deposita el crudo a través de un tiempo determinado mientras permanece en reposo (Rodríguez, A. & Gaspar, 2012).

2.1.2.7 Factores químicos

Se encuentran asociados a los fluidos empleados en los métodos de recobro mejorado, estimulación del pozo, inyección química y en otras operaciones como workover y control de arenas. El problema de asfaltenos generalmente tiende a aumentar a medida que avanza el proceso de inyección a través del tiempo (Padilla Grey & Watt Ayola, 2015). Algunas sustancias presentes durante la explotación y tratamiento del aceite, que pueden inducir la floculación son los hidrocarburos saturados, el gas natural, surfactantes, diluyentes

(condensados y livianos), ácidos, bases y iones ferrosos o férricos presentes en altas concentraciones. Contrario a esto, las fracciones aromáticas y las resinas evitan la precipitación de la fracción de asfaltenos (Leontaritis & Mansoori, 1987).

2.1.2.8 Otros factores

Además de lo anterior, se deben considerar otros factores de naturaleza dinámica como la viscosidad del petróleo. Esta cuando es alta impide la deposición por ser menos probable la formación de flóculos, siendo más probable la deposición de asfaltenos en crudos medianos y livianos que en crudos pesados. Se espera que la máxima precipitación de asfaltenos tenga lugar a viscosidades cercanas a la presión de burbuja, debido a que en este punto es donde se encuentra la viscosidad más baja, de acuerdo con el comportamiento normal de la viscosidad del aceite a una temperatura constante (McCain, 1990). La presencia de sólidos suspendidos en el aceite (como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava), es otro factor para tener en cuenta, puesto que pueden actuar como núcleos donde se adhieren los coloides. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y es más pronunciado en las tuberías donde las rugosidades y asperezas internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos (Padilla Grey & Watt Ayola, 2015). Finalmente, Hashmi y Ghosh (Ihtsham Hashmi & Ghosh, 2015), establecen que la fricción, el cizallamiento, cambios súbitos de dirección y velocidad en los flujos por efectos de bombeo, también pueden causar la precipitación de los asfaltenos.

2.1.3 PROBLEMAS GENERADOS POR LOS ASFALTENOS DURANTE LA PRODUCCIÓN Y TRATAMIENTO DEL ACEITE

De todos los posibles problemas que pueden ocurrir durante la producción, tratamiento y transporte de petróleo crudo, la precipitación y depositación de asfaltenos puede ser el más devastador de todos (Hasanvand et al., 2015; Kokal & Sayegh, 1995; Leontaritis & Mansoori, 1987), (ver Figura 10). En la Figura 11 se presenta un diagrama de fase de un aceite del Golfo de México, donde se observa los diferentes sólidos que se pueden formar en la producción y transporte (tuberías de producción) del petróleo crudo desde el yacimiento hasta las facilidades de superficie, sólidos que pueden dificultar e impedir el movimiento de fluidos (Ratulowski et al., 2004). Gracias a esta figura se puede evidenciar claramente las restricciones operativas (en manejos de presión y temperatura) que pueden generar, tanto los asfaltenos como otros compuestos orgánicos, si se quiere evitar tener problemas relacionados con estos. La formación de sólidos, especialmente de asfaltenos, puede tener efectos perjudiciales sobre la rentabilidad de los sistemas de producción. Por lo tanto, es vital controlar la formación de sólidos para evitar las sanciones económicas y ambientales (Civan, 2000).



Figura 10. Asfaltenos depositados en una tubería de producción (izquierda) y sobre la superficie de un sistema de producción electrosumergible (derecha).

Fuente: Tomadas de Goual (Goual, 2012) y Heng et al. (Heng et al., 2021)

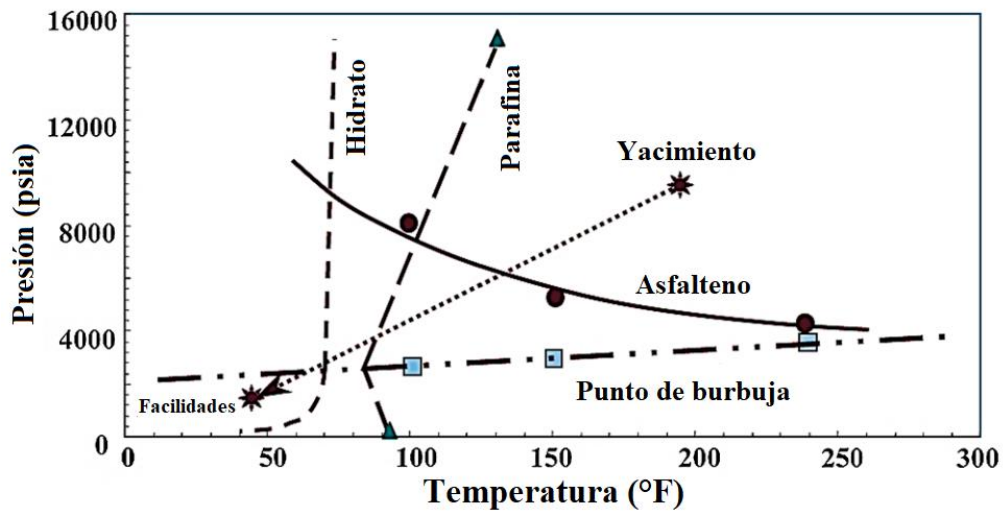


Figura 11. Diagrama de fases de un aceite negro obtenido del Golfo de México.

Fuente: Adaptada de Alimohammadi et al. (Alimohammadi et al., 2019)

Los asfaltenos tienden a depositarse en la región cercana al pozo (ver Figura 12), debido a la caída de presión que hay en esta zona, y generan taponamiento que afectan gravemente el flujo de fluidos (Zekri & Shedid, 2004). Algunos de los mecanismos por los que se reduce considerablemente la movilidad de los fluidos debido a la precipitación de asfaltenos son los siguientes (Leontaritis et al., 1994):

- Bloqueo de las gargantas de los poros (reducción de permeabilidad, ver Figura 12 B).
- Alteración de la mojabilidad de la formación debido a la adsorción de asfaltenos sobre la superficie de la roca (ver Figura 12 C).
- Aumento de la viscosidad del aceite por nucleación de emulsiones.

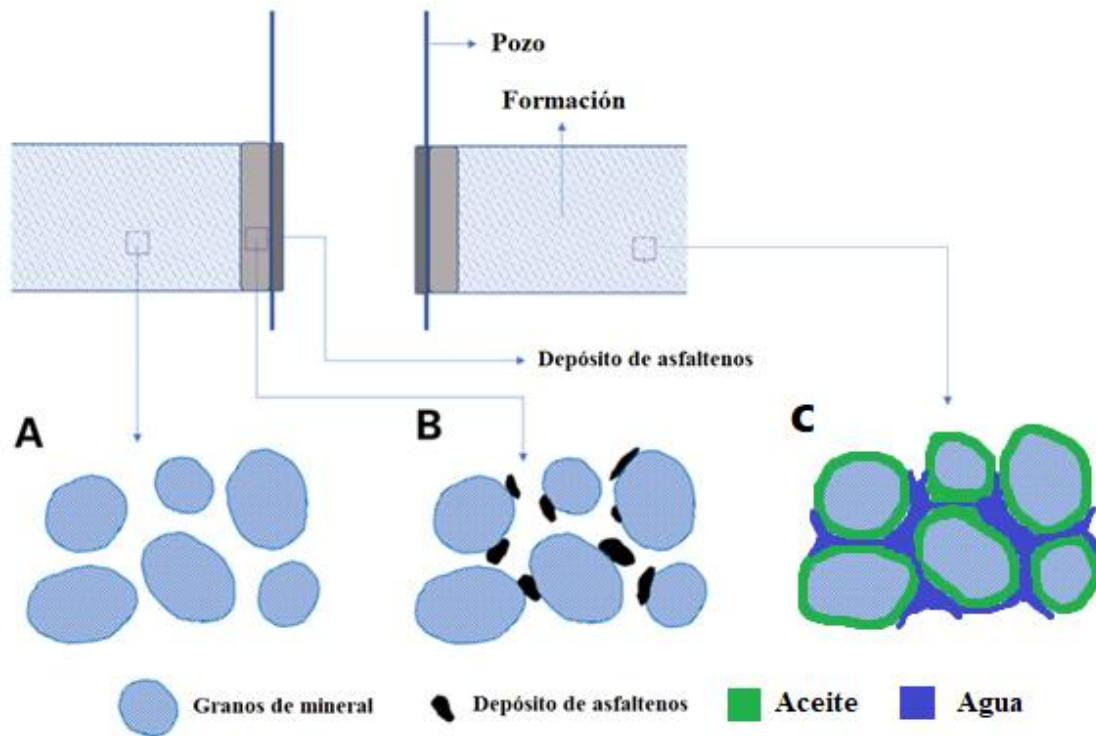


Figura 12. Esquema conceptual del daño de formación debido a la deposición de asfaltenos. A) Roca de yacimiento sin deposición de asfaltenos; B) Roca de yacimiento con deposición de asfaltenos; C) Roca de yacimiento con mojabilidad alterada.

Fuente: Adaptada de Zeng et al. (Zeng et al., 2020)

Cuando en la formación productora, el pozo o los equipos de superficie se encuentran afectados por la deposición de asfaltenos es necesario aplicar algún método de remediación para tratar de solucionar este problema. El proceso de remediación puede ser realizado de diferentes formas (Olaya Marín, 2020):

- Modificando las prácticas de producción (Adebisi, 2020; Adebisi, 2021)
- Aplicando tratamientos químicos (Groffe et al., 1995; Pacheco-Sanchez & Mansoori, 1997 Kraiwattanawong et al., 2009; Madhi et al., 2018; Kuang et al., 2019)
- Aplicando tratamientos térmicos (Hao et al., 2019)

- Remoción mecánica (Al-Ghazi & Lawson, 2007; Hao et al., 2019)
- Métodos biológicos (Wu et al., 2013; Bachmann et al., 2014)
- Campos de fuerza externos
- Métodos basados en nanotecnología (Zabala et al., 2013; Betancur, 2015; Franco et al., 2017)

2.2 COMPORTAMIENTO DE FASES Y MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Debido a todo lo mencionado en la sección anterior ha sido necesario desarrollar modelos para tratar de describir y modelar el comportamiento termodinámico de los asfaltenos cuando se encuentren en condiciones que los desestabilicen del aceite y sean forzados a precipitar y por consiguiente depositarse sobre la superficie de la roca, tubería o facilidad de superficie (ver Figura 13). Pero antes de discutir los mecanismos de precipitación y depositación, es necesario introducir algunos términos en el contexto de la precipitación de asfaltenos, que incluye las etapas previas de desestabilización y agregación, y finaliza en la precipitación. La desestabilización de asfaltenos se refiere al asfalteno a nanoescala que puede crecer. Después de este evento está la agregación, que representa las partículas de asfaltenos en microescala. La etapa final es el proceso de precipitación que implica la transición de partículas estables a nanoescala a partículas inestables a microescala (Chaisoontornyotin et al., 2016). Luego de haber precipitado, los asfaltenos comienzan a unirse en torno a un núcleo, que puede ser formado por ellos mismos o a partir de otra partícula que esté presente, y a generar flóculos. Estos flóculos poco a poco van creciendo a medida que más partículas de asfaltenos precipitadas u otros flóculos se van uniendo. Por último, cuando los flóculos de asfaltenos son muy pesados o se encuentran con una garganta de poro de diámetro pequeño, estos se depositan sobre la superficie de la roca y generan taponamientos, restricciones de flujo y todos los problemas que se han venido mencionando anteriormente.

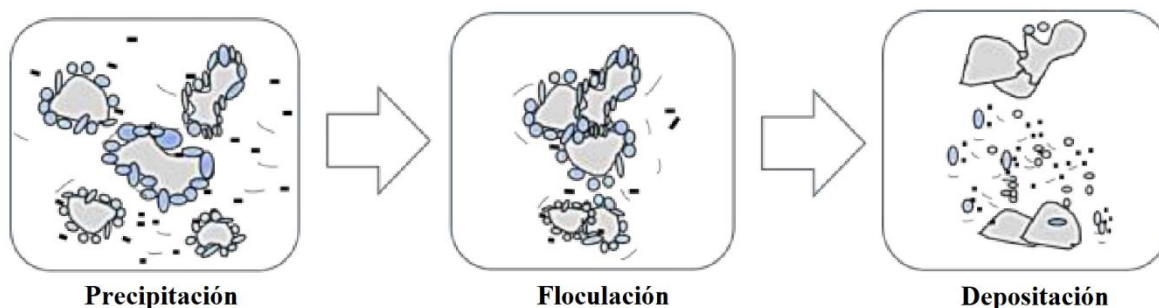


Figura 13. Representación de la precipitación, floculación y depositación de asfaltenos.

Fuente: Tomada de Padilla Grey & Watt Ayola (Padilla Grey & Watt Ayola, 2015)

Los dos enfoques ampliamente utilizados para describir los comportamientos de la fase de asfaltenos y la precipitación, incluyen los modelos de solubilidad termodinámica y los modelos basados en la teoría coloidal (ver Figura 1). Estos dos modelos se diferencian por su concepto básico, que es el estado de los asfaltenos en el aceite. Los modelos de solubilidad consideran que las partículas de asfaltenos se encuentran disueltas en el aceite y definen la precipitación como un fenómeno que ocurre cuando la solubilidad es menor que un nivel umbral (Akbarzadeh et al., 2005; Forte & Taylor, 2015; Khaksar Manshad et al., 2014; Nikooyeh & Shaw, 2012; Subramanian et al., 2016). Los dos enfoques teóricos principales de los modelos de solubilidad basados en la teoría del fluido reticular (teorías de solubilidad) y las ecuaciones de estado (EOS). En los modelos de enfoque coloidal, las resinas desempeñan el papel principal en la estabilización de las partículas coloidales de asfaltenos, ya que su adsorción alrededor de los coloides de asfaltenos los estabilizan en el aceite, y la precipitación de asfaltenos es el resultado de la desorción de las resinas (Alimohammadi et al., 2019).

2.2.1 MODELOS DE SOLUBILIDAD

Los modelos de solubilidad, que son más populares que los enfoques coloidales, consideran la precipitación de asfaltenos como un proceso reversible y divide el aceite en dos componentes: una fase asfáltica y otra no asfáltica. Los métodos de solubilidad implican que cualquier cambio en las condiciones termodinámicas, incluida la temperatura, la presión y la composición, conduce a la alteración de la solubilidad de cualquiera de las dos fases y, en consecuencia, a la precipitación de asfaltenos (Simon I. Andersen & Speight, 1999) (ver Figura 14). En esta categoría, la teoría de la solución polimérica de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) y la teoría de la solución regular de Scatchard-Hildebrand (Hildebrand & Wood, 1933; Scatchard, 1931) han sido usadas más comúnmente en comparación con la teoría de Scott-Magat (Scott & Magat, 1945) para estudiar la precipitación de asfaltenos. En los modelos de Flory-Huggins y Scatchard-Hildebrand, se considera que el asfalteno tiene una naturaleza monodispersa, mientras que el de Scott-Magat tiene en cuenta la naturaleza de polidispersidad del asfalteno (Subramanian et al., 2016). A continuación, se revisan las cuatro categorías principales de los modelos de solubilidad, incluida la teoría de solución regular, la teoría de solución polimérica de Flory-Huggins, la teoría de Scott-Magat y las ecuaciones de estado (EOS).

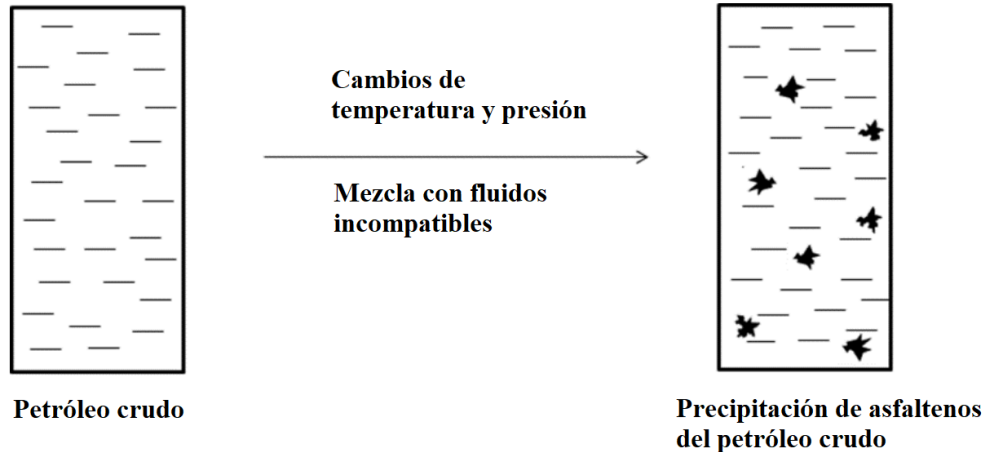


Figura 14. Ilustración de la teoría de los modelos de solubilidad.

Fuente: Tomada de Subramanian et al. (Subramanian et al., 2016)

2.2.1.1 Teoría de solución regular

La teoría de la solución regular, basada en la teoría del fluido reticular, es uno de los modelos más simples para describir la precipitación de asfaltenos. Considera una distribución aleatoria de las moléculas y asume que la entalpía y entropía de la energía libre de Gibbs pueden ser tratadas por separado y son aditivas. Los diferentes colores de la Figura 15 muestran los dos pseudocomponentes de la mezcla: solvente (aceite, bolas oscuras) y soluto (asfaltenos, bolas blancas), que pueden cambiar de posición en la fase líquida. Las moléculas cambian constantemente de posición cuando el sistema se encuentra en estado líquido (Painter & Coleman, 1997).

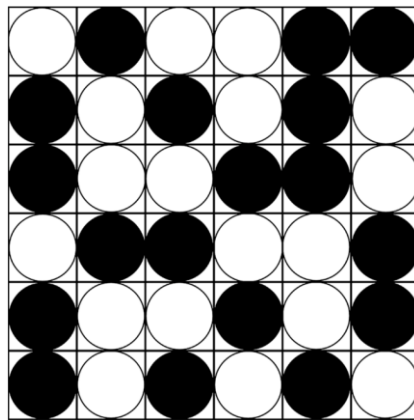


Figura 15. Imagen representativa de la teoría reticular.

Fuente: Tomada de Painter & Coleman (Painter & Coleman, 1997)

La mezcla de aceite es caracterizada por el parámetro de solubilidad y el volumen molar. El parámetro de solubilidad se obtiene utilizando la energía libre de Gibbs de la siguiente manera (Hildebrand & Scott, 1964):

$$\Delta G_{Mezcla} = RT \left[n_s \ln(\Phi_s) + n_A \ln(\Phi_A) + n_A \Phi_A \frac{v_s}{RT} (\delta_A - \delta_s)^2 \right] \quad 1$$

$$\delta_A = \left(\frac{\Delta u_A^v}{v_A} \right)^{1/2} \quad 2$$

Donde, los subíndices A representan los asfaltenos (soluto) y S representan el aceite sin asfaltenos (solvente). Además, ΔG_{Mezcla} es la energía libre de Gibbs de la mezcla, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de moles, v es el volumen molar, δ es el parámetro de solubilidad, Φ es la fracción volumétrica y Δu_A^v es el calor de vaporización. El término del lado izquierdo de la ecuación 1 representa el cambio en la energía libre de Gibbs debido a la mezcla y el término de la derecha está relacionado con la solubilidad. Las interacciones entre las moléculas están representadas por la densidad de energía cohesiva del calor de vaporización (Hildebrand & Scott, 1964; Scatchard, 1931). El modelo de Hildebrand ha mostrado un mejor desempeño para moléculas no polares ya que no se tomaron en cuenta la polaridad y las interacciones específicas (Hildebrand & Scott, 1964).

Si se desea conocer más al respecto de investigaciones que apliquen la teoría de solución regular, en los trabajos presentados por Cardenas y Subramanian et al. (Cardenas Romay, 2019; Subramanian et al., 2016) se puede encontrar información que ahonda en el tema.

2.2.1.2 Teoría de solución polimérica de Flory-Huggins

Flory y Huggins utilizaron muchas de las suposiciones de la teoría de la solución regular para desarrollar una ecuación de energía libre de Gibbs para la mezcla de polímeros, asumiendo que los polímeros son una cadena flexible de muchas secciones y cada segmento tiene el mismo tamaño que la molécula de disolvente ((Flory, 1941; Huggins, 1941)). Tanto la teoría de Flory-Huggins como la de la solución regular no tienen en cuenta el efecto de la presión, por lo tanto, se hace uso de alguna ecuación de estado para suplir el inconveniente de la teoría de fluido reticular para el equilibrio vapor-líquido (VLE). La ecuación original de Flory-Huggins asume una monodispersidad que no captura la dinámica de la molécula de asfaltenos; por lo tanto, fue modificada para tener en cuenta la polidispersidad del asfaltenos (Qiao et al., 2012). La energía libre de Gibbs propuesta por Flory-Huggins viene dada por la

ecuación 3; sin embargo, recientemente se han propuesto ecuaciones de estado dinámicas Flory-Huggins-Zou (K. Wang et al., 2015; Q. Wu et al., 2014).

$$\Delta G_{Mezcla} = RT \left[x_A \ln(\Phi_A) + x_B \ln(\Phi_B) + x_A \Phi_B \chi_{AB} \right] \quad 3$$

Donde, los subíndices A representan el aceite sin polímeros (solvente) y B representan los polímeros (soluto). Además, ΔG_{Mezcla} es la energía libre de Gibbs de la mezcla, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, Φ es la fracción volumétrica, x es la fracción molar y χ es el parámetro de interacción, el cual está dado por:

$$\chi_{AB} = \frac{v_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad 4$$

Donde, v_r es el volumen molar del solvente o polímero y δ es el parámetro de solubilidad.

Recientemente, Santos et al. (Santos et al., 2016) demostraron, haciendo uso de un aceite brasileño, que la modificación de Kikic del término combinatorio Flory-Huggins y el reemplazo del parámetro de solubilidad de Hildebrand por el parámetro de solubilidad de Hansen en el término energético tiene una mayor capacidad predictiva en los cálculos de solubilidad de asfaltenos.

2.2.1.3 Teoría de Scott-Magat

La ecuación desarrollada por Flory y Huggins fue para el caso de un polímero de cadena homogénea de masa molar uniforme en un único disolvente uniforme. Scott y Magat (Scott & Magat, 1945) ampliaron la teoría de Huggins a una mezcla de polímeros de diferentes longitudes de cadena. Para ello, la energía libre molar parcial de la mezcla se expresa mediante la ecuación 5.

$$\overline{\Delta F_0} = RT \left[\ln(\Phi_0) + (1 - \Phi_0) \left(1 - \frac{1}{\overline{m}_N} \right) + \mu (1 - \Phi_0)^2 \right] \quad 5$$

Donde, $\overline{\Delta F_0}$ es la energía libre molar parcial de mezcla del solvente, Φ_0 es la fracción volumétrica del solvente, \overline{m}_N es la función de masa molar promedio y μ es la constante de mezcla polímero-solvente.

Generalmente, la simplicidad de la teoría de la solución regular sirve como base para otras teorías, aunque tiene sus inconvenientes. No tiene en cuenta las interacciones moleculares como resultado de la polaridad, la combinación de volumen libre y el efecto de la presión, a menos que el efecto de la presión se calcule mediante una ecuación de estado. Esta deficiencia se puede atribuir a la reversibilidad de los asfaltenos y la caracterización de los componentes C_{7+} . Además, las correlaciones empíricas se utilizan para explicar los efectos de la temperatura sobre la densidad, el parámetro de solubilidad y la distribución de masa. La necesidad de ajustar el modelo a los datos experimentales es otro inconveniente, ya que los parámetros de solubilidad de los componentes no se consideran parámetros medidos (Mohammed et al., 2021). Asimismo, la necesidad de incluir los fenómenos fisicoquímicos plantea un desafío adicional (Forte & Taylor, 2015).

2.2.1.4 Ecuaciones de estado (EoS)

El siguiente grupo de modelos en el enfoque de solubilidad son las ecuaciones de estado, que incluyen las ecuaciones de estado cúbicas, la ecuación de estado cúbica incluyendo los términos de asociación (CPA) y la teoría estadística de asociación de fluidos (SAFT). Las principales ventajas de las ecuaciones de estado son que se pueden aplicar a una amplia gama de condiciones termodinámicas y no se limitan a los límites de precipitación (Forte & Taylor, 2015).

2.2.1.4.1 Ecuaciones de estado cúbicas

Las ecuaciones de estados cúbicas son la de Peng-Robinson (PR) (Peng & Robinson, 1976) y la de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). Esto se debe a su simplicidad, baja complejidad matemática y precisión razonable. La forma general de las ecuaciones de estado SRK (ecuación 6) y PR (ecuación 7) son las siguientes:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad 6$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad 7$$

Donde, a y b denotan las constantes de la ecuación de estado (por ejemplo, a es el parámetro atractivo y b representa el parámetro de co-volumen cruzado) y v , P , T y R

representan el volumen molar, presión, temperatura y constante universal de los gases respectivamente.

2.2.1.4.2 Ecuación de estado cúbica incluyendo los términos de asociación (CPA)

La ecuación de estado cúbica incluyendo los términos de asociación (CPA) es una extensión de la ecuación de estado cúbica desarrollada por Kontogeorgis et al. (Kontogeorgis et al., 1996), en la que se tiene en cuenta la propiedad de asociación que tiene los fluidos (por ejemplo los enlaces de hidrógeno). La CPA consta de dos partes: un término físico y otro término de asociación. El término físico es representado por alguna de las ecuaciones de estados cúbicas ya presentadas (SRK o PR). El término de asociación se basa en la teoría termodinámica de perturbación. Es importante tener en cuenta que, sin el término de asociación, la EoS CPA simplemente es lo mismo que las ecuaciones de estado PR o SRK. La EoS CPA, en su forma de energía residual de Helmholtz, está representada en la ecuación 8.

$$A^R = A^{ph} + A^{assoc} \quad 8$$

Donde A es la energía de Helmholtz y los subíndices R , ph y $assoc$ significan contribución residual, física y contribución de la asociación, respectivamente. La parte física describe las repulsiones de corto alcance y las atracciones de dispersión, generalmente se representa mediante una EoS cúbica y utiliza tres propiedades físicas (P_c , T_c y ω) que pueden tratarse como parámetros del modelo (Arya et al., 2016). La parte de asociación, que describe las interacciones sitio-sitio debidas a los puentes de hidrógeno, se basa en la teoría de perturbaciones termodinámicas de primer orden de Wertheim (Wertheim, 1986) y hace uso de dos parámetros de componentes puros (κ^{AA} y ε^{AA} / k). La asociación se produce entre dos sitios. Un sitio está necesariamente en una molécula de asfalto y el otro sitio podría estar en una molécula de asfalto o resina. Por lo tanto, no se permite la autoasociación de moléculas de resinas (Nascimento et al., 2019).

La principal desventaja que presenta la aplicación de esta ecuación de estado es la necesidad de contar como mínimo con dos datos de AOP experimentales para realizar una calibración al momento de calcular la energía de asociación cruzada entre asfaltos y resinas (ε^{AR} / k). De acuerdo con Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019), se realiza un proceso iterativo en el que se calcula ε^{AR} / k hasta que la AOP calculada obtenida sea igual a la experimental dentro de una tolerancia establecida.

2.2.1.4.3 Teoría estadística de asociación de fluidos (SAFT)

La ecuación de estado basada en la teoría estadística de asociación de fluidos (SAFT) desarrollada por Chapman et al. (Chapman et al., 1988) ha demostrado ser el modelo más preciso y confiable para la predicción de la precipitación de asfaltenos (Zúñiga-Hinojosa et al., 2014). Existen varias versiones de SAFT EoS, incluida la de cadenas perturbadas o PC-SAFT, que explican la asociación y la forma no esférica de las moléculas. El modelo se presenta en términos de energía libre de Helmholtz (A) de la siguiente manera:

$$A = A^{ideal} + A^{mono} + A^{cadena} + A^{asociación} \quad 9$$

Donde, A^{ideal} , A^{mono} , A^{cadena} y $A^{asociación}$ representan la energía libre de ideal, mono, formación de cadenas y asociación intermolecular, respectivamente.

Debido a la versatilidad del modelo SAFT, existen varias versiones que incluyen PC-SAFT, SAFT-VR y SAFT-HS ((Panuganti et al., 2012, 2013; Punnapala & Vargas, 2013)). En general, los modelos de EoS no tienen una capacidad predictiva sólida y requieren datos experimentales significativos para ajustar los parámetros ajustables (iteración). Cada vez que cambia la composición del solvente, se requieren nuevos datos experimentales para efectuar este cambio. Por lo tanto, es imperativo construir modelos que tengan capacidades predictivas y no necesiten trabajo experimental para volver a ejecutarse si se realizan cambios en la composición y las condiciones de producción (Ting et al., 2003).

Si se desea profundizar con respecto a la aplicación de las ecuaciones de estado CPA y SAFT para determinar la estabilidad de los asfaltenos, en las investigaciones de Alimohammadi et al., Mohammed et al., y Subramanian et al. (Alimohammadi et al., 2019; Mohammed et al., 2021; Subramanian et al., 2016) se presentan distintas investigaciones recientes con respecto a este tema.

2.2.2 MODELOS DE ENFOQUE COLOIDALES

El enfoque coloidal considera los asfaltenos como un coloide peptizado por la presencia de resinas en la mezcla de aceite y asume que la precipitación es un proceso irreversible (ver Figura 16 y Figura 17) (Mullins et al., 2007). El concepto de existencia coloidal de asfaltenos ha sido ampliamente investigado a lo largo de los años con diferentes trabajos presentados (Escobedo & Mansoori, 1997; Mansoori, 1996; S. J. Park & Mansoori, 1988; Sang J. Park & Ali mansoori, 1988; Yaseen & Mansoori, 2018b, 2018a). El enfoque coloidal fue introducido por primera vez por Nellensteyn (Nellensteyn, 1933) y más tarde por Pfeiffer y Saal (Pfeiffer

& Saal, 1940). Este enfoque supone que debe estar presente una cierta cantidad de resina para mantener la molécula de asfaltenos estabilizada en el aceite, por lo que se introdujo el concepto de concentración micelar crítica (CMC). La micela resulta de la agregación o atracción mutua de los coloides debido a la escasez de resinas en la mezcla (Leontaritis & Mansoori, 1992).

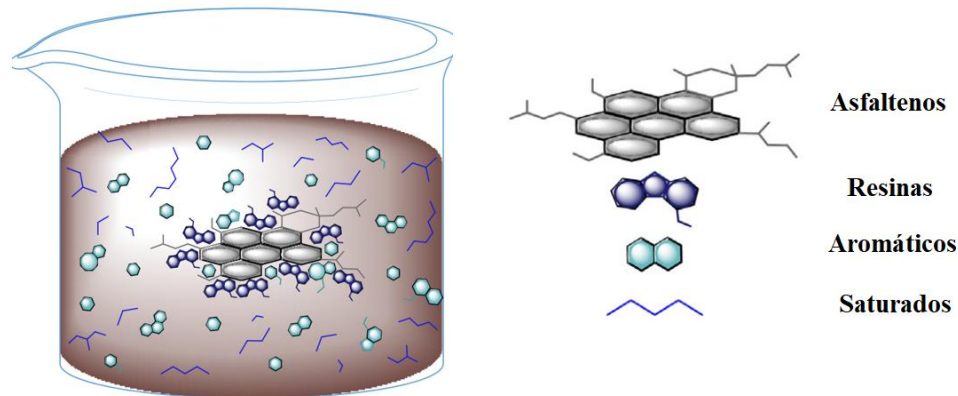


Figura 16. Representación gráfica del modelo coloidal en el petróleo.

Fuente: Tomada de Mousavi et al. (Mousavi et al., 2016)

Los modelos de esta categoría incluyen el modelo Leontaritis y Mansoori (Leontaritis & Mansoori, 1987) el modelo Victorov y Firoozabadi (Victorov & Firoozabadi, 1996) y el modelo Pan y Firoozabadi (Pan & Firoozabadi, 2000b). De estos tres modelos, el modelo de Victorov y Firoozabadi funciona incorrectamente en la predicción de la precipitación de asfaltenos en condiciones de titulación. Sin embargo, este inconveniente ha sido resuelto por Tavakkoli et al. (Tavakkoli et al., 2009). Se puede decir que Mansoori hizo una contribución significativa al desarrollo de la teoría coloidal, que contempla el desarrollo del modelo, el inicio y las predicciones de depositación para el control de los asfaltenos (Leontaritis & Mansoori, 1987).

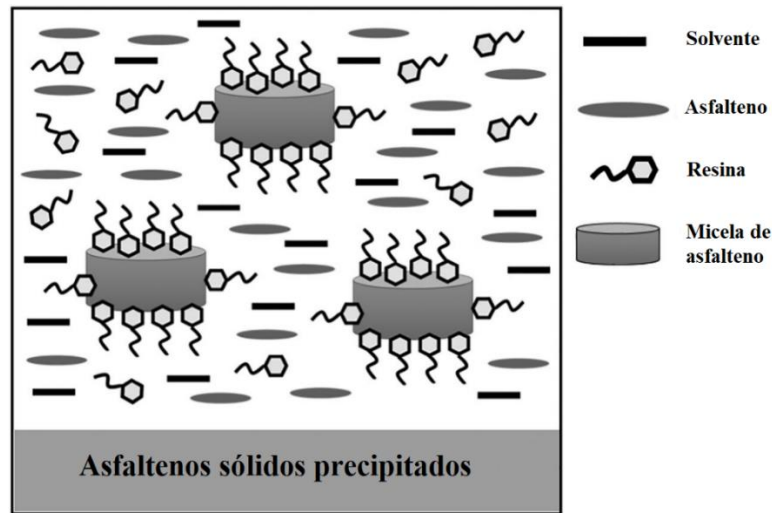


Figura 17. Boceto conceptual de las micelas de asfaltenos cubiertas por moléculas de resina que coexisten en la fase aceite.

Fuente: Tomada de Barré et al.(Barré et al., 2008)

Pekerar et al. (Pekerar et al., 1999) realizaron un estudio a unos asfaltenos del Cerro Negro y Furrial, y encontraron que los asfaltenos sin resinas tienden a precipitarse más rápido que los asfaltenos con la presencia de resinas. Esto apoya la teoría coloidal de que los asfaltenos son peptizados por resinas, lo que les da movilidad dentro del aceite. Por el contrario, González et al. (González et al., 2003) evaluaron las propiedades electroforéticas de los asfaltenos en presencia de un dispersante comercial en un intento por establecer el estado de los asfaltenos como coloide o como líquido verdadero en el aceite. Los autores observaron que, aunque la resina se había adsorbido en las moléculas de asfaltenos, esto no cambió la movilidad electroforética de las moléculas de asfaltenos y concluyeron que la suposición del estado coloidal de los asfaltenos no representa las observaciones.

2.3 MODELO DE HIRSCHBERG ET AL.

En 1984, Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) desarrollaron un modelo termodinámico simple para describir la tendencia a la floculación de los asfaltenos en aceites ligeros. Inicialmente se realizaron un cálculo de equilibrio líquido-vapor, haciendo uso de la ecuación de estado de Soave Redlich-Kwong (SRK), para dividir el aceite en las fases vapor y líquido. Luego, consideraron que la fase líquida consta de dos fases: la fase solvente rica en aceite y la fase de asfalto (que contiene asfaltenos y resinas). A continuación, utilizaron la teoría de Flory-Huggins para calcular la cantidad de asfaltenos precipitados de la fase líquida

basándose en el supuesto de que los asfaltenos precipitados no cambian el equilibrio líquido-vapor.

Con base en las suposiciones de que el aceite del yacimiento se encuentra saturado con asfaltenos y que la fase precipitada está constituida solamente por estos, Hirschberg et al. desarrollaron una expresión para determinar la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el aceite (Ecuación 10). Esta expresión se obtuvo a partir de las ecuaciones presentadas en el modelo de Flory-Huggins (sección 2.2.1.2).

$$\ln(\Phi_{A \text{ max}}) + \left(1 + \frac{v_A}{v_M}\right) + \frac{v_A}{RT}(\delta_A - \delta_M)^2 = 0 \quad 10$$

Donde, los subíndices A representan los asfaltenos (soluto) y M representan el aceite sin asfaltenos (solvente). Además, $\Phi_{A \text{ max}}$ es la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el aceite, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, v es el volumen molar y δ es el parámetro de solubilidad. Los valores del parámetro de solubilidad el volumen molar de asfaltenos fueron determinados experimentalmente mediante pruebas de titulación. Hirschberg et al. usaron un volumen molar de asfaltenos de $v_A = 4 \text{ m}^3/\text{kmol}$ en sus cálculos. De manera similar, la dependencia de la temperatura del parámetro de solubilidad del asfaltenos obtenido fue $\frac{1}{\delta_A} \left(\frac{d\delta_A}{dT} \right) = 1.07 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Sin embargo, cabe resaltar que este valor fue determinado para el aceite en el que se realizó la prueba; su aplicabilidad en otros tipos de aceites puede generar inconsistencias y problemas durante los cálculos de la fracción volumétrica máxima de asfaltenos precipitada.

2.4 HALLAZGOS FUNDAMENTALES EN LA REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Analizando los estudios que fueron encontrados y siguiendo las conclusiones que entregaron los autores de estos, se pudo definir que en la actualidad los modelos que entregan mejores y más acertadas predicciones son los que se basan en las ecuaciones de estado, específicamente las CPA y PC-SAFT (Seitmaganbetov et al., 2021). Sin embargo, como ya fue mencionado anteriormente (2.2.1.4.2 y 2.2.1.4.3), la principal desventaja al momento de hacer uso de estas ecuaciones de estado es la necesidad de contar con datos experimentales de presión umbral de precipitación de asfaltenos como parámetro de entrada para la calibración y el ajuste de estas. En el caso de la EoS CPA son necesarios hasta dos conjuntos de datos de este tipo para realizar un ajuste adecuado y obtener resultados favorables (Nascimento et al.,

2019). Debido a que esto va en contra del objetivo principal de esta investigación, en la que se busca calcular esta presión umbral de precipitación de asfaltenos sin hacer uso de información experimental de este tipo, no se hará uso de la ecuación de estado CPA, tal y como fue planteado originalmente en el anteproyecto presentado, sino que se buscará otra alternativa que cumpla con este.

Continuando con el análisis de las aplicaciones, se pudo encontrar que las investigaciones que hacen uso del modelo propuesto por Hirschberg et al. obtuvieron resultados de presión umbral de precipitación de asfaltenos bastantes cercanas a los datos experimentales. Algunos ejemplos recientes de estas investigaciones son la de da Silva et al. (da Silva et al., 2013), Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019), Souza (Souza, 2019) y Shoushtari (Shoushtari et al., 2020). Sin embargo, al igual que en las aplicaciones de las ecuaciones de estado CPA y PC-SAFT, los autores hicieron uso de datos experimentales de AOP para ajustar los parámetros de la ecuación. Sin embargo, este modelo no fue descartado inmediatamente debido a la fácil aplicabilidad de la ecuación propuesta (ecuación 10).

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1 PLANTEAMIENTO DE LA METODOLOGÍA

Para plantear la metodología, la primera tarea que se llevó a cabo fue realizar una búsqueda exhaustiva de casos de aplicación de los modelos presentados en la sección 2.2. El objetivo de esta búsqueda fue encontrar los modelos que arrojaran mejores resultados y predicciones con respecto a información experimental. Siguiendo este proceso se encontró que los modelos de solubilidad son más aceptados y tienen una mayor aplicación con respecto a los de enfoque coloidal. Además, como fue expuesto en la sección 2.4, los modelos de solubilidad que mejores resultados entregan al momento de predecir la presión umbral de precipitación de asfaltenos son las ecuaciones de estado CPA y PC-SAFT; sin embargo, debido a que estas EOS necesitan ser ajustadas mediante información experimental para obtener resultados confiables, son descartadas para su uso en esta investigación. Siendo así, la siguiente opción es el modelo propuesto por Hirschberg et al. Aunque este modelo se puede aplicar fácilmente debido a la simplicidad de la ecuación propuesta (ecuación 10), la dificultad que presenta este es la necesidad de calcular de una forma precisa los parámetros que la componen y de esta manera obtener buenas predicciones tanto de presión umbral de precipitación de asfaltenos como la cantidad de asfaltenos precipitados.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, el siguiente paso fue analizar detalladamente la ecuación propuesta en modelo de Hirschberg et al. Esta ecuación está en función de los siguientes parámetros:

- $\Phi_{A \text{ max}}$
- v_M
- δ_M
- T
- v_A
- δ_A
- R

Los parámetros de la ecuación fueron divididos en dos grupos: “parámetros de baja importancia” y “parámetros de alta importancia”. Los parámetros de baja importancia están compuestos por R y T . Estos parámetros fueron considerados de baja importancia debido a que son valores constantes de entrada que no son necesarios calcular. Los parámetros de alta importancia están compuestos por $\Phi_{A \text{ max}}$, v_A , v_M , δ_A y δ_M . A diferencia de los parámetros de baja importancia, este conjunto de parámetros debe ser calculado a partir de la información que se tenga del aceite que se va a analizar. Debido a esto, para obtener una predicción acertada es necesario determinar de una manera precisa los 5 parámetros que componen este conjunto.

Siguiendo el procedimiento propuesto en este modelo (detallado paso a paso en la investigación de Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019)), es necesario realizar cálculos

de equilibrio, haciendo uso de alguna ecuación de estado, para modelar el comportamiento de la presión. Sin embargo, en esta sección es necesario el uso de datos experimentales de presión umbral de precipitación de asfaltenos para obtener buenos resultados en los cálculos de los parámetros de alta importancia. Por lo que fue necesario buscar la manera de calcular estos cinco (5) parámetros de una manera diferente a la propuesta original.

Al realizar la búsqueda de investigaciones que aplicaran este modelo, se encontró que algunos autores propusieron ciertas correlaciones para el cálculo de los parámetros de alta importancia. Estas correlaciones fueron realizadas a partir de estudios desarrollados en datos experimentales con los que se contaban. El uso de estas correlaciones para el cálculo de estos parámetros ahorraría el procedimiento propuesto en el modelo original (Hirschberg et al., 1984) y, por consiguiente, evitaría la necesidad de contar con datos de presión umbral de precipitación como parámetro de ajuste. Así pues, el siguiente paso fue realizar una ardua investigación de todas las correlaciones que apliquen para el cálculo de estos parámetros de alta importancia. Luego, estas correlaciones serán evaluadas tal que los resultados entregados se encuentren dentro de los rangos establecidos para cada uno de los parámetros. Además, estos resultados deben ser iguales o muy cercanos al momento de compararlos con datos determinados experimentalmente o calibrados mediante ecuaciones de estado.

3.1.1 CORRELACIONES PARA CALCULAR LOS PARÁMETROS DE ALTA IMPORTANCIA

En la Tabla 3 se presentan algunas correlaciones que tienen como finalidad el cálculo de alguno de los parámetros de alta importancia. Cabe resaltar que solo se tuvieron en cuenta las correlaciones que permitieran realizar el cálculo mediante información que se tengan comúnmente para un aceite, ya que la finalidad de esta investigación es calcular la AOP de una manera rápida y sencilla. Para los parámetros del aceite se buscaron las correlaciones que necesitaran como información de entrada la densidad, esto debido a que esta propiedad del aceite es representativa del comportamiento de este a medida que la presión va cambiando en el yacimiento.

Con el fin de diferenciar de una mejor manera las correlaciones, los parámetros de la mezcla (subíndice M) llevarán el subíndice O en referencia a la fase aceite.

Tabla 3. Correlaciones para determinar los parámetros de alta importancia de la ecuación de Hirschberg et al.

Parámetro	Correlación o conjunto de correlaciones	Unidades	Descripción
Parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A)	$\delta_A = 20.04 \left[1 - 1.07 \times 10^{-3} (T - 273.15) \right]$	La temperatura (T) debe estar en Kelvin y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A) obtenido se encuentra en $\text{MPa}^{0.5}$.	Correlación propuesta por Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) para determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos a partir de la temperatura de estudio. La correlación fue desarrollada a partir de una prueba de titulación realizada a una muestra de aceite. Esta correlación tiene como desventaja que fue diseñada específicamente para el aceite al cual fue realizado el estudio.
	$\delta_A = 32.02 (MW_A)^{0.0041} (T)^{-0.0991}$	La temperatura (T) debe estar en Kelvin, la masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A) obtenido se encuentra en $\text{MPa}^{0.5}$.	Correlación propuesta por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008) para determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos a partir de la masa molar de estos y la temperatura de estudio. Esta correlación fue desarrollada mediante estudios de mecánica cuántica y de la estructura de los asfaltenos.

$$\delta_A = 2.904 + 17.347\rho_A$$

La densidad de los asfaltenos (ρ_A) debe estar en g/cm^3 y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A) obtenido se encuentra en $\text{MPa}^{0.5}$.

Correlación propuesta por Rogel et al. (Rogel et al., 2015) para la determinación del parámetro de solubilidad de los asfaltenos a partir de la densidad de estos. La densidad de los asfaltenos puede ser calculada mediante correlaciones que se han sido propuestas en la literatura. En la Tabla 4 se presentan algunas de las correlaciones que han sido propuestas y que serán tomadas en consideración para el cálculo de este parámetro.

$$A(T) = 0.5614 - (6.667 \times 10^{-4} T)$$

$$\delta_A = \sqrt{A(T) * \rho_A * (0.643 * MW_A^{0.0495})}$$

La temperatura (T) debe estar en Kelvin, la entalpía de vaporización del monómero ($A(T)$) se obtiene en KJ/g , la masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol , la densidad de los asfaltenos (ρ_A) debe estar en kg/m^3 y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A) obtenido se encuentra en $\text{MPa}^{0.5}$.

Correlación desarrollada por Barrera et al. (Barrera et al., 2013) para el cálculo del parámetro de solubilidad de los asfaltenos. Los autores midieron la curva de solubilidad de muestras de asfaltenos convertidas a condiciones in situ. Primero es necesario calcular la entalpía de vaporización del monómero haciendo uso de la correlación propuesta por Akbarzadeh et al. (Akbarzadeh et al., 2005). La densidad de los asfaltenos es calculada haciendo uso de las correlaciones que se presentan en la Tabla 4.

**Volumen
molar de los
asfaltenos**
(v_A)

$$v_A = \frac{MW_A}{\rho_A * 1000}$$

La masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol, la densidad de los asfaltenos (ρ_A) debe estar en kg/m³ y el volumen molar de los asfaltenos (v_A) obtenido se encuentra en m³/kmol.

Debido a que las correlaciones para determinar este parámetro son muy escasas, se propone una relación de otras propiedades para calcular este parámetro. Primero se utiliza alguna de las correlaciones presentadas en la Tabla 4 para determinar la densidad de los asfaltenos. Luego, haciendo uso de la masa molar de los asfaltenos, se realiza el cálculo de este parámetro. La constante 1000 presente en la ecuación tiene como función el ajuste de unidades.

**Parámetro
de
solubilidad
del aceite**
(δ_o)

$$\delta_o = 2.904 + 17.347 \rho_o$$

La densidad del aceite (ρ_o) debe estar en g/cm³ y el parámetro de solubilidad del aceite (δ_o) obtenido se encuentra en MPa^{0.5}.

Correlación obtenida al aplicar la regla de tercio (Vargas & Chapman, 2010) en la correlación propuesta por Wang & Buckley (J. X. Wang & Buckley, 2001). Esta correlación puede ser aplicada para el cálculo en aceites vivos y muertos, según la comprobación realizada en la investigación de Zuo et al (Zuo, Mullins, et al., 2010).

Volumen molar del aceite (v_o)

$$v_{oPatm} = (2.7153534616 \times 10^{-8} \rho_o^3) + (-6.8914335740 \times 10^{-5} \rho_o^2) + (5.8820558935 \times 10^{-2} \rho_o) - 1.6607909182 \times 10^1$$

$$v_{oP} = (2.1528220299 \times 10^{-9} \rho_o^3) + (-3.9891934501 \times 10^{-6} \rho_o^2) + (2.7425695885 \times 10^{-3} \rho_o) - 5.7036901979 \times 10^{-1}$$

La densidad del aceite (ρ_o) debe estar en kg/m³ y volumen molar del aceite (v_o) obtenido se encuentra en m³/kmol.

Estas correlaciones fueron generadas a partir de la Figura 3 del artículo de de Boer et al. (de Boer et al., 1995). La primera correlación (v_{oPatm}) debe ser usada para presiones atmosféricas (0.1 MPa o 14.7 psi) y la segunda (v_{oP}) debe ser usada para presiones mayores a la atmosférica. Las correlaciones están desarrolladas a partir de una prueba realizada a una temperatura constante de 80 °C.

Fracción volumétrica máxima de asfaltos solubles en el aceite ($\Phi_{A \max}$)

$$\Phi_{A \max} = \frac{x_A * v_A}{v_o}$$

La fracción molar de asfaltos (x_A) es adimensional, el volumen molar de los asfaltos (v_A) se encuentra en m³/kmol, el volumen molar del aceite (v_o) se encuentra en m³/kmol y la fracción volumétrica máxima de asfaltos solubles en el aceite ($\Phi_{A \max}$) obtenido es adimensional.

Para el cálculo de este parámetro no se hace uso de correlaciones, sino que se hace uso de la relación de otras propiedades. En la Tabla 4 se encuentra la manera de calcular la fracción molar de los asfaltos.

Tabla 4. Correlaciones y ecuaciones para el cálculo de parámetros adicionales necesarios

Parámetro	Correlación	Unidades	Descripción
Densidad de los asfaltenos (ρ_A)	$\rho_A = 1.1767(MW_A)^{0.00398}(T)^{-0.0035}$	La temperatura (T) debe estar en Kelvin, la masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol y la densidad de los asfaltenos (ρ_A) calculada se encuentra en kg/m ³ .	Correlación desarrollada por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008) para el cálculo de la densidad de los asfaltenos. Esta correlación fue desarrollada mediante estudios de mecánica cuántica y de la estructura de los asfaltenos.
	$\rho_A = 1100 + 100 \left(1 - \exp \left(-\frac{MW_A}{3850} \right) \right)$	La masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol y la densidad de los asfaltenos (ρ_A) calculada se encuentra en kg/m ³ .	Correlación desarrollada por Barrera et al. (Barrera et al., 2013) para el cálculo de la densidad de los asfaltenos a partir de su masa molar. Esta correlación fue planteada a partir de los estudios realizados a los asfaltenos usados en la investigación.
Fracción molar de los asfaltenos (x_A)	$x_A = \frac{\left(\frac{w_A}{100} \right) * MW_o}{MW_A}$	El porcentaje másico de asfaltenos (w_A) es adimensional, la masa molar del aceite (MW_o) debe estar en g/mol, la masa molar de los asfaltenos (MW_A) debe estar en g/mol y la fracción molar de los asfaltenos (x_A) obtenida es adimensional.	Relación de propiedades planteada para determinar la fracción molar de los asfaltenos presentes en el aceite. El porcentaje másico de asfaltenos (w_A) es obtenido del análisis SARA.

Como se mencionó anteriormente, las correlaciones presentadas en las tablas fueron elegidas por el amplio estudio que llevó a desarrollarlas y, sobre todo, por su sencillez de aplicación. Muchas otras correlaciones fueron descartadas por diferentes motivos, entre ellos la información de entrada que era necesaria para usarlas, su baja confiabilidad, su dificultad de aplicación, etc. En el trabajo de Olaya (Olaya Marín, 2020) se presentan muchas más correlaciones que pueden ser usadas para el cálculo de del parámetro de solubilidad del aceite y se hace gran énfasis en las que dependen del índice de refracción. Sin embargo, estas fueron descartadas dado que para cualquier muestra de aceite no se conoce su índice de refracción. No obstante, la única correlación presentada en la Tabla 3 para el cálculo del parámetro de solubilidad del aceite es la propuesta por Wang y Buckley, la cual fue desarrollada de una relación entre la densidad y el índice refractivo.

También es posible determinar el parámetro de solubilidad del aceite a partir de propiedades e información con la que sí se cuenta normalmente, como lo es la viscosidad y el análisis SARA. Sin embargo, según Olaya (Olaya Marín, 2020), a condiciones de yacimiento la mejor alternativa es calcular el parámetro de solubilidad del aceite a partir de datos PVT, como lo es la densidad. Los métodos desarrollados a partir del índice de refracción, la viscosidad o el análisis SARA, no brindan buena confiabilidad debido a la dificultad que se tiene para medir estas propiedades a condiciones de subsuelo (altas temperaturas y presiones).

3.2 ECUACIÓN DE HIRSCHBERG ET AL. AJUSTADA PARA DETERMINAR LA PRESIÓN UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Normalmente, la ecuación propuesta en el modelo de Hirschberg et al. es usada para determinar la fracción volumétrica máxima de asfaltenos que pueden estar solubles en el aceite a ciertas condiciones termodinámicas. Sin embargo, el objetivo de esta investigación es determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos y no esta fracción volumétrica máxima. Es por ello que en la investigación de Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019) replantearon esta ecuación, de tal manera que fuera posible evaluar la estabilidad de los asfaltenos.

$$F = \ln(\Phi_A) + 1 - \frac{v_A}{v_o} + \frac{v_A}{RT} (\delta_o - \delta_A)^2 \quad 11$$

Donde, los subíndices A representan los asfaltenos (soluto) y o representan el aceite sin asfaltenos (solvente). Además, Φ_A es la fracción volumétrica de asfaltenos solubles en el aceite, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, v es el volumen molar y δ es el parámetro de solubilidad.

Haciendo uso de la ecuación 11 es posible determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos para las condiciones termodinámicas con las que fueron calculados los parámetros de alta importancia. F es la función que evalúa la estabilidad de los asfaltenos en el aceite para las condiciones dadas. Cuando $F < 0$ no hay precipitación de asfaltenos y estos se encuentran estables, mientras que, si $F \geq 0$ los asfaltenos se desestabilizan y comenzarán a precipitar. Cuando la función F tiene un valor menor a 0, esta indica que la fracción volumétrica de asfaltenos que están en solución dentro del aceite a las condiciones termodinámicas dadas, se encuentra por debajo del límite máximo que puede haber en el aceite a dichas condiciones. Cuando la fracción volumétrica de asfaltenos supera el límite máximo, la función F toma un valor positivo e indica que se generó una inestabilidad dentro del sistema. La ecuación 11 se usará en esta investigación para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos.

3.3 CONSIDERACIONES ADICIONALES

Teniendo definidas las correlaciones para determinar los parámetros de alta importancia y la ecuación para usar estos datos calculados, el siguiente paso es evaluar las correlaciones con datos reales y elegir cual de todas estas va a ser usada para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos. Pero antes de esto, se van a detallar las consideraciones adicionales al modelo original que van a ser aplicadas.

- La manera de determinar los parámetros de la ecuación de Hirschberg et al. no será igual que la propuesta en el modelo original, sino que se tendrán en cuenta las correlaciones presentadas en esta investigación.
- La masa molar de los asfaltenos necesaria para realizar los cálculos en algunas correlaciones tendrá un valor constante de 750 g/mol. Esta consideración se toma debido a que en la literatura no hay mucha información ni correlaciones útiles para determinar esta propiedad. Debido a que las moléculas de asfaltenos están presentes como monómeros en el aceite al momento en que comienzan a precipitar (Arya et al., 2016) y a todas las razones que ya anteriormente fueron mencionadas es que se toma este valor constante.
- El volumen molar y el parámetro de solubilidad de los asfaltenos tendrán valores constantes. Estos valores serán calculados haciendo uso de las correlaciones que ya fueron presentadas anteriormente y teniendo en cuenta la consideración de que los asfaltenos tienen una masa molar de 750 g/mol.

4. EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES Y EJEMPLOS DE APLICACIÓN

4.1 EVALUACIÓN DE LAS CORRELACIONES USADAS PARA DETERMINAR LOS PARÁMETROS DE ALTA IMPORTANCIA

En esta sección se evaluarán cada una de las correlaciones presentadas en la Tabla 3 y la Tabla 4, para de esta manera elegir las que van a ser usadas en el cálculo de la presión umbral de precipitación de asfaltenos. En la evaluación se van a tener en cuenta 2 consideraciones:

1. Los resultados obtenidos se deben encontrar dentro del rango que los autores han establecido para el parámetro que se esté evaluando.
2. Las correlaciones serán evaluadas y sus resultados comparados con información que haya sido determinada experimentalmente o ajustada mediante ecuaciones de estado.

Los resultados obtenidos en las correlaciones evaluadas serán comparados con respecto a la información reportada en la investigación de Olaya (Olaya Marín, 2020), debido a que estos datos fueron determinados experimentalmente o fueron ajustados mediante información experimental.

4.1.1 PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS (δ_A)

Debido a que algunas de las correlaciones seleccionadas para determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos necesitan como información de entrada la densidad de los asfaltenos, primero se evaluarán las dos correlaciones enfocadas en determinar esta propiedad.

4.1.1.1 Evaluación de las correlaciones para determinar la densidad de los asfaltenos

De acuerdo con varios autores (Yarranton & Masliyah, 1996; J. X. Wang, 2000; González Rodríguez, 2008) la densidad de los asfaltenos ronda entre valores de 1.13 g/cm³ y 1.2 g/cm³. En investigaciones más recientes (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015) se encuentra que el rango entre el que varía la densidad de los asfaltenos es mucho más amplio al que se venía reportando anteriormente. Este rango puede variar entre los 0.933 g/cm³ hasta los 1.354

g/cm³. En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos al evaluar las correlaciones que tienen como finalidad calcular la densidad de los asfaltenos. Se realizó el cálculo para un rango de masas molares de entre 500 y 1000 g/mol, rango en el que se encuentra esta propiedad según las investigaciones mencionadas anteriormente. En el caso de la correlación propuesta por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008) se trabajó con una temperatura constante de 296.15 K. En ambos casos se observa que el valor de las densidades calculadas se encuentra por debajo del rango sugerido por el primer grupo de autores (Yarranton & Masliyah, 1996; J. X. Wang, 2000; González Rodríguez, 2008) pero sí se encuentran dentro del rango propuesto por el grupo de autores con publicaciones más recientes (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015). Para el caso de los cálculos obtenidos comparados en base al rango presentado por los primeros autores (Yarranton & Masliyah, 1996; J. X. Wang, 2000; González Rodríguez, 2008), se pensaría que ambas correlaciones están entregando valores erróneos; no obstante, cabe destacar que las afirmaciones realizadas por los autores fueron basadas en estudios donde las masas molares de los asfaltenos eran muy superiores a los que se aceptan actualmente. Teniendo en cuenta el rango definido por los autores más recientes (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015), los resultados obtenidos por las correlaciones evaluadas sí se encuentran dentro de este rango, muy seguramente debido a que las masas molares que presentaron las muestras evaluadas por los autores para definir este rango (masas molares de asfaltenos de entre 500 y 2000 g/mol).

Tabla 5. Evaluación de las correlaciones para determinar la densidad de los asfaltenos.

MW_A	Densidad asfaltenos (g/cm ³)				
	(Sabbaghi et al., 2008)	(Barrera et al., 2013)			
			720	1.184	1.117
			740	1.184	1.117
			760	1.184	1.118
			780	1.184	1.118
500	1.182	1.112	800	1.185	1.119
520	1.183	1.113	820	1.185	1.119
540	1.183	1.113	840	1.185	1.120
560	1.183	1.114	860	1.185	1.120
580	1.183	1.114	880	1.185	1.120
600	1.183	1.114	900	1.185	1.121
620	1.183	1.115	920	1.185	1.121
640	1.184	1.115	940	1.185	1.122
660	1.184	1.116	960	1.185	1.122
680	1.184	1.116	980	1.186	1.122
700	1.184	1.117	1000	1.186	1.123

Aunque ambas correlaciones fueron desarrolladas a partir de estudios a masas molares de asfaltenos con valores bastantes altos, en la de Barrera et al. (Barrera et al., 2013) el análisis

alcanzó a tener en cuenta las masas molares que se encuentran dentro del rango de entre 500 y 1000 g/mol. Para la correlación propuesta por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008), este rango de estudio fue prácticamente despreciado. Además, la correlación desarrollada por Barrera et al. (Barrera et al., 2013) para la determinación de la densidad de los asfaltenos tiene un buen ajuste, con respecto a un conjunto de cuatro (4) muestras de asfaltenos analizadas en esa investigación. La desviación absoluta promedio de esta correlación fue de 0.011 g/cm^3 .

Los resultados arrojados por estas correlaciones se compararon con el dato de densidad del asfalteno que fue evaluado en la investigación de Olaya (Olaya Marín, 2020). En la correlación propuesta por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008), se obtuvo una diferencia promedio del 2.4%, mientras que, en la correlación de Barrera et al. (Barrera et al., 2013) la diferencia promedio fue de 7.8% (ver Tabla 6). Cabe destacar que la densidad del asfalteno reportada por Olaya no fue determinada experimentalmente, sino que fue calculada mediante una correlación basada en el análisis elemental de la muestra de asfalteno. Esta correlación presenta mejores predicciones debido a que tiene en cuenta una mayor cantidad de parámetros específicos que fueron determinados experimentalmente del asfalteno; sin embargo, como está en función de parámetros con los que no se cuenta comúnmente, no se tuvo en cuenta en esta investigación.

Tabla 6. Comparación entre la densidad reportada por Olaya y la calculada por las correlaciones de Sabbaghi et al. y Barrera et al.

<i>Masa molar de los asfaltenos (g/mol) (Olaya)</i>	<i>Densidad de los asfaltenos (g/cm³) (reportada por Olaya)</i>	<i>Densidad de los asfaltenos (g/cm³) (calculada con correlación de Sabbaghi et al.)</i>	<i>Densidad de los asfaltenos (g/cm³) (calculada con correlación de Barrera et al.)</i>
687.48	1.213	1.184	1.116

Teniendo en cuenta todo este análisis y, sobre todo, los resultados entregados por estas dos correlaciones en el cálculo del parámetro de solubilidad de los asfaltenos que será usado posteriormente para evaluar la ecuación 11, se define hacer uso de la correlación propuesta por Barrera et al (Barrera et al., 2013).

Teniendo ya definida la correlación que se va a usar para determinar la densidad de los asfaltenos se procede a evaluar las cuatro (4) correlaciones, presentes en la Tabla 3, para determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos. De acuerdo con Andersen y Speight (S. I. Andersen & Speight, 2001) el parámetro de solubilidad de los asfaltenos ronda entre valores de 19 y 24 $\text{MPa}^{1/2}$. Investigaciones más recientes (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015) reportan que el rango en el que se encuentra este parámetro es de 17.6 $\text{MPa}^{1/2}$ a 21.7 $\text{MPa}^{1/2}$; incluso afirman que en ciertos casos este valor puede ser mayor al límite superior que reportaron.

4.1.1.2 Correlación de Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984)

La primera correlación en ser evaluada será la que propusieron Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984). Como se observa en la Tabla 3, esta correlación solamente depende de la temperatura como dato de entrada para realizar el cálculo. Haciendo uso de una temperatura de 296.15 K se obtiene un parámetro de solubilidad de los asfaltenos de $19.55 \text{ MPa}^{1/2}$, valor que se encuentra dentro del rango propuesto por los autores. Al compararla con el valor obtenido por Olaya (Olaya Marín, 2020) en su estudio, se encontró una diferencia del 20% (subestimado). No obstante, como ya fue mencionado en la Tabla 3, esta correlación fue diseñada específicamente para el aceite en el que se realizó el estudio. Si se quisiera aplicar esta correlación para otros tipos de aceites debería realizarse un estudio experimental al comportamiento del parámetro de solubilidad de los asfaltenos con respecto a la temperatura $\left(\frac{d\delta_A}{dT}\right)$, lo que haría que la constante 1.07×10^{-3} cambiara con cada aceite. Debido a la variabilidad de este parámetro con la naturaleza del aceite, esta correlación no se considera adecuada para los propósitos de esta investigación; por lo cual, no será tomada en cuenta para el desarrollo de este estudio.

4.1.1.3 Correlación de Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008)

La segunda correlación para determinar el parámetro de solubilidad de los asfaltenos presentada en la Tabla 3 es la desarrollada por Sabbaghi et al. (Sabbaghi et al., 2008). A diferencia de la correlación evaluada anteriormente, esta nueva involucra la masa molar de los asfaltenos (además de la temperatura) como dato de entrada para realizar el cálculo. Aplicando la correlación para la temperatura de prueba que se viene trabajando (296.15 K) y la masa molar de asfaltenos que fue definida anteriormente (750 g/mol) se obtiene un parámetro de solubilidad de los asfaltenos de $18.72 \text{ MPa}^{1/2}$. Este valor se encuentra ligeramente por debajo del rango establecido por Andersen & Speight (S. I. Andersen & Speight, 2001) pero sí se encuentra dentro del rango propuesto por Lesueur y por Amjad-Iranagh et al. (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015). Al igual como se definió en la sección 4.1.1.1, esto puede deberse a las masas molares de los asfaltenos que fueron usadas o definidas al momento de realizar los estudios de los autores que proponen los rangos de este parámetro.

Realizando el cálculo para los datos del asfalteno trabajado en la investigación de Olaya (Olaya Marín, 2020) se obtuvo una diferencia de 23%. Como ya se analizó en la sección 4.1.1.1, las correlaciones desarrolladas por Sabbaghi et al. fueron hechas a partir de estudios a asfaltenos con masas molares muy superiores a 750 g/mol. Debido a esta razón la correlación es descartada del estudio.

4.1.1.4 Correlación de Rogel et al. (Rogel et al., 2015)

La siguiente correlación por evaluar es la propuesta por Rogel et al. (Rogel et al., 2015). Esta correlación tiene como dato de entrada la densidad de los asfaltenos para realizar el cálculo. Esta densidad de los asfaltenos será calculada con la correlación de Barrera et al., tal y como se definió en la sección 4.1.1.1. Para una masa molar de 750 g/mol se obtiene un parámetro de solubilidad de los asfaltenos de $22.29 \text{ MPa}^{1/2}$, valor que se encuentra dentro del rango establecido Andersen & Speight (S. I. Andersen & Speight, 2001) y fuera del rango propuesto por Lesueur y por Amjad-Iranagh et al. (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015). Como ya fue mencionado al final de la sección 4.1.1.1, Amjad-Iranagh et al. (Amjad-Iranagh et al., 2015) acepta el rango definido por Lesueur (Lesueur, 2009), pero afirma que se pueden obtener parámetros de solubilidad de asfaltenos mayores al límite superior de este rango propuesto.

Al evaluar la correlación con el dato obtenido por Olaya (Olaya Marín, 2020) se obtiene una diferencia del 1%. Al obtener valores que se encuentran dentro del rango indicado por los autores para este parámetro (S. I. Andersen & Speight, 2001) y, sobre todo, al conseguir una diferencia tan baja con respecto al dato calculado por Olaya (Olaya Marín, 2020), esta correlación será tenida en cuenta para evaluar la ecuación 11.

4.1.1.5 Correlación de Barrera et al. (Barrera et al., 2013)

Por último, se tiene la correlación desarrollada por Barrera et al. (Barrera et al., 2013) para el cálculo del parámetro de solubilidad de los asfaltenos. Esta correlación necesita como información de entrada la temperatura de estudio, la densidad de los asfaltenos y la masa molar de los asfaltenos. Primero es necesario determinar la entalpía de vaporización del monómero ($A(T)$) haciendo uso de la correlación propuesta por Akbarzadeh et al. (Akbarzadeh et al., 2005). Luego, junto con la densidad de los asfaltenos hallada con la correlación de Barrera et al. y la masa molar de los asfaltenos definida para esta investigación, se realiza el cálculo del parámetro de solubilidad de los asfaltenos y se obtiene un resultado de $19.05 \text{ MPa}^{1/2}$. El valor calculado mediante esta correlación se encuentra dentro de los rangos establecidos por Andersen & Speight (S. I. Andersen & Speight, 2001) y por Lesueur y por Amjad-Iranagh et al. (Lesueur, 2009; Amjad-Iranagh et al., 2015). Al realizar la comparación con el resultado obtenido por Olaya (Olaya Marín, 2020) se obtiene una diferencia del 21%. Debido a esta gran diferencia con respecto al dato reportado por Olaya, esta correlación es descartada.

Para concluir esta sección, la correlación que será usada en un futuro para evaluar la ecuación 11 y de esta manera determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos es la propuesta por Rogel et al. (ecuación 12).

$$\delta_A = 2.904 + 17.347\rho_A \quad 12$$

4.1.2 VOLUMEN MOLAR DE LOS ASFALTENOS (v_A)

En el caso del volumen molar de los asfaltenos no se encontró alguna correlación que determinara de una manera adecuada este parámetro. Debido a esto, fue necesario determinarlo de una manera indirecta a partir de otras propiedades del asfalteno. De acuerdo con Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) el volumen molar de los asfaltenos se encuentra en el rango de entre 1 y 10 m³/kmol. Las investigaciones previas que han aplicado este modelo suelen usar un valor constante al momento de usar este parámetro. En la investigación original (Hirschberg et al., 1984) se usa un valor de 4 m³/kmol, en el trabajo de de Boer et al. (de Boer et al., 1995) trabajan con 1 m³/kmol y Wang & Buckley (J. X. Wang & Buckley, 2001) hacen uso de un volumen molar de los asfaltenos de 2.5 m³/kmol. En su trabajo de grado, Wang (J. X. Wang, 2000) afirma que el valor del volumen molar de los asfaltenos debe ser mayor a 1.5 m³/kmol debido a que trabajar con valores menores puede dar como resultado predicciones de presión umbral de precipitación de asfaltenos muy altas. En investigaciones más recientes (Fuerte Beltrán et al., 2011; Olaya Marín, 2020) se reportan valores de volumen molar de los asfaltenos inferiores a 1 m³/kmol.

En esta investigación no se definirá un valor constante para este parámetro, sino que será calculado mediante la ecuación 13.

$$v_A = \frac{MW_A}{\rho_A * 1000} \quad 13$$

Teniendo ya definido el valor de la masa molar de asfaltenos que se empleará en esta investigación (750 g/mol) y con ayuda de la densidad de los asfaltenos calculada con la correlación de Barrera et al. (Barrera et al., 2013) es posible determinar el volumen molar de los asfaltenos. La constante 1000 que aparece en el denominador de la ecuación 13 es usada para obtener los resultados en las unidades de m³/kmol.

Posteriormente se procede a evaluar la manera de calcular el volumen molar de los asfaltenos. Con un valor de masa molar de 750 g/mol y la densidad calculada para esta misma masa molar se obtiene un volumen molar de asfaltenos de 0.671 m³/kmol; sin embargo, teniendo en cuenta el rango definido en el que se encuentra este parámetro, los valores que han usado distintos autores en sus investigaciones y la afirmación realizada por Wang, podría concluirse que la manera como se calcula el volumen molar de los asfaltenos en esta investigación entrega valores erróneos y no debería ser aplicada. No obstante, como se ha venido afirmando

previamente, todos estos estudios fueron realizados a asfaltenos con masas molares muy superiores a las que se trabaja en esta investigación. Esto implica que el volumen molar de los asfaltenos también sea superior. Fuerte Beltrán et al. (Fuerte Beltrán et al., 2011) hace uso de un volumen molar de los asfaltenos de $0.97 \text{ m}^3/\text{kmol}$, mientras que, Olaya (Olaya Marín, 2020) reporta un volumen molar de $0.567 \text{ m}^3/\text{kmol}$ para el asfalteno de su estudio. Este valor demuestra que también es posible hacer uso de volúmenes molares de asfaltenos inferiores a $1 \text{ m}^3/\text{kmol}$. No fue posible realizar la comparación con datos experimentales o ajustados de otras publicaciones, ya que en la mayoría de las investigaciones se trabajan con valores constantes o simplemente no se reporta el valor del volumen molar de los asfaltenos usado. Debido a esto y para tener concordancia con las afirmaciones y suposiciones que se han planteado en esta investigación, se hará uso de esta manera de calcular el volumen molar de los asfaltenos aun así se encuentre fuera del rango recomendado.

4.1.3 PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD DEL ACEITE (δ_o)

Tal y como se indicó previamente, para determinar el parámetro de solubilidad del aceite se han desarrollado gran número de correlaciones. Sin embargo, debido a todas las consideraciones tomadas en esta investigación, solo se tendrá en cuenta y se presenta la correlación obtenida al aplicar la regla de tercio (Vargas & Chapman, 2010) en la correlación propuesta por Wang & Buckley (J. X. Wang & Buckley, 2001).

$$\delta_o = 2.904 + 17.347 \rho_o \quad 14$$

Teniendo en cuenta los datos reportados que se tienen de las investigaciones que han aplicado el modelo de Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984) o han determinado el valor del parámetro de solubilidad del aceite, se puede concluir que este se encuentra entre un rango de 14 y $20 \text{ MPa}^{1/2}$ (Ramos et al., 2013; Chandio et al., 2015; Pedersen et al., 2020; Sampaio et al., 2021). Cabe destacar que, al igual que sucedió con el parámetro de solubilidad de los asfaltenos, en algunos casos específicos el parámetro de solubilidad del aceite puede ser mayor al del límite superior del rango establecido. De acuerdo con Olaya (Olaya Marín, 2020), esta correlación arroja resultados coherentes y reales. A continuación, se muestra una tabla comparativa entre los valores que fueron determinados experimentalmente o ajustados y los hallados mediante la correlación.

Tabla 7. Tabla comparativa del parámetro de solubilidad de aceite

Fuente	Reportado	Correlación	Diferencia (%)
(Kraiwattanawong et al., 2009)	15.6	18.29	17%
(Chandio et al., 2015)	18.51	16.59	10%
	20.74	18.52	11%
	19.48	18.27	6%
	21.62	19.23	11%
	17.66	18.29	4%
(Shoushtari et al., 2020)	15.79	17.39	10%

En promedio se obtuvo una diferencia del 10% entre las predicciones arrojadas por la correlación y los datos reportados por los autores. Cabe resaltar que, fruto de la revisión bibliográfica realizada en esta investigación, en la mayoría de los datos reportados por los autores el estudio fue realizado en muestras de crudo muerto.

4.1.4 VOLUMEN MOLAR DEL ACEITE (v_o)

En el caso del volumen molar del aceite fue necesario desarrollar unas correlaciones a partir de la figura 3 presentada en la investigación de de Boer et al. (de Boer et al., 1995). Esta figura fue desarrollada a partir del estudio que se realizó a muestras de aceite vivo, para distintos valores de presión y una temperatura constante de 80 °C. A partir de esta figura fueron desarrolladas 2 correlaciones polinómicas de tercer grado: una para cuando se realice el cálculo a presión atmosférica y otra para cuando se trabajen con presiones mayores a la atmosférica. Esto se realizó de esta manera según las conclusiones que entregaron los autores en su investigación (de Boer et al., 1995). En el caso de la correlación para presión atmosférica (ecuación 15) se obtuvo un ajuste R^2 de 0.81, mientras que, la correlación para presiones mayores a la atmosférica (ecuación 16) tuvo un ajuste R^2 de 0.97. Debido a que en esta investigación se busca determinar el umbral de precipitación de asfaltenos a condiciones de yacimiento, la ecuación 15 prácticamente no será usada.

$$v_{oPatm} = (2.7153534616 \times 10^{-8} \rho_o^3) + (-6.8914335740 \times 10^{-5} \rho_o^2) + (5.8820558935 \times 10^{-2} \rho_o) - 1.6607909182 \times 10^1 \quad 15$$

$$v_{oP} = (2.1528220299 \times 10^{-9} \rho_o^3) + (-3.9891934501 \times 10^{-6} \rho_o^2) + (2.7425695885 \times 10^{-3} \rho_o) - 5.7036901979 \times 10^{-1} \quad 16$$

Para evaluar la correlación generada para presiones mayores a la presión atmosférica, se procede a comparar las predicciones entregadas por esta correlación vs los resultados obtenidos por Olaya (Olaya Marín, 2020) en la figura 4-2B. Primero se digitalizaron los datos que se encuentran en esta imagen. Luego, se realizó el cálculo del volumen molar del aceite para las presiones mayores a la presión de burbuja (1400 psia). En la Tabla 8 se presentan los resultados de esta comparación.

Tabla 8. Comparación entre los resultados obtenidos por Olaya y los valores entregados por la correlación para el volumen molar del aceite.

<i>Presión (psia)</i>	<i>v_o (m³/kmol)</i>		<i>Diferencia (%)</i>
	<i>(Olaya Marín, 2020)</i>	<i>Correlación</i>	
1400	0.163	0.160	2%
1700	0.162	0.161	1%
1800	0.162	0.161	1%
1900	0.162	0.162	0%
2000	0.162	0.162	0%
2500	0.162	0.163	1%
3000	0.161	0.164	2%
3500	0.160	0.166	3%
4000	0.160	0.167	5%
4500	0.160	0.168	5%
5000	0.159	0.169	6%

En promedio se obtuvo una diferencia de 6% en comparación con los datos que fueron ajustados con información experimental por Olaya. A partir de estos datos se concluye que la correlación entrega resultados confiables y será usada para determinar el volumen molar del aceite necesario para el cálculo de la presión umbral de precipitación de asfaltenos.

4.1.5 FRACCIÓN VOLUMÉTRICA MÁXIMA DE ASFALTENOS SOLUBLES EN EL ACEITE ($\Phi_{A \text{ max}}$)

En el caso de la fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el aceite no se usa una correlación, sino que se determina a partir de la relación de otros parámetros.

$$\Phi_{A \max} = \frac{x_A * v_A}{v_o} \quad 17$$

De la información necesaria para determinar este parámetro, los volúmenes molares para el aceite y los asfaltenos son calculados de la manera como ya se indicó anteriormente (secciones 4.1.4 y 4.1.2 respectivamente). La fracción molar de asfaltenos (x_A) es calculada con la ecuación 18 (Computer Modelling Group LTD, 2020). Aplicando la relación que existe entre algunas propiedades del aceite y los asfaltenos es posible determinar esta fracción molar.

$$x_A = \frac{\left(\frac{w_A}{100}\right) * MW_o}{MW_A} \quad 18$$

Para este parámetro no fue posible realizar una comparación con información experimental y determinar su eficacia, ya que es exigua la información reportada en la literatura al respecto a este parámetro. Además, al ser una relación de otros parámetros, su efectividad al momento de calcular esta fracción volumétrica depende principalmente de la capacidad que tengan las correlaciones usadas para determinar los parámetros que relaciona. A continuación, se muestra una tabla con el resumen de las correlaciones (Tabla 9) que van a ser usadas para calcular los parámetros de alta importancia de la ecuación de Hirschberg et al.

Tabla 9. Resumen de las correlaciones usadas para determinar los parámetros de alta importancia de la ecuación de Hirschberg et al. (Hirschberg et al., 1984)

<i>Parámetro</i>	<i>Correlación</i>
<i>Parámetro de solubilidad de los asfaltenos (δ_A)</i>	$\delta_A = 2.904 + 17.347 \rho_A$
<i>Volumen molar de los asfaltenos (v_A)</i>	$v_A = \frac{MW_A}{\rho_A * 1000}$
<i>Parámetro de solubilidad del aceite (δ_o)</i>	$\delta_o = 2.904 + 17.347 \rho_o$
<i>Volumen molar del aceite (v_o)</i>	$v_o = (2.1528220299 \times 10^{-9} \rho_o^3) + (-3.9891934501 \times 10^{-6} \rho_o^2) + (2.7425695885 \times 10^{-3} \rho_o) - 5.7036901979 \times 10^{-1}$
<i>Fracción volumétrica máxima de asfaltenos solubles en el aceite ($\Phi_{A \max}$)</i>	$\Phi_{A \max} = \frac{x_A * v_A}{v_o}$

Teniendo en cuenta las correlaciones mostradas en la Tabla 9, un resumen de la información que es necesaria para aplicar la metodología presentada en esta investigación es la siguiente:

- Temperatura y presión de yacimiento
- Presión de saturación a la temperatura de yacimiento
- Porcentaje en peso de asfaltenos (proveniente del análisis SARA)
- Masa molar del aceite
- Densidades del aceite para el rango de entre la presión de saturación y la presión de yacimiento

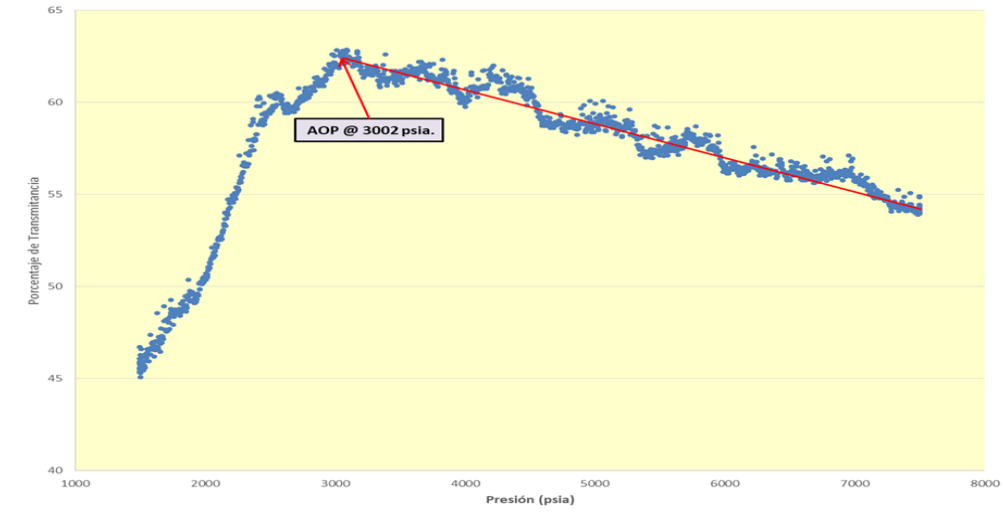
4.2 EVALUACIÓN DE LA ECUACIÓN PARA DETERMINAR LA PRESIÓN UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Ya habiendo definido las correlaciones que se van a usar para determinar los parámetros de alta importancia, el siguiente paso es evaluar la efectividad de la ecuación que fue establecida para calcular la presión umbral de precipitación de asfaltenos (ecuación 11). La evaluación será realizada con ayuda de información experimental de un campo colombiano ubicado en la cuenca del Valle Superior del Magdalena. Todos los datos experimentales e información del aceite evaluado se encuentran en la sección de Anexos.

4.2.1 INFORMACIÓN DEL CAMPO

La información experimental correspondiente a este campo será llamada Campo Colombiano (CC). El fluido de este campo es relativamente liviano, con una gravedad API de 30. El campo tiene un total de 13 pozos perforados (septiembre de 2018), pero en este caso se trabajará con la información experimental que fue determinada para una muestra de fluido de un pozo del campo. El pozo en cuestión tiene una temperatura de yacimiento de 234 °F y una presión de yacimiento de 4033 psia (enero de 2020). Para una temperatura de 230 °F, la presión de saturación (burbuja) del aceite es de 992 psia. El análisis SARA del fluido reporta un porcentaje de asfaltenos del 2.76%. A una muestra del fluido se le realizó un análisis de espectroscopia infrarroja en el rango de longitud de onda cercano (Near-infrared spectroscopy, NIR) en la que de acuerdo con el análisis de cambio de transmitancia (T) fue posible determinar una presión umbral de precipitación de asfaltenos de 3002 psia (ver Figura 18). Esta prueba fue realizada para una temperatura de 230°F. Cabe resaltar que esta información de AOP no será usada para ningún tipo de ajuste ni calibración, solamente se tendrá en cuenta para determinar qué tan acertado fue el pronóstico entregado por la metodología presentada en esta investigación. Conociendo la presión umbral de precipitación

de asfaltenos para este aceite, se establece un rango de estudio de presiones de entre 2500 y 3500 psia.



*Figura 18. Porcentaje de transmitancia para una muestra de un pozo de CC. ($\lambda=1551$ nm).
Temperatura = 230°F.*

4.2.2 AJUSTE DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL HACIENDO USO DEL SOFTWARE CMG

Antes de realizar los cálculos de los parámetros de alta importancia, es necesario realizar un ajuste de toda la información experimental que se tenga haciendo uso de un software. En esta investigación se hará uso del módulo WINPROP del software CMG. Este ajuste se efectúa debido a que es necesario realizar un proceso de fraccionamiento a la fracción plus del aceite, con el fin de que la fracción más pesada tenga una masa molar de 750 g/mol. Esto con la necesidad de cumplir con las suposiciones realizadas en esta investigación. Haciendo uso del software se ajusta la siguiente información experimental (Anexos):

- Prueba de expansión a composición constante (CCE) para temperaturas de 150°F y 230°F.
- Presión de saturación (burbuja, P_b) para temperaturas de 150°F y 230°F.
- Prueba de viscosidad del aceite para temperaturas de 150°F y 230°F.

Se hizo principal énfasis en ajustar la densidad del aceite que se encuentra en la prueba de expansión a composición constante para una temperatura de 230°F, debido a que esta es la propiedad primordial para el cálculo de los parámetros del aceite (parámetro de solubilidad y volumen molar), además que la temperatura de la prueba se encuentra a una temperatura cercana a la temperatura del yacimiento.

A partir de la información PVT ajustada en el simulador se generaron densidades (cálculos flash) cada 50 psia dentro del rango de estudio propuesto.

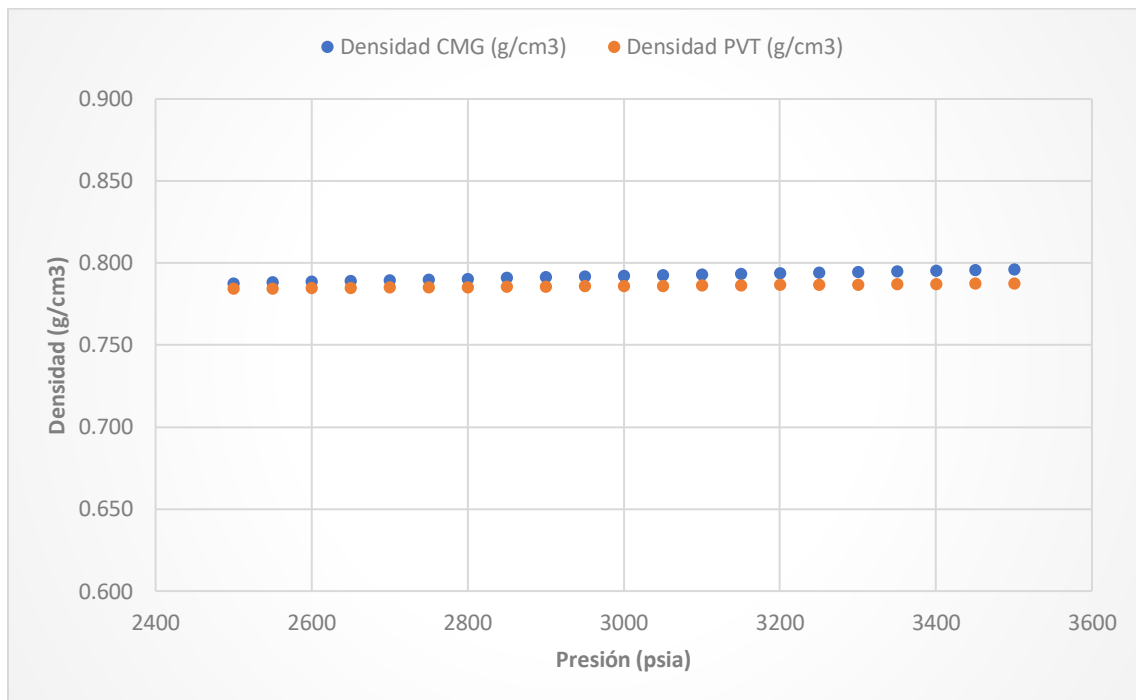


Figura 19. Comparación entre la densidad determinada experimentalmente y la densidad ajustada mediante WINPROP.

En la Figura 19 se presenta una comparación, para el rango de estudio establecido, entre la densidad de la prueba CCE y los datos entregados por el simulador después de haber realizado el ajuste. Gráficamente se observa una gran discrepancia entre ambos conjuntos de densidades. Sin embargo, la diferencia porcentual entre estas tiene un valor promedio de 0.78%. Debido a que el porcentaje de diferencia es tan bajo, el cálculo de los parámetros del aceite hará con las densidades obtenidas del simulador.

4.2.3 CÁLCULO DE LA PRESIÓN UMBRAL DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS PARA UN CAMPO COLOMBIANO

Teniendo todo lo necesario para calcular los parámetros de alta importancia de la ecuación 11, solamente falta por definir la temperatura (T) que se va a usar y el valor de la constante de los gases (R). En el caso de la temperatura, se va a hacer uso de 230 °F debido a que la presión umbral de precipitación de asfaltenos con la que se va a evaluar la metodología fue determinada a esta temperatura. Además, esta temperatura es muy cercana a la del yacimiento. Por otro lado, para la constante de los gases fue necesario realizar un análisis dimensional para determinar el valor de esta.

$$R = 0.0083145 \frac{m^3 * MPa}{kmol * K}$$

Teniendo definidos todos los parámetros necesarios para hacer uso de la ecuación, se procede a evaluar la metodología propuesta en esta investigación. En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos al aplicar los cálculos en el rango de presiones establecido, incluyendo la presión umbral de precipitación de asfaltenos hallada experimentalmente. Subrayado de color verde se encuentra el resultado para la AOP determinada experimentalmente; mientras que, subrayado de color rojo se encuentran los resultados obtenidos por la metodología propuesta.

Siguiendo el criterio de evaluación propuesto para la ecuación 11, la presión en la que F pasa de tener un valor negativo a un valor positivo es de 3100 psia. Esto indica que, la presión umbral de precipitación de asfaltenos hallada mediante esta metodología se encuentra en el rango de presiones de entre 3100 y 3150 psia. Aplicando los cálculos cada 10 psia para el rango en el que se determinó que se encuentra la AOP mediante esta metodología, se encontró que esta se encuentra específicamente a una presión de 3130 psia. Esta presión, comparada con la que se determinó experimentalmente, arroja una diferencia de 4.1%.

A partir de esta metodología también es posible calcular la cantidad de asfaltenos que precipitan para la presión que está siendo evaluada. Primero, se calcula la fracción en peso de asfaltenos disueltos en el aceite (S_a) mediante la ecuación 19. Luego, haciendo uso del porcentaje en peso de asfaltenos proveniente del SARA, se determina el porcentaje en peso de asfaltenos que han precipitado para la presión que está siendo evaluada (ecuación 20).

$$S_A = \frac{\Phi_A \left(\frac{MW_A}{V_A} \right)}{\left((1 - \Phi_A) \left(\frac{MW_o}{V_o} \right) \right) + \left(\Phi_A \left(\frac{MW_A}{V_A} \right) \right)} \quad 19$$

$$\% w_{A \text{ Precipitados}} = \% w_A - (S_A * 100) \quad 20$$

Tabla 10. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para un aceite de un campo colombiano

<i>Presión (psia)</i>	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F	<i>%w de asfaltenos precipitados</i>
3500	0.796	0.171	16.71	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02407	-0.098	0
3450	0.796	0.171	16.71	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02410	-0.085	0
3400	0.795	0.171	16.70	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02413	-0.072	0
3350	0.795	0.170	16.69	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02416	-0.058	0
3300	0.795	0.170	16.69	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02418	-0.045	0
3250	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02421	-0.032	0
3200	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02424	-0.018	0
3150	0.793	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02427	-0.005	0
3100	0.793	0.169	16.66	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02430	0.009	0.0335
3050	0.792	0.169	16.65	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02433	0.023	0.0709
3002	0.792	0.169	16.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02435	0.036	0.1067
3000	0.792	0.169	16.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02435	0.037	0.1080
2950	0.792	0.169	16.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02438	0.051	0.1451
2900	0.791	0.169	16.63	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02441	0.065	0.1820
2850	0.791	0.168	16.62	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02444	0.080	0.2187
2800	0.790	0.168	16.61	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02447	0.094	0.2553
2750	0.790	0.168	16.61	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02450	0.109	0.2915
2700	0.789	0.168	16.60	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02453	0.124	0.3277
2650	0.789	0.168	16.59	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02457	0.139	0.3638
2600	0.788	0.167	16.58	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02460	0.154	0.3996
2550	0.788	0.167	16.57	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02463	0.169	0.4352
2500	0.788	0.167	16.57	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02466	0.185	0.4707

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CAMPO COLOMBIANO

Como se demostró en la sección anterior (4.2.3), la diferencia que se obtuvo entre la AOP determinada experimentalmente y la que se halló mediante la metodología fue de aproximadamente 4.1% (128 psia). Visualmente se puede hallar esta presión umbral de precipitación de asfaltenos al graficar la presión vs el valor absoluto de F (Figura 20). El punto en el que se cruzan las dos líneas rojas sería la presión en la cual comienzan a precipitar los asfaltenos del aceite.

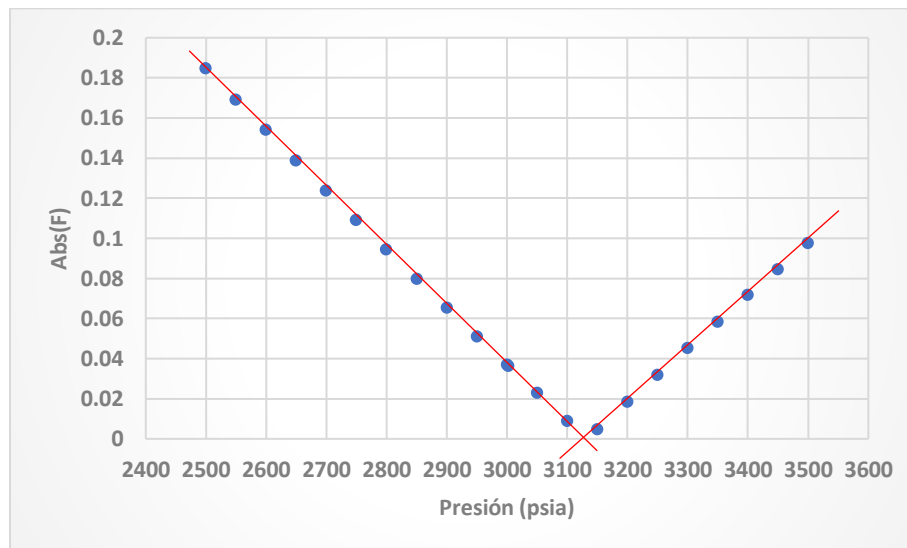


Figura 20. Presión vs valor absoluto de F para un campo colombiano.

También se calculó el porcentaje en peso de asfaltenos precipitados ($\% w_{A \text{ Precipitados}}$) para un rango de presiones mayor al que se venía trabajando, esto con el objetivo de obtener completa la envolvente de precipitación de asfaltenos. Todos los cálculos realizados se presentan en la sección de anexos. La envolvente de precipitación de asfaltenos para el aceite CC se evidencia gráficamente en la Figura 21. De esta figura se pueden observar claramente dos puntos representativos de este tipo de envolventes: el comienzo de la precipitación de los asfaltenos (AOP) y el punto de máxima precipitación de asfaltenos (presión de saturación). Teniendo en cuenta la cantidad total de asfaltenos que tiene el aceite (2.76% WT), los resultados obtenidos son concordantes a lo esperado.

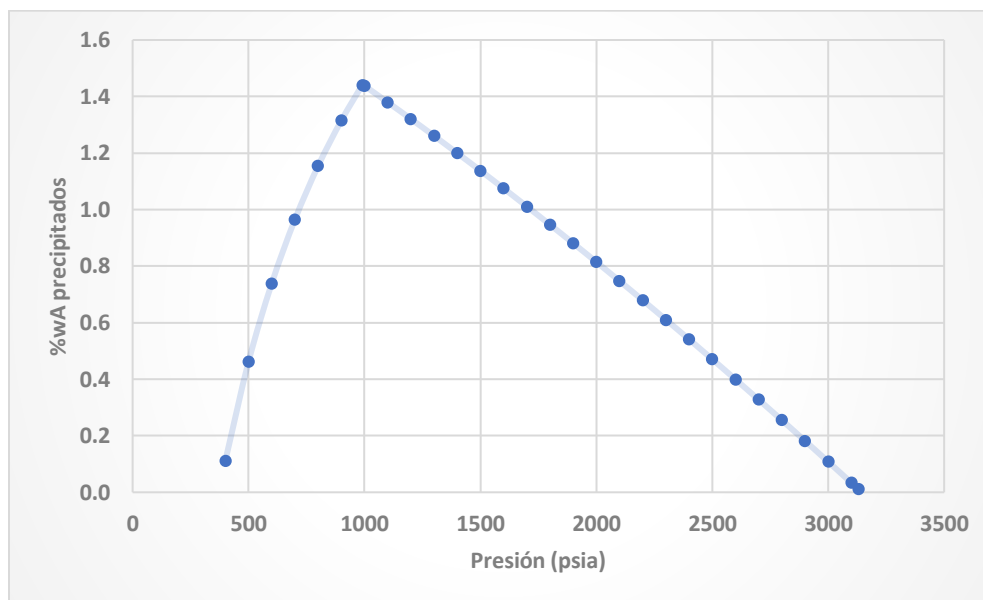


Figura 21. Envoltura de precipitación de asfaltenos para el aceite de un Campo Colombiano a una temperatura de 230°F.

Teniendo en cuenta los altos costos que pueden implicar para una empresa la determinación experimental de la presión umbral de precipitación de asfaltenos, la aplicación de esta metodología para el campo colombiano evaluado arrojó resultados bastantes cercanos a los experimentales, lo que podría dar viabilidad a la aplicación de esta. Sin embargo, es necesario probarla con otras muestras de aceite para terminar de validarla.

A continuación, se implementa la aplicación de esta metodología a información de otros aceites que se encontraron en la literatura.

5.2 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA EN OTROS ACEITES

En esta sección se procede a evaluar la metodología presentada en esta investigación con información de distintos aceites. Toda la información usada de los aceites estudiados será presentada en la sección de Anexos A. Los aceites que van a ser evaluados a continuación no tienen información experimental de pruebas de laboratorio. Es por ello que el único ajuste que se realiza en el simulador es para la presión de saturación y, a partir de este ajuste, se generan las densidades para las presiones evaluadas. La masa molar del aceite puede ser calculada a partir de la composición de este o se puede usar la que calcula el simulador para cada presión. Siendo así, la información necesaria para aplicar la metodología en estos aceites es la siguiente:

- Temperatura y presión de yacimiento
- Presión de saturación a la temperatura de yacimiento
- Porcentaje en peso de asfaltenos (proveniente del análisis SARA)
- Composición del aceite (incluyendo masa molar y gravedad específica de la fracción plus)

La metodología y los cálculos realizados son los mismos aplicados en el campo colombiano. En esta sección se presentan las gráficas de presión vs valor absoluto de F para realizar su análisis. Los cálculos realizados para cada aceite se presentan en la sección de Anexos.

5.2.1 O1

La información del aceite llamado O1 fue tomada de la investigación realizada por Li & Firoozabadi (Li & Firoozabadi, 2010). Los resultados de AOP para este aceite son comparados con los publicados por Nascimento et al. (Nascimento et al., 2019). Para el aceite O1 se va a aplicar la metodología en dos AOPs a dos temperaturas diferentes: una a 371.82 K y la otra a 388.77 K. Para la temperatura de 371.82 K se reporta una AOP de 6842 psia y para la temperatura de 388.77 K una AOP de 7180 psia. Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 22 y la Figura 23.

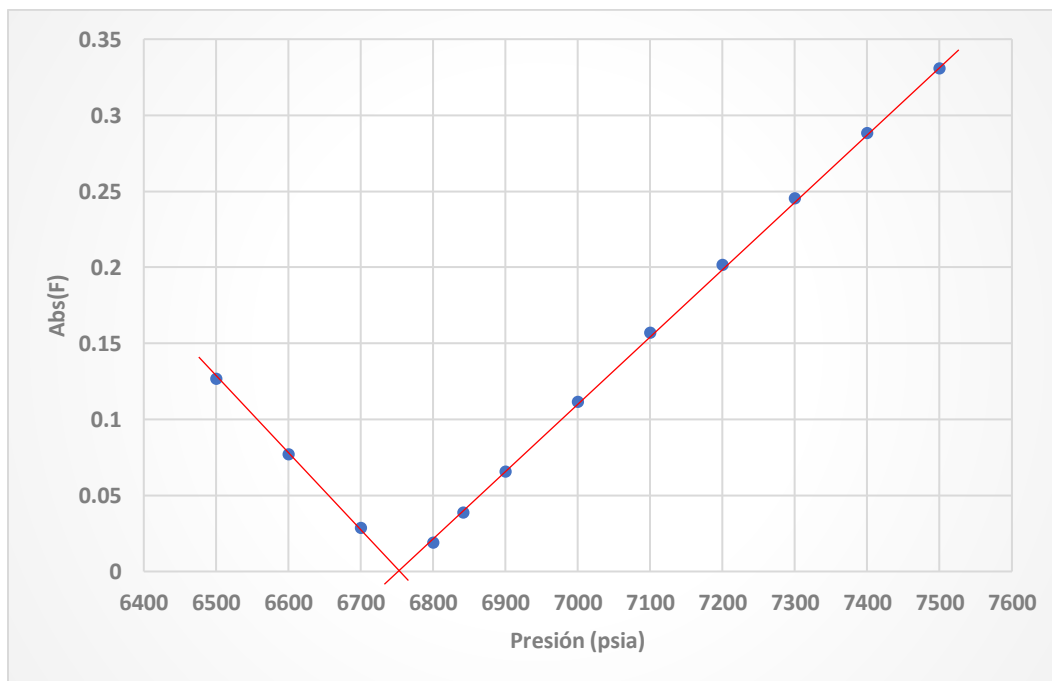


Figura 22. Presión vs Abs(F) para el aceite O1. $T = 371.82\text{ K}$

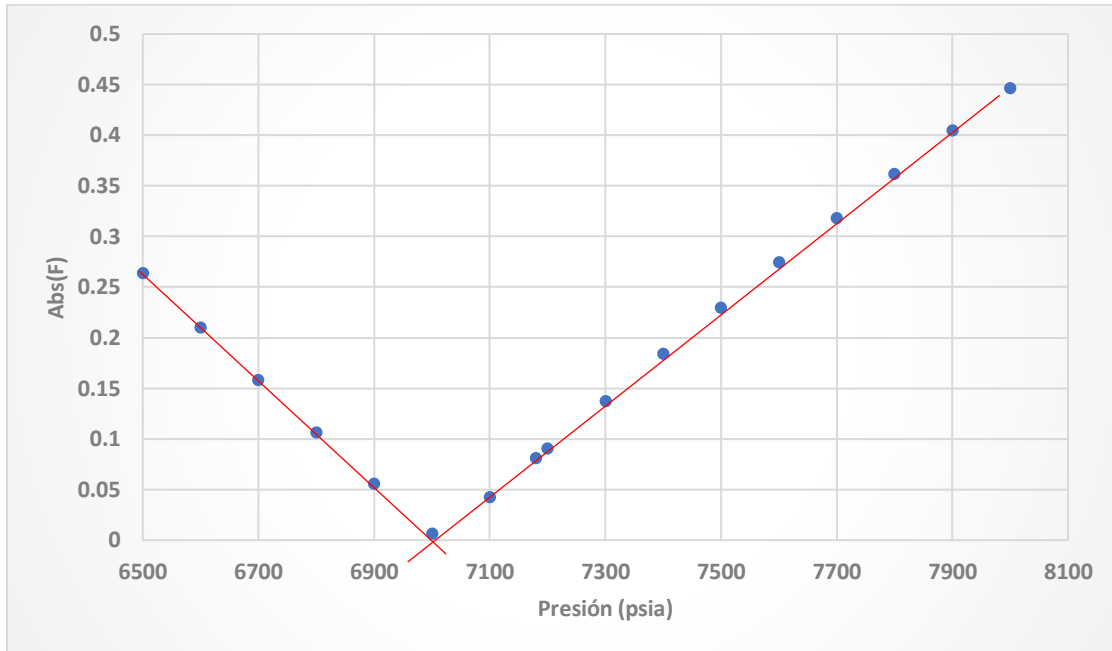


Figura 23. Presión vs Abs(F) para el aceite O1. $T = 388.77\text{ K}$

En el caso del estudio para la temperatura de 371.82 K se predijo una AOP de 6770 psia aproximadamente. Esto significa un 0.9% (62 psia) de diferencia entre el valor reportado por Nascimento et al. y el hallado por esta metodología. Para la temperatura de 388.77 K se obtuvo una AOP predicha de 7000 psia aproximadamente, lo que resulta en una diferencia de 2.5% (180 psia) al compararse con la AOP reportada. La diferencia entre las AOP experimentales y las AOP determinadas mediante esta metodología se podría deber principalmente a que las densidades generadas en el software WINPROP no fueron ajustadas con información experimental.

5.2.2 O2

La información del aceite llamado O2 fue tomada de la investigación realizada por Chalangaran et al. (Chalangaran et al., 2014). Para una temperatura de 369.26 K los autores obtuvieron una AOP de 4400 psia. Al aplicar la metodología se obtienen los resultados que se presentan en la Figura 24.

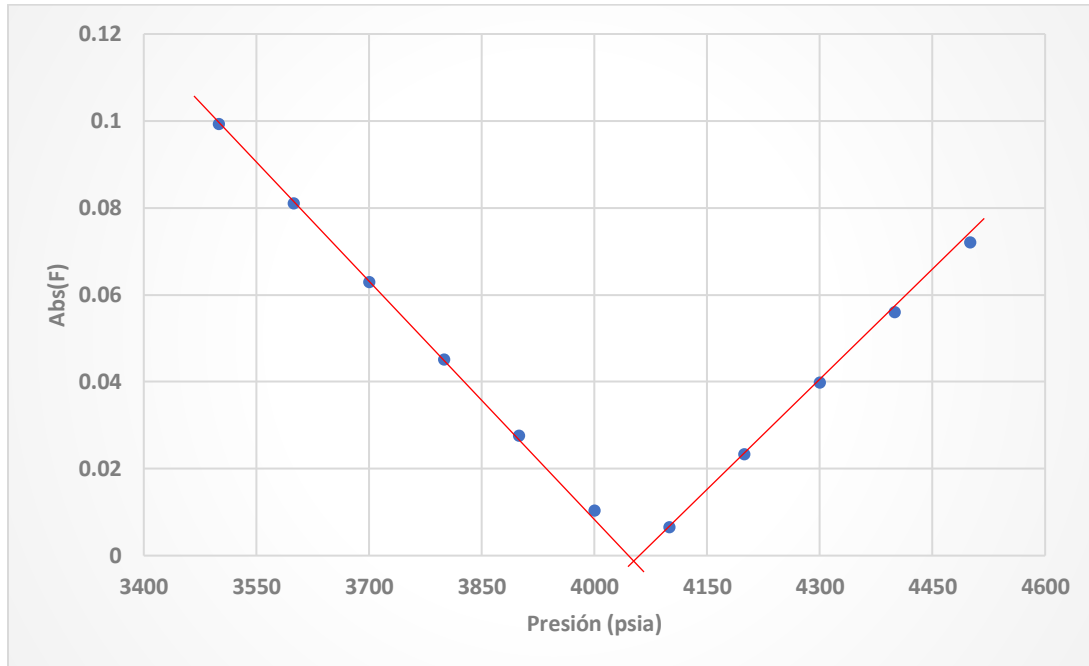


Figura 24. Presión vs Abs(F) para el aceite O3

Aplicando la metodología propuesta en esta investigación se obtuvo una AOP de 4070 psia aproximadamente. Esto significa un 7.5% (330 psia) de diferencia entre el valor reportado por los autores y el hallado por esta metodología. La diferencia entre la AOP experimental y la AOP determinada mediante esta metodología se podría deber principalmente a que las densidades generadas en el software WINPROP no fueron ajustadas con información experimental.

5.2.3 O3

Para el aceite O3 se va a trabajar con la información que se han publicado en estudios realizados al pozo 25 del campo Colorado (Aramendiz Pacheco & Velasquez Osma, 2008; Ariza León et al., 2012). Para una temperatura de 313.15 K los autores reportaron una AOP de 814.7 psia. En el caso de este aceite sí fue posible realizar un ajuste de la densidad determinada experimentalmente. La diferencia entre la densidad experimental y la densidad ajustada mediante el simulador no supera el 2% en todas las presiones evaluadas. Aplicando la misma metodología se obtuvieron los siguientes presentados en la Figura 25.

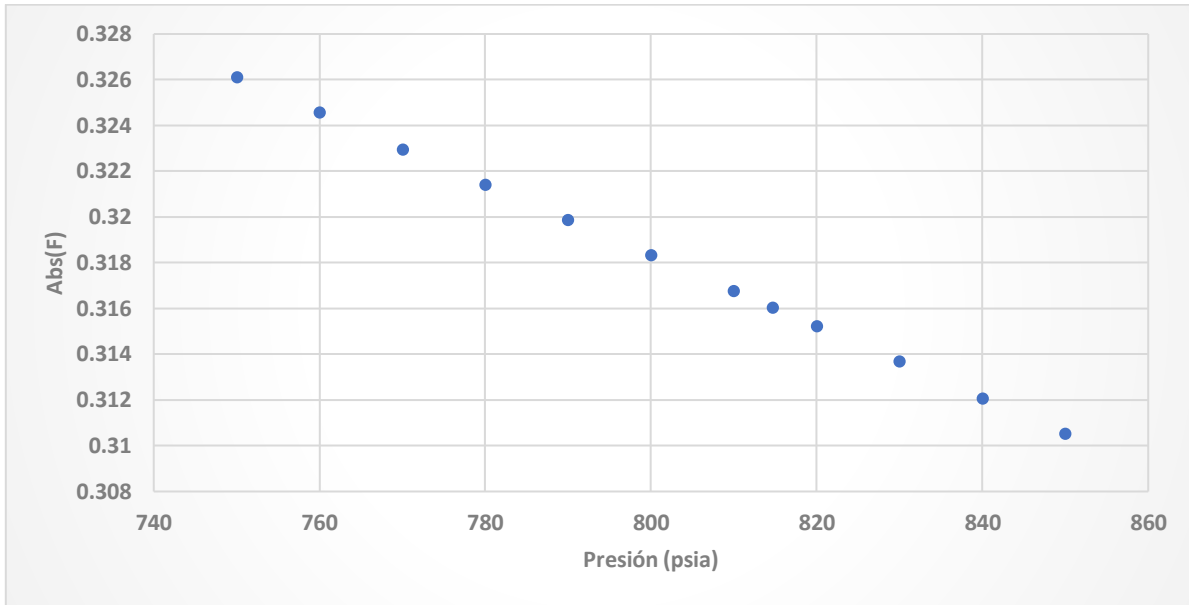


Figura 25. Presión vs Abs(F) para el aceite O3

Como se observa en esta figura, al aplicar la metodología en el aceite O3 no se encuentra una AOP dentro del rango de estudio. Al seguir aumentando la presión de estudio se encuentra que el cambio de un valor negativo a un valor positivo para F se da alrededor de los 2800 psia. Comparando la AOP experimental con la AOP determinada mediante la metodología se encuentra una diferencia entre estas del 244% (1985.3 psia). En este caso sí se considera un error muy grande y la metodología no estaría aplicando para este aceite.

No obstante, se realiza una pequeña modificación a la metodología propuesta para tratar de ajustarla a este aceite. Para ello, se realiza un pequeño cambio en la masa molar de los asfaltenos: se pasa de utilizar 750 g/mol a 700 g/mol. El resto de los parámetros y suposiciones fueron trabajados de la misma manera como se ha venido haciendo con los otros aceites. Al aplicar de nuevo la metodología con esta modificación se obtuvieron los siguientes resultados que se presentan en la Figura 26.

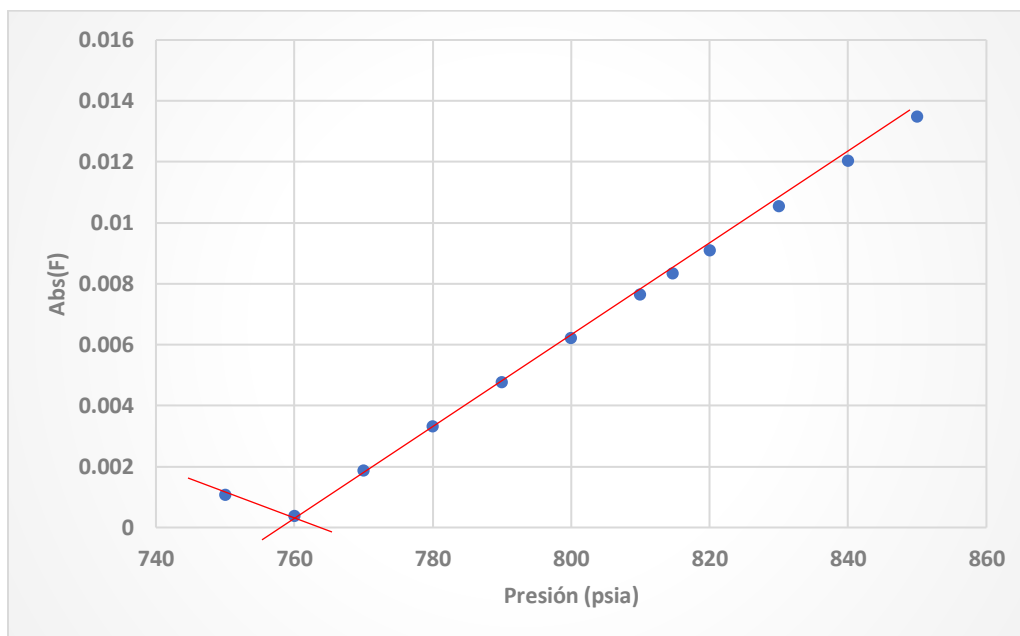


Figura 26. Presión vs Abs(F) para el aceite O3 con la modificación realizada a la masa molar de los asfaltenos

Aplicando la metodología modificada se obtuvo una AOP de 760 psia aproximadamente. Esto significa un 6.7% (54.7 psia) de diferencia entre el valor determinado experimentalmente y el hallado por la metodología modificada. Teniendo en cuenta el caso del aceite O3, se evidencia la gran importancia de tener en cuenta factores adicionales, como lo son la temperatura y la naturaleza del aceite, al momento de estimar los parámetros de los asfaltenos (volumen molar y parámetro de solubilidad). En las investigaciones desarrolladas por Ramos et al. (Ramos et al., 2013) y por Chandio et al. (Chandio et al., 2015) se presentan las diferencias entre los parámetros de solubilidad de los asfaltenos cuando la temperatura es variable (Chandio et al., 2015) y cuando la composición SARA del aceite cambia (Ramos et al., 2013).

5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

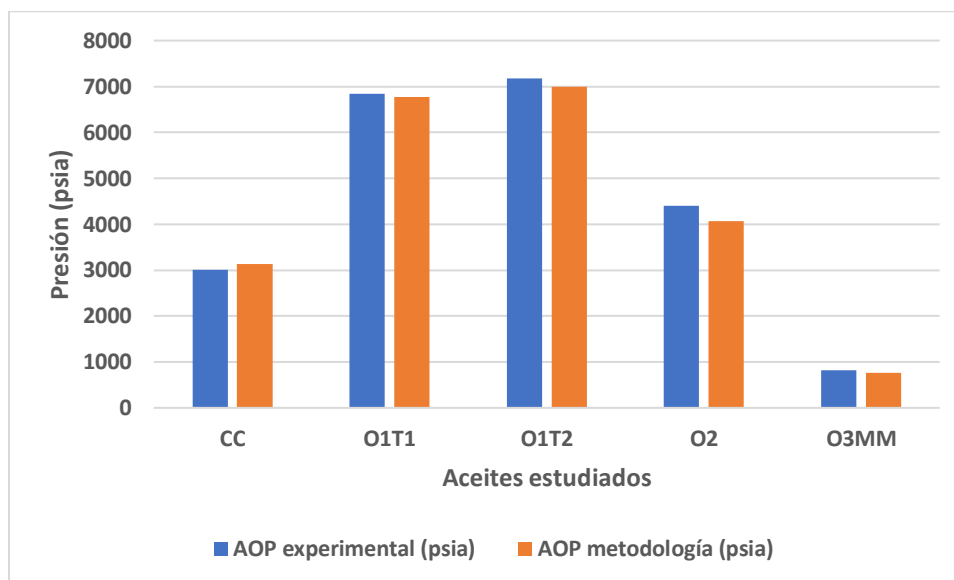
Habiendo aplicado la metodología en los aceites estudiados se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 11 y Figura 27. En el caso del aceite CC, en el que se realizó un ajuste con la información PVT experimental, se obtuvo una diferencia considerablemente baja con respecto a los casos en los que se no se realizó este ajuste. Esto podría deberse a que las densidades usadas en los casos en los que no se realiza algún ajuste con información PVT experimental dependen de la eficacia que tenga el simulador para generarlas a partir de la composición y del ajuste realizado con la presión de saturación.

Tabla 11. Comparación entre las AOP experimentales y las AOP obtenidas por la metodología propuesta

<i>Aceite estudiado</i>	<i>AOP experimental (psia)</i>	<i>AOP metodología (psia)</i>	<i>Diferencia (psia)</i>	<i>% diferencia</i>
<i>CC</i>	3002	3130	128	4%
<i>O1_{T1}</i>	6842	6770	72	1%
<i>O1_{T2}</i>	7180	7000	180	3%
<i>O2</i>	4400	4070	330	8%
<i>O3_{MM}</i>	814.7	760	54.7	7%

*Los subíndices T1 y T2 simbolizan cuando se aplica a la temperatura de 371.82 K y 388.77 K respectivamente.

*El subíndice MM simboliza que fue usada la metodología modificada.



*Los subíndices T1 y T2 simbolizan cuando se aplica a la temperatura de 371.82 K y 388.77 K respectivamente.

*El subíndice MM simboliza que fue usada la metodología modificada.

Figura 27. Comparación entre las AOP experimentales y las AOP determinadas mediante la metodología propuesta

En el caso del aceite O3 se obtuvo una diferencia considerablemente amplia con respecto a los otros aceites evaluados. No se puede culpar a problemas con el simulador al momento de generar las densidades, ya que, en este caso se realizó un ajuste con la información experimental que se tenía de estas. Muy posiblemente esto se deba a la naturaleza que presenta el crudo en cuestión, ya que de acuerdo con los resultados presentados en algunos estudios que fueron realizados en este (Ariza León, 2008; Ariza León et al., 2012), el

hidrocarburo del campo Colorado tiene tendencia a ser parafínico. Además, específicamente para el pozo 25 de este campo, se cuenta con un coeficiente de caracterización de Watson (K) de 11.88 el cual indica una naturaleza mixta (nafténica-parafínica) con mayor tendencia a ser parafínica y una temperatura de nube de 86 °F, temperatura muy cercana a la temperatura de yacimiento.

Debido a todo lo mencionado anteriormente, para este caso específico se realizó una modificación a la metodología planteada. La modificación consistió en cambiar la masa molar de los asfaltenos: pasar usar 750 g/mol a 700 g/mol. El valor de 700 g/mol fue determinado siguiendo el comportamiento que presenta la masa molar de los asfaltenos con respecto a la temperatura (Barrera et al., 2013; Powers et al., 2016; Sabbaghi et al., 2008), ya que, al analizar la temperatura de los aceites estudiados se encontró que la del aceite O3 es la más baja con respecto a la de los demás. Además, se tuvo en cuenta el comportamiento que presenta el parámetro de solubilidad de los asfaltenos con respecto a la composición SARA que presenta este aceite (Ramos et al., 2013). Al aplicar la misma metodología solamente haciendo el cambio de la masa molar de los asfaltenos, fue posible corregir la gran diferencia que se había obtenido anteriormente. Ahora, se obtuvo una diferencia de solo 54.7 psia (7%) entre la AOP determinada experimentalmente y la AOP calculada por la metodología. Esto indica claramente que, aunque la metodología original aplica y entrega buenos resultados en la gran mayoría estudios, en ciertos casos específicos no aplica debido a que la masa molar de 750 g/mol no ajusta en esos aceites, ya sea por la temperatura de estudio o la naturaleza del aceite.

Para resumir, los principales aspectos que hacen que la metodología planteada no obtenga un 100% de certeza con respecto a la información de AOP determinada experimentalmente son los siguientes:

- Los parámetros de la ecuación de Hirschberg et al. son determinados mediante correlaciones. Estas correlaciones no tienen un 100% de eficacia al momento de calcularlos y por ello el resultado en conjunto se ve afectado.
- El propio modelo planteado por Hirschberg et al. no logra predecir de una manera exacta la presión umbral de precipitación de asfaltenos (González Rodríguez, 2008; Nascimento et al., 2019).
- En el caso de que no se tenga información PVT experimental se depende plenamente de las densidades que el simulador genere a partir de la composición del aceite y el ajuste realizado a la presión de saturación.
- Aunque una masa molar de los asfaltenos de 750 g/mol aplica en la mayoría de los estudios, en casos específicos esta no ajusta y genera predicciones erróneas.

5.4 MACRO GENERADA PARA REALIZAR LOS CÁLCULOS DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA

Como resultado final de este trabajo de investigación se genera una macro programada en Excel para realizar todos los cálculos presentados en la metodología. Además, esta macro genera automáticamente las gráficas de presión vs valor absoluto de F y la envolvente de precipitación de asfaltenos. El código de esta macro será usado por el grupo de investigación de Comportamiento de Fases (COFA) para ser añadido como un nuevo módulo al software de SMAP.

En la primera hoja de este archivo de Excel (Figura 28) se debe añadir toda la información de entrada necesaria para ejecutar la macro. Además, se debe definir el rango de presiones en el que se va a realizar el estudio, el intervalo de presiones en los que se van a realizar los cálculos y si se desea trabajar con la masa molar de los asfaltenos que viene por defecto (750 g/mol) o si se añade esta información manualmente. En el caso de que el usuario no sepa en qué rango realizar el estudio, la macro puede generar un rango automáticamente entre la presión de saturación (P_b) y la presión del yacimiento (P_y). Luego de agregar toda la información necesaria y ejecutar la macro, en esta misma hoja se presentarán todos los resultados de los cálculos realizados y el rango en el que se encontró la presión umbral de precipitación de asfaltenos para el estudio que se está llevando a cabo. En el caso de que no se encuentre una AOP en el rango de presiones que fue establecido por el usuario, la macro indicará que se debe realizar el estudio en un rango diferente. Cuando haga falta información para realizar los cálculos, la macro automáticamente avisará esto y no se ejecutará hasta que toda la información haya sido añadida.

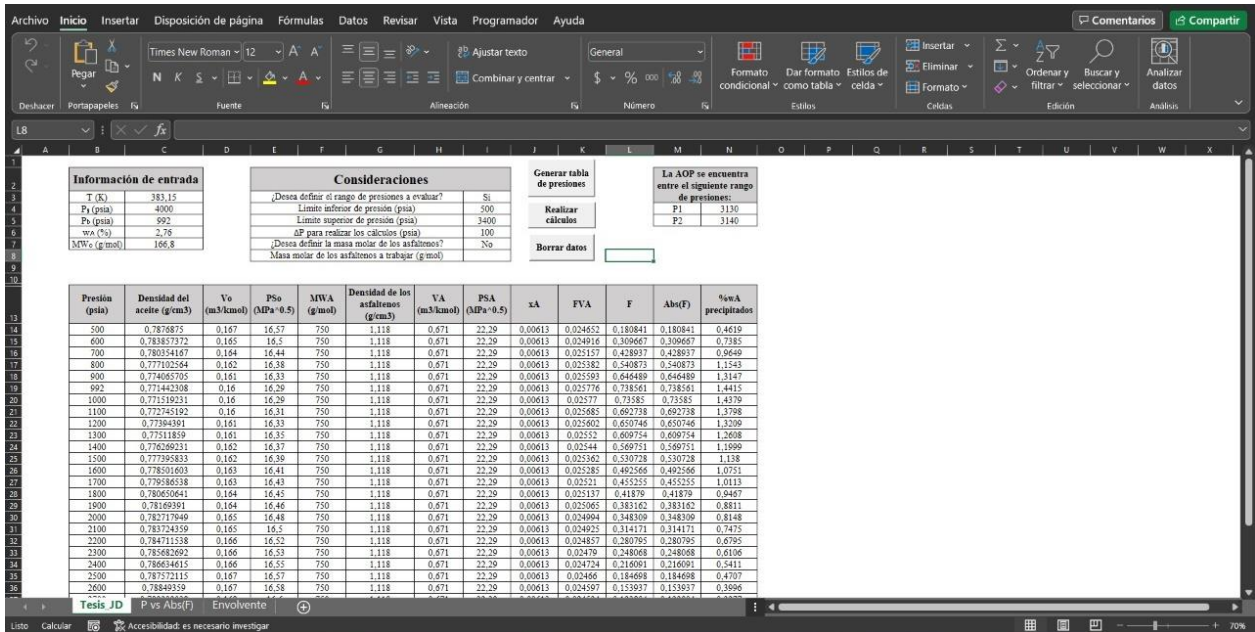


Figura 28. Hoja 1 en la macro desarrollada.

En la segunda hoja (Figura 29) se encuentra el gráfico de presión vs valor absoluto de F, en la que es posible determinar gráficamente la presión umbral de precipitación de asfaltenos aproximada.

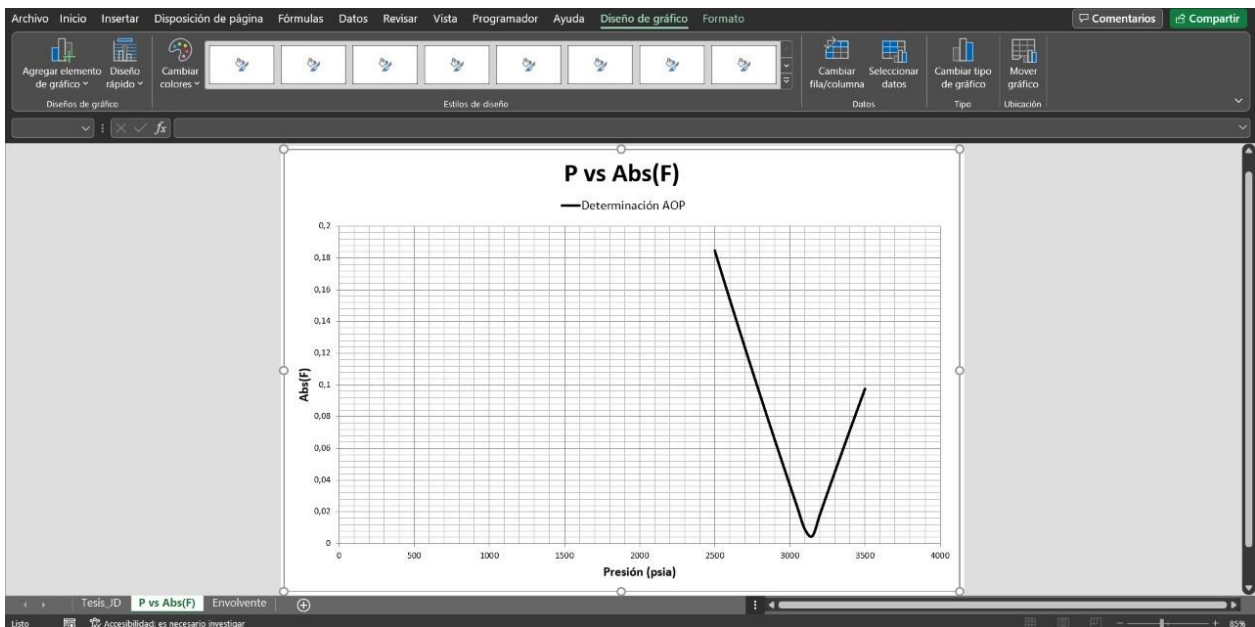


Figura 29. Hoja 2 de la macro desarrollada.

Por último, se encuentra la gráfica de la envolvente de precipitación de asfaltenos (Figura 30). En esta se muestra la cantidad de asfaltenos que van precipitando a medida que va cayendo la presión. El punto máximo de asfaltenos precipitados se encuentra en la presión de saturación para la temperatura de estudio. Luego de este punto, debido a la pérdida de componentes livianos del aceite, los asfaltenos comienzan a resolubilizarse y la cantidad de asfaltenos precipitados comienza a disminuir.

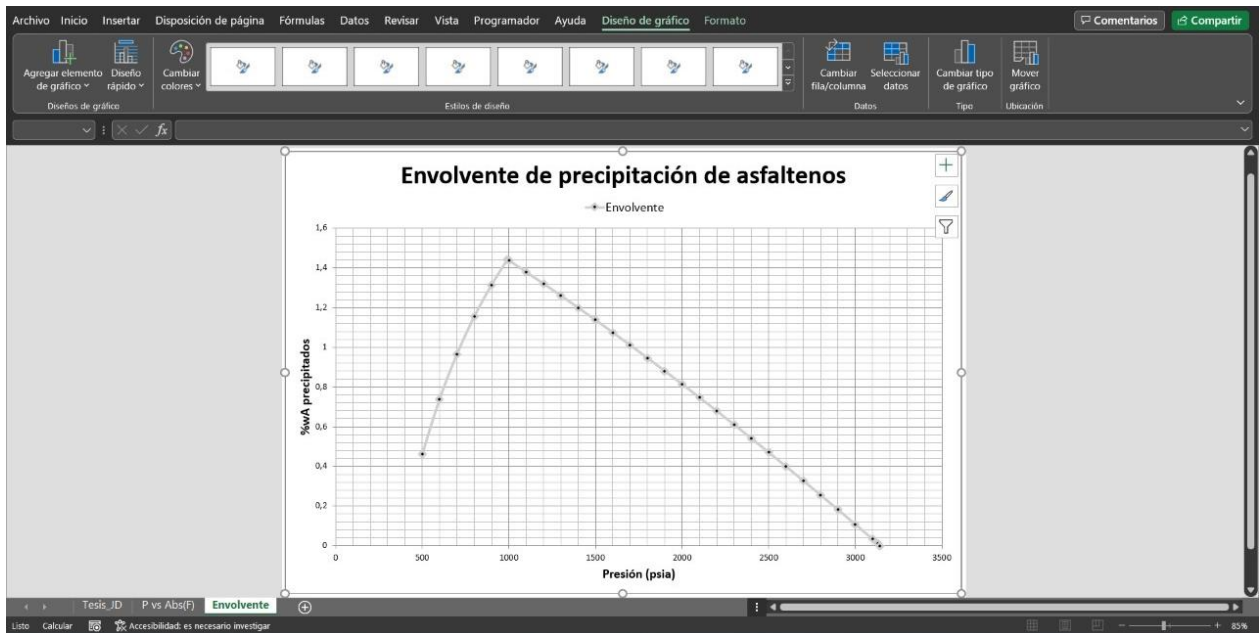


Figura 30. Hoja 3 de la macro desarrollada.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

- De todos los métodos que se han propuesto para modelar la precipitación de asfaltenos, tanto de solubilidad como de enfoques coloidales, se eligió el desarrollado por Hirschberg et al. debido a su facilidad de aplicación y a los buenos resultados que puede arrojar al momento de predecir la presión umbral de precipitación de asfaltenos.
- Se propuso una metodología novedosa en la que, haciendo uso de la ecuación propuesta por Hirschberg et al. junto con un conjunto de correlaciones, se pudiera determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos sin necesidad de contar con información experimental de AOP como parámetro de ajuste.
- La gran mayoría de las correlaciones que han sido planteadas en la literatura para calcular los parámetros de la ecuación de Hirschberg et al. fueron evaluadas en esta investigación. Haciendo uso de argumentos válidos para analizar cada una de las correlaciones evaluadas, se logró definir las que iban a ser usadas en la metodología propuesta en este trabajo de grado.
- Al aplicar la metodología propuesta para el cálculo de la presión umbral de precipitación de asfaltenos en cuatro (4) aceites diferentes, se encontró que la diferencia entre la AOP experimental y la AOP calculada mediante esta es de 4.4% (153 psia) en promedio.
- En los casos en los que no se cuente con información PVT experimental para realizar una calibración, es posible aplicar la metodología haciendo uso de la información generada por el simulador, a partir de la composición del aceite y el ajuste de la presión de saturación, y aun así obtener predicciones de presión umbral de precipitación de asfaltenos cercanas a las obtenidas experimentalmente.
- Para los aceites evaluados en los que fue posible realizar la calibración de la información PVT en el simulador, se obtuvieron diferencias entre las AOP experimentales y las AOP predichas inferiores a 130 psia entre estas.
- Cuando se ajusta de una manera eficaz la masa molar de los asfaltenos, los resultados obtenidos mediante esta metodología mejoran considerablemente. Sin embargo, el

uso de una masa molar de los asfaltenos constante (750 g/mol) arrojó resultados confiables en la mayoría de los aceites evaluados.

- A partir de la información que es calculada para determinar la presión umbral de precipitación de asfaltenos fue posible generar la envolvente de precipitación de asfaltenos para la temperatura de estudio.
- Se generó una macro en el software de Excel para determinar de forma automatizada el rango de presiones en la que se encuentra la presión umbral de precipitación de asfaltenos, además de generar una gráfica con la envolvente de precipitación de asfaltenos.

6.2 RECOMENDACIONES

- Aunque la mayoría de las correlaciones que han sido propuestas para determinar los parámetros de la ecuación de Hirschberg et al. fueron analizadas y evaluadas en este trabajo de grado, se recomienda tener en cuenta las que sean propuestas en un futuro y se ajusten a las características y propiedades que han sido definidas últimamente para los asfaltenos.
- Es de vital importancia definir de una manera precisa la masa molar de los asfaltenos, ya que se encontró que en algunos hacer uso de un valor constante de 750 g/mol puede arrojar predicciones erróneas. Teniendo en cuenta los resultados presentados en este trabajo de grado y las publicaciones más recientes con respecto a esta propiedad de los asfaltenos, se recomienda usar una masa molar que se encuentre en el rango de entre 500 y 1000 g/mol y que sea determinada a partir de la naturaleza del aceite y la temperatura en la que se esté realizando el estudio.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Adebiyi, F. M. (2020). Paraffin wax precipitation/deposition and mitigating measures in oil and gas industry: a review. *Petroleum Science and Technology*, 38(21), 962–971. <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1804400>
- Adebiyi, F. M. (2021). An Insight Into Asphaltene Precipitation, Deposition and Management Stratagems in Petroleum Industry. *Journal of Pipeline Science and Engineering*, 0–29. <https://doi.org/10.1016/j.jpse.2021.08.006>
- Akbarzadeh, K., Alboudwarej, H., Svrcek, W. Y., & Yarranton, H. W. (2005). A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Fluid Phase Equilibria*, 232(1–2), 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.029>
- Akbarzadeh, K., Hammami, A., Kharrat, A., Zhang, D., Allenson, S., Creek, J., Kabir, S., Jamluddin, A., Marshall, A. G., Rodgers, R. P., Mullins, O. C., & Solbakken, T. (2007). Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield ...*, 24–47. http://www.water.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish07/aut07/p2_2_43.pdf
- Al-Ghazi, A. S., & Lawson, J. (2007). Asphaltene cleanout using VibraBlaster tool. *Society of Petroleum Engineers - SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium 2007*. <https://doi.org/10.2523/110972-ms>
- Al-Hajri, N. M., & AlGhamdi, A. (2019). Scale prediction and inhibition design using machine learning techniques. *Society of Petroleum Engineers - SPE Gas and Oil Technology Showcase and Conference 2019, GOTS 2019, October*, 21–23. <https://doi.org/10.2118/198646-ms>
- Al-Qasim, A., Bin Omar, A., Ghamdi, M., & Al-Asker, M. (2019). Asphaltene precipitation: A review on remediation techniques and prevention strategies. *Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018, ADIPEC 2018*. <https://doi.org/10.2118/192784-ms>
- Alimohammadi, S., Zendejboudi, S., & James, L. (2019). A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*, 252(December 2018), 753–791. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
- Amjad-Iranagh, S., Rahmati, M., Hagh, M., Hoseinzadeh, M., & Modarress, H. (2015). Asphaltene solubility in common solvents: A molecular dynamics simulation study. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(12), 2222–2232. <https://doi.org/10.1002/cjce.22321>
- Amroun, H., & Tiab, D. (2001). Alteration of Reservoir Wettability Due to Asphaltene Deposition in Rhourd-Nouss Sud Est Field, Algeria. *Proceedings - SPE Rocky*

Mountain Petroleum Technology Conference, Petroleum Technology - Leads the Way, 261–271. <https://doi.org/10.2523/71060-ms>

- Andersen, S. I., & Speight, J. G. (2001). Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, 19(1–2), 1–34. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001223>
- Andersen, Simon I., & Speight, J. G. (1999). Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1–3), 53–66. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00057-6)
- Aramendiz Pacheco, J. J., & Velasquez Osmá, M. A. (2008). *Consideraciones y procedimientos para el análisis PVT del crudo de campos maduros. Aplicación campo Colorado*. Universidad Industrial de Santander.
- Ariza León, E. (2008). *Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado*. 46–101.
- Ariza León, E., Gutiérrez Quintero, J. F., Bolaño Cervantes, A. A., & Santafé Rangel, E. R. (2012). Análisis De La Simulación De Precipitación De Asfaltenos En El Crudo Del Campo Colorado. *Revista Fuentes*, 10(1), 55–62.
- Arya, A., Liang, X., Von Solms, N., & Kontogeorgis, G. M. (2016). Modeling of Asphaltene Onset Precipitation Conditions with Cubic Plus Association (CPA) and Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equations of State. *Energy and Fuels*, 30(8), 6835–6852. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00674>
- Bachmann, R. T., Johnson, A. C., & Edyvean, R. G. J. (2014). Biotechnology in the petroleum industry: An overview. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 86, 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.09.011>
- Barré, L., Simon, S., & Palermo, T. (2008). Solution properties of asphaltenes. *Langmuir*, 24(8), 3709–3717. <https://doi.org/10.1021/la702611s>
- Barrera, D. M., Ortiz, D. P., & Yarranton, H. W. (2013). Molecular weight and density distributions of asphaltenes from crude oils. *Energy and Fuels*, 27(5), 2474–2487. <https://doi.org/10.1021/ef400142v>
- Betancur, S. (2015). *Desarrollo de nanopartículas basadas en sílice para la inhibición de la precipitación/depositación de asfaltenos*. 94.
- Burke, N. E., Hobbs, R. E., & Kashou, S. F. (1990). Measurement and modeling of asphaltene precipitation. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 42(11), 1440–1446. <https://doi.org/10.2118/18273-PA>
- Cardenas Romay, D. J. (2019). *Relación entre las variables de proceso que intervienen en la explotación de yacimientos de petróleo y la precipitación de asfaltenos, con base en meta-análisis [UNIVERSIDAD DE BOGOTÁ JORGE TADEO LOZANO]*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Chaisoontornytotin, W., Haji-Akbari, N., Fogler, H. S., & Hoepfner, M. P. (2016). Combined

- Asphaltene Aggregation and Deposition Investigation. *Energy and Fuels*, 30(3), 1979–1986. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02427>
- Chalangan, V., Firoozinia, H., Kharrat, R., & Chalangan, N. (2014). Generation of Asphaltene Deposition Envelope Using Artificial Neural Network. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(3), 313–321. <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.780244>
- Chandio, Z. A., Ramasamy, M., & Mukhtar, H. B. (2015). Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 94(May), 573–583. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.09.018>
- Chapman, W. G., Jackson, G., & Gubbins, K. E. (1988). Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*, 65(5), 1057–1079. <https://doi.org/10.1080/00268978800101601>
- Chavarría Gil, S. del P., & Niño Sandoval, A. (2010). *Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el campo colorado*. Universidad Industrial de Santander.
- Civan, F. (2000). *Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation*. Gulf Publishing Company.
- Computer Modelling Group LTD. (2020). *WINPROP Manual*.
- da Silva, N. A. E., da Rocha Oliveira, V. R., & Costa, G. M. N. (2013). Modeling and simulation of asphaltene precipitation by normal pressure depletion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.08.022>
- de Boer, R. B., Leerlooyer, K., Eigner, M. R. P., & van Bergen, A. R. D. (1995). Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors. *SPE Production and Facilities*, 10(1), 55–61. <https://doi.org/10.2118/24987-PA>
- Dickie, J. P., & Yen, T. F. (1967). Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Preprints*, 12(2), 1963–1968.
- Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1997). Viscometric principles of onsets of colloidal asphaltene flocculation in paraffinic oils and asphaltene micellization in aromatics. *SPE Production and Facilities*, 12(2), 116–122. <https://doi.org/10.2118/28729-PA>
- Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 9(8), 660–661. <https://doi.org/10.1063/1.1750971>
- Forte, E., & Taylor, S. E. (2015). Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, 217, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.12.002>
- Franco, C. A., Zabala, R., & Cortés, F. B. (2017). Nanotechnology applied to the enhancement of oil and gas productivity and recovery of Colombian fields. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157(June), 39–55.

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.004>

- Fuerte Beltrán, J., González Roa, N., Escobar Remolina, J., & Arango Acevedo, M. (2011). *Modelamiento termodinámico de la precipitación de asfaltenos para el aseguramiento del flujo en un campo colombiano*.
- Gharbi, K., Benyounes, K., & Khodja, M. (2017). Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 158(September), 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062>
- González, G., Neves, G. B. M., Saraiva, S. M., Lucas, E. F., & Dos Anjos de Sousa, M. (2003). Electrokinetic characterization of asphaltenes and the asphaltenes-resins interaction. *Energy and Fuels*, 17(4), 879–886. <https://doi.org/10.1021/ef020249x>
- González Rodríguez, D. L. (2008). *Modeling of Asphaltene Precipitation and Deposition Tendency using the PC-SAFT Equation of State*. Rice University.
- Goual, L. (2012). Petroleum Asphaltenes. *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*, June. <https://doi.org/10.5772/35875>
- Groffe, P., Volle, J. L., & Ziada, A. (1995). Application of chemicals in prevention and treatment of asphaltene precipitation in crude oils. *SPE - European Formation Damage Conference, Proceedings, EFDC, 1995-May*, 499–505. <https://doi.org/10.2118/30128-ms>
- Hao, L. Z., Al-Salim, H. S., & Ridzuan, N. (2019). A review of the mechanism and role of wax inhibitors in the wax deposition and precipitation. *Pertanika Journal of Science and Technology*, 27(1), 499–526.
- Hasanvand, M. Z., Ahmadi, M. A., & Behbahani, R. M. (2015). Solving asphaltene precipitation issue in vertical wells via redesigning of production facilities. *Petroleum*, 1(2), 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2015.07.002>
- Heng, X., Chengjie, W., Liping, J., Hehua, W., Zefei, L., Jinla, H., & Wei, X. (2021). Asphaltene precipitation trend and controlling its deposition mechanism. *Natural Gas Industry B*, 12.
- Hildebrand, J. H., & Scott, R. L. (1964). *The Solubility of Nonelectrolyte* (3rd ed.). Dover Publications.
- Hildebrand, J. H., & Wood, S. E. (1933). The derivation of equations for regular solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 1(12), 817–822. <https://doi.org/10.1063/1.1749250>
- Hirschberg, A., deJong, L. N. J., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(3), 283–293. <https://doi.org/10.2118/11202-PA>
- Huggins, M. L. (1941). Solutions of long chain compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 9(5), 440. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>
- Ihtsham Hashmi, M., & Ghosh, B. (2015). Dynamic asphaltene deposition control in pipe

- flow through the application of DC potential. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(1), 99–108. <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0113-2>
- Kawanaka, S., Park, S. J., & Mansoori, G. A. (1991). Organic deposition from reservoir fluids: a thermodynamic predictive technique. *SPE Reservoir Engineering (Society of Petroleum Engineers)*, 6(2), 185–192. <https://doi.org/10.2118/17376-PA>
- Khaksar Manshad, A., Khaksar Manshad, M., Rostami, H., Mojdeh Mohseni, S., & Vaghefi, M. (2014). The association thermodynamics modeling of asphaltene precipitation. *Petroleum Science and Technology*, 32(1), 51–60. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.582068>
- Kokal, S. L., & Sayegh, S. G. (1995). Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. *SPE Middle East Oil Show*, 169–181. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9435-9>
- Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E. C., Yakoumis, I. V., & Tassios, D. P. (1996). An equation of state for associating fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(11), 4310–4318. <https://doi.org/10.1021/ie9600203>
- Kraiwattanawong, K., Fogler, H. S., Gharfeh, S. G., Singh, P., Thomason, W. H., & Chavadej, S. (2009). Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth. *Energy and Fuels*, 23(3), 1575–1582. <https://doi.org/10.1021/ef800706c>
- Kuang, J., Yarbrough, J., Enayat, S., Edward, N., Wang, J., & Vargas, F. M. (2019). Evaluation of solvents for in-situ asphaltene deposition remediation. *Fuel*, 241(January), 1076–1084. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.080>
- Leontaritis, K. J., Amaefule, J. O., & Charles, R. E. (1994). A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. *SPE Production & Facilities*, 9(3), 157–164. <https://doi.org/10.2118/23810-pa>
- Leontaritis, K. J., & Mansoori, G. A. (1987). Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: a Thermodynamic Colloidal Model. *Society of Petroleum Engineers of AIME, (Paper) SPE*, 149–158. <https://doi.org/10.2523/16258-ms>
- Leontaritis, K. J., & Mansoori, G. A. (1992). A colloidal model for asphaltene flocculation from petroleum fluids. *Iranian Journal of Science & Technology*, 16(2), 249–267.
- Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1–2), 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
- Li, Z., & Firoozabadi, A. (2010). Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils. *Energy and Fuels*, 24(5), 2956–2963. <https://doi.org/10.1021/ef9014263>
- Madhi, M., Kharrat, R., & Hamoule, T. (2018). Screening of inhibitors for remediation of asphaltene deposits: Experimental and modeling study. *Petroleum*, 4(2), 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.08.001>
- Mansoori, G. A. (1996). Asphaltene, resin, and wax deposition from petroleum fluids:

- Mechanisms and modeling. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 21(4997), 707–723.
- McCain, W. D. J. (1990). *The Properties of Petroleum Fluids* (2nd ed.). PennWell Publishing Company.
- Mohammadi, S., Rashidi, F., Mousavi-Dehghani, S. A., & Ghazanfari, M. H. (2016). On the effect of temperature on precipitation and aggregation of asphaltenes in light live oils. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(9), 1820–1829. <https://doi.org/10.1002/cjce.22555>
- Mohammed, I., Mahmoud, M., Al Shehri, D., El-Husseiny, A., & Alade, O. (2021). Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 197(September 2020), 107956. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107956>
- Mousavi, M., Abdollahi, T., Pahlavan, F., & Fini, E. H. (2016). The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil. *Fuel*, 183, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.100>
- Mullins, O. C. (2010). The modified Yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Mullins, O. C. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4(1), 393–418.
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Eyssautier, J., Pomerantz, A. E., Barré, L., Andrews, A. B., Ruiz-Morales, Y., Mostowfi, F., Mcfarlane, R., Goual, L., Lepkowicz, R., Cooper, T., Orbulescu, J., Leblanc, R. M., Edwards, J., & Zare, R. N. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26, 3986–4003. <https://doi.org/10.1007/s00268-003-1032-4>
- Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. (2007). Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. In *Springer*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Nascimento, F. P., Souza, M. M. S., Costa, G. M. N., & Vieira De Melo, S. A. B. (2019). Modeling of the Asphaltene Onset Pressure from Few Experimental Data: A Comparative Evaluation of the Hirschberg Method and the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Energy and Fuels*, 33(5), 3733–3742. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03087>
- Nellensteyn, F. J. (1933). Theoretical Aspect of the Relation of Bitumen to Solid Matter. *World Petroleum Congress Proceedings*, 616–618.
- Nikooyeh, K., & Shaw, J. M. (2012). On the applicability of the regular solution theory to asphaltene + diluent mixtures. *Energy and Fuels*, 26(1), 576–585. <https://doi.org/10.1021/ef201437t>
- Novosad, Z., & Costain, T. G. (1990). Experimental and modeling studies of asphaltene equilibria for a reservoir under CO₂ injection. *Proceedings - SPE Annual Technical*

Conference and Exhibition, Gamma, 599–607. <https://doi.org/10.2118/20530-ms>

- Olaya Marín, G. (2020). *Desarrollo de un modelo fenomenológico y simulación numérica de la remediación química del daño de formación por precipitación de asfaltenos*. Universidad Nacional de Colombia.
- Ospino Caro, T. G. (2009). *Aspectos generales del daño de formación por depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo* [Universidad Nacional De Colombia]. <https://doi.org/10.7202/1016404ar>
- Pacheco-Sanchez, J. H., & Mansoori, G. A. (1997). In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents. In *Spe*.
- Padilla Grey, D. L., & Watt Ayola, K. E. (2015). *Precipitación de asfaltenos : Técnicas de predicción y control*.
- Painter, P. C., & Coleman, M. M. (1997). *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b14193-5>
- Pan, H., & Firoozabadi, A. (1998). Thermodynamic micellization model for asphaltene aggregation and precipitation in petroleum fluids. *SPE Production and Facilities*, 13(2), 118–125.
- Pan, H., & Firoozabadi, A. (2000a). Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation from reservoir crudes at high pressures and temperatures. *SPE Production and Facilities*, 15(1), 58–65. <https://doi.org/10.2118/60842-PA>
- Pan, H., & Firoozabadi, A. (2000b). Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. *AIChE Journal*, 46(2), 416–426. <https://doi.org/10.1002/aic.690460219>
- Panuganti, S. R., Tavakkoli, M., Vargas, F. M., Gonzalez, D. L., & Chapman, W. G. (2013). SAFT model for upstream asphaltene applications. *Fluid Phase Equilibria*, 359, 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.010>
- Panuganti, S. R., Vargas, F. M., Gonzalez, D. L., Kurup, A. S., & Chapman, W. G. (2012). PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior. *Fuel*, 93, 658–669. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.028>
- Park, S. J., & Mansoori, G. A. (1988). Organic deposition from heavy petroleum crudes (a fractal aggregation theory approach). *Proceed. of the UNITAR/UNDP 4th Int'l. Conf. on Heavy Crudes and Tar Sands, Edmonton, Alberta, August, 2*, 471–483.
- Park, Sang J., & Ali mansoori, G. (1988). Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes. *Energy Sources*, 10(2), 109–125. <https://doi.org/10.1080/00908318808908921>
- Pedersen, T. H., Sharma, K., & Rosendahl, L. A. (2020). Understanding and predicting the solubility of bio-crude oils. *Fuel*, 271(August 2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117619>

- Pekerar, S., Lehmann, T., Méndez, B., & Acevedo, S. (1999). Mobility of asphaltene samples studied by ^{13}C NMR spectroscopy. *Energy and Fuels*, *13*(2), 305–308. <https://doi.org/10.1021/ef980095e>
- Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, *15*(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *Journal of Physical Chemistry*, *44*(2), 139–149. <https://doi.org/10.1021/j150398a001>
- Powers, D. P., Sadeghi, H., Yarranton, H. W., & Van Den Berg, F. G. A. (2016). Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes. *Fuel*, *178*(March), 218–233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.027>
- Punnapala, S., & Vargas, F. M. (2013). Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. *Fuel*, *108*, 417–429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.058>
- Qiao, Z., Wang, Z., Zhang, C., Yuan, S., Zhu, Y., & Wang, J. (2012). PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO_2/N_2 separation. *AIChE Journal*, *59*(4), 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>
- Ramos, A. C. da S., Rolemberg, M. P., Moura, L. G. M. de, Zilio, E. L., Santos, M. de F. P. dos, & González, G. (2013). Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *102*, 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.008>
- Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M., & Sahimi, M. (1996). Asphalt Flocculation and Deposition: I. The Onset of Precipitation. *AIChE Journal*, *42*(1), 10–22. <https://doi.org/10.1002/aic.690420104>
- Ratulowski, J., Amin, A., Hammami, A., Muhammad, M., & Riding, M. (2004). Flow assurance and subsea productivity: Closing the loop with connectivity and measurements. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1965–1975. <https://doi.org/10.2523/90244-ms>
- Rodríguez, A. & Gaspar, S. (2012). *Evaluación de la resina de aceite de árbol (Copaifera officinalis) como agente dispersante de asfaltenos.*
- Rodríguez, E. (2010). *Diseño de un sistema de inyección de anti-asfaltenico para minimizar el taponamiento de los capilares de fondo en los pozos del Distrito Norte (PDVSA), estado Monagas.*
- Rogel, E., Roye, M., Vien, J., & Miao, T. (2015). Characterization of asphaltene fractions: Distribution, chemical characteristics, and solubility behavior. *Energy and Fuels*, *29*(4), 2143–2152. <https://doi.org/10.1021/ef5026455>
- Sabbagh, O., Akbarzadeh, K., Badamchi-Zadeh, A., Svrcek, W. Y., & Yarranton, H. W.

- (2006). Applying the PR-EoS to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Energy and Fuels*, 20(2), 625–634. <https://doi.org/10.1021/ef0502709>
- Sabbaghi, S., Jahanmiri, A., Ayatollahi, S., Shariaty Niassar, M., & Mansoori, G. A. (2008). Characterization of asphaltene using potential energy and nanocalculation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27(2), 47–58.
- Sampaio, P. G., Yanes, F. R., Costa, M. F. L., Chac, M., Feitosa, F. X., & Ana, H. B. D. S. (2021). Experimental phase behavior and solubility parameter for crude oil + methane [T = 311.15 – 373.15 K] and crude oil + methane + CO₂ mixtures [T = 343.15 – 383.15 K]. *Fuel*, 288(October 2020).
- Santos, V. G., Fasciotti, M., Pudenzi, M. A., Klitzke, C. F., Nascimento, H. L., Pereira, R. C. L., Bastos, W. L., & Eberlin, M. N. (2016). Fullerenes in asphaltenes and other carbonaceous materials: Natural constituents or laser artifacts. *Analyst*, 141(9), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/c5an02333e>
- Scatchard, G. (1931). Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. *Research Laboratory of Physical Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge*, 321–333.
- Schneider, M. H., Andrews, A. B., Mitra-Kirtley, S., & Mullins, O. C. (2007). Asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy. *Energy and Fuels*, 21(5), 2875–2882. <https://doi.org/10.1021/ef700216r>
- Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C., & Gross, L. (2015). Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31), 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
- Scott, R. L., & Magat, M. (1945). The thermodynamics of high-polymer solutions: I. The free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution. *The Journal of Chemical Physics*, 13(5), 172–177. <https://doi.org/10.1063/1.1724018>
- Seitmaganbetov, N., Rezaei, N., & Shafiei, A. (2021). Characterization of crude oils and asphaltenes using the PC-SAFT EoS: A systematic review. *Fuel*, 291(August 2020), 120180. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120180>
- Shoushtari, A. B., Asadolahpour, S. R., & Madani, M. (2020). Thermodynamic investigation of asphaltene precipitation and deposition profile in wellbore: A case study. *Journal of Molecular Liquids*, 320. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114468>
- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Souza, M. M. S. (2019). *Precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo por injeção de CO₂ e depleção: Modelagem e simulação do equilíbrio de fases a alta pressão*. Universidade Federal da Bahia.

- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (5th ed.). CRC Press.
- Speight, J. G. (2015). Handbook of petroleum product analysis. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (2nd ed., Vol. 53, Issue 9). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Stratiev, D., Shishkova, I., Tankov, I., & Pavlova, A. (2019). Challenges in characterization of residual oils. A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 178(March), 227–250. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.026>
- Subramanian, S., Simon, S., & Sjöblom, J. (2016). Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 1027–1049. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418>
- Tavakkoli, M., Masihi, M., Kharrat, R., & Ghazanfari, M. H. (2009). Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation for heavy crude: A comparative study of thermodynamic micellization model and solid model. *Canadian International Petroleum Conference 2009, CIPC 2009*, 1–16. <https://doi.org/10.2118/2009-090>
- Ting, P. D., Hirasaki, G. J., & Chapman, W. G. (2003). Modeling of asphaltene phase behavior with the SAFT equation of state. *Petroleum Science and Technology*, 21(3–4), 647–661. <https://doi.org/10.1081/lft-120018544>
- Vargas, F. M., & Chapman, W. G. (2010). Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilibria*, 290(1–2), 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.004>
- Victorov, A. I., & Firoozabadi, A. (1996). Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE Journal*, 42(6), 1753–1764. <https://doi.org/10.1002/aic.690420626>
- Wang, J. X. (2000). *Predicting Asphaltene Flocculation in Crude Oils*. New Mexico Institute of Mining and Technology.
- Wang, J. X., & Buckley, J. S. (2001). A two-component solubility model of the onset of asphaltene flocculation in crude oils. *Energy and Fuels*, 15(5), 1004–1012. <https://doi.org/10.1021/ef0100121>
- Wang, K., Zuo, J. Y., Chen, Y., & Mullins, O. C. (2015). The dynamic Flory-Huggins-Zuo equation of state. *Energy*, 91, 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.063>
- Wertheim, M. S. (1986). Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*, 42(3–4), 477–492. <https://doi.org/10.1007/BF01127722>
- Wu, G. Z., Coulon, F., Yang, Y. W., Li, H., & Sui, H. (2013). Combining Solvent Extraction and Bioremediation for Removing Weathered Petroleum from Contaminated Soil. *Pedosphere*, 23(4), 455–463. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60038-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60038-7)
- Wu, Q., Seifert, D. J., Pomerantz, A. E., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2014). Constant asphaltene molecular and nanoaggregate mass in a gravitationally segregated reservoir.

- Energy and Fuels*, 28(5), 3010–3015. <https://doi.org/10.1021/ef500281s>
- Yang, Z., Ma, C. F., Lin, X. S., Yang, J. T., & Guo, T. M. (1999). Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. *Fluid Phase Equilibria*, 157(1), 143–158. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00004-7)
- Yarranton, H. W., & Masliyah, J. H. (1996). Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes. *AIChE Journal*, 42(12), 3533–3543. <https://doi.org/10.1002/aic.690421222>
- Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2018a). Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.043>
- Yaseen, S., & Mansoori, G. A. (2018b). Asphaltene aggregation onset during high-salinity waterflooding of reservoirs (a molecular dynamic study). *Petroleum Science and Technology*, 36(21), 1725–1732. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1506809>
- Zabala, R., Mora, E., Cespedes, C., Guarin, L., Acuna, H., Botero, O., Patino, J. E., & Cortes, F. B. (2013). Application and evaluation of a NanoFluid containing NanoParticles for asphaltenes inhibition in well CPSXL4. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, 1, 332–345. <https://doi.org/10.4043/24310-ms>
- Zanganeh, P., Ayatollahi, S., Alamdari, A., Zolghadr, A., Dashti, H., & Kord, S. (2012). Asphaltene deposition during CO₂ injection and pressure depletion: A visual study. *Energy and Fuels*, 26(2), 1412–1419. <https://doi.org/10.1021/ef2012744>
- Zekri, A. Y., & Shedid, S. A. (2004). The effect of fracture characteristics on reduction of permeability by asphaltene precipitation in carbonate formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 42(2–4), 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2003.12.009>
- Zeng, H., Tessarolo, N., Gonzalez, D., Gramin, P., Wicking, C., & Pietrobon, M. (2020). “Sticky molecules” on rock surface might play an important role in formation damage due to asphaltene deposition. *Fuel*, 277(April), 117983. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117983>
- Zúñiga-Hinojosa, M. A., Justo-García, D. N., Aquino-Olivos, M. A., Román-Ramírez, L. A., & García-Sánchez, F. (2014). Modeling of asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens using the PC-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 376, 210–224. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.06.004>
- Zuo, J. Y., Freed, D., Mullins, O. C., Zhang, D., & Gisolf, A. (2010). Interpretation of DFA color gradients in oil columns using the flory-huggins solubility model. *Society of Petroleum Engineers - International Oil and Gas Conference and Exhibition in China 2010, IOGCEC*, 1, 360–373. <https://doi.org/10.2118/130305-ms>
- Zuo, J. Y., Mullins, O. C., Freed, D., & Zhang, D. (2010). A Simple Relation between Solubility Parameters and Densities for Live Reservoir Fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 2964–2969. <https://doi.org/10.1021/je100155d>

ANEXOS

A. Información de los aceites evaluados

- Campo Colombiano (CC)

Tabla 12. Composición del aceite CC

Componente	Z_i
CO ₂	0.0070
N ₂	0.0118
C1	0.1488
C2	0.0360
C3	0.0561
iC4	0.0144
nC4	0.0405
iC5	0.0218
nC5	0.0240
C6	0.0351
C7+	0.6045

Tabla 13. Información adicional del aceite CC

MW_{C7+} (g/mol)	249
SG_{C7+}	0.885
MW_o (g/mol)	167
% w _A	2.76
$AOP_{@230^{\circ}F}$ (psia)	3002
$P_{b@230^{\circ}F}$ (psia)	992

Tabla 14. Prueba CCE para el aceite CC. T=150°F

Presión (psia)	Volumen relativo	ρ_o (g/cm ³)	Función Y	C_o (1/psia)
4769.7	0.989765241	0.820487		2.033E-06
4030.2	0.991559832	0.819002		2.237E-06
3026.8	0.993889094	0.8170826		2.513E-06
2020.7	0.996377169	0.8150423		2.787E-06
1520.7	0.997788843	0.8138891		2.923E-06
1318.2	0.998342925	0.8134374		2.978E-06
1219.7	0.998664081	0.8131758		3.004E-06
1117.7	0.999011706	0.8128929		3.031E-06
1018.7	0.999376976	0.8125958		3.058E-06
860.7*	1	0.8120895		3.1E-06
840.2	1.00650593		3.7502635	
760	1.037615696		3.5224657	
620.4	1.120216273		3.2219495	
521.9	1.218151158		2.9757647	

419.7	1.385910969	2.7227797
316.7	1.699443769	2.4558285
222.7	2.312710255	2.1823861

*Presión de saturación

Tabla 15. Prueba CCE para el aceite CC. T=230°F

Presión (psia)	Volumen relativo	ρ_o (g/cm ³)	Función Y	C_o (1/psia)
4761.7	0.983023337	0.7915242		3.346E-06
4032.7	0.986118852	0.7890396		3.776E-06
3024.7	0.989910649	0.7860172		4.369E-06
2528.7	0.992158883	0.7842361		4.657E-06
2221.7	0.993417222	0.7832427		4.835E-06
1998.7	0.994507783	0.7823838		4.964E-06
1614.7	0.99633657	0.7809477		5.184E-06
1420.7	0.997393576	0.7801201		5.295E-06
1323.7	0.99806469	0.7795955		5.349E-06
1212.7	0.99861836	0.7791633		5.413E-06
1123	0.999205585	0.7787054		5.463E-06
1021.8	0.99979281	0.778248		5.52E-06
991.7*	1	0.7780868		5.537E-06
842.1	1.058129437		3.0561299	
719.7	1.135089491		2.7976658	
627.7	1.221092813		2.6228571	
518.7	1.374929031		2.4321806	
417	1.616026912		2.2372033	
320.3	2.025759085		2.0435206	
229.1	2.843243644		1.8058803	

*Presión de saturación

Tabla 16. Prueba de viscosidad del aceite
CC. T=150°F

Presión (psia)	Viscosidad (cP)
8818.7	3.818
8014.7	3.63
7014.7	3.414
6014.7	3.167
5014.7	2.943
4764.7	2.887
4514.7	2.825
4064.7	2.728
3514.7	2.609
3015.7	2.5
2514.7	2.406
2014.7	2.301
1814.7	2.263
1515.7	2.208
1314.7	2.165
1214.7	2.143
1115.7	2.124
1014.7	2.108
914.7	2.086
840.7	2.074
714.7	2.054
644.7	2.034
590.7	2.026
496.7	2.085

Tabla 17. Prueba de viscosidad del aceite
CC. T=230°F

Presión (psia)	Viscosidad (cP)
7015.7	1.674
6023.7	1.57
5020.7	1.468
4765.7	1.44
4521.7	1.416
4314.7	1.395
4029.7	1.366
3526.7	1.312
3014.7	1.263
2515.7	1.207
2015.7	1.155
1815.7	1.134
1515.7	1.103
1315.7	1.082
1214.7	1.072
1114.7	1.062
1014.7	1.051
915.7	1.04
814.7	1.03
797.7	1.032
736.7	1.04

- O1

Tabla 18. Composición del aceite O1

Componente	Z_i
CO_2	0.0102
H_2S	0.0005
N_2	0.0009
$C1$	0.4241
$C2$	0.1078
$C3$	0.0692
$iC4$	0.0155
$nC4$	0.0292
$iC5$	0.0147
$nC5$	0.0182
$C6$	0.0286
$C7+$	0.2811

Tabla 19. Información adicional del aceite O1

MW_{C7+} (g/mol)	209.5
SG_{C7+}	0.852
MW_o (g/mol)	79.91
% w_A	0.5
$AOP_{@371.82K}$ (psia)	6842
$P_{b@371.82K^{\circ}F}$ (psia)	3143
$AOP_{@388.77K}$ (psia)	7180
$P_{b@388.77K^{\circ}F}$ (psia)	3311

- O2

Tabla 20. Composición del aceite O2

Componente	Z_i
N_2	0.0039
CO_2	0.0174
$C1$	0.2055
$C2$	0.0731
$C3$	0.0534
$iC4$	0.01
$nC4$	0.0365
$iC5$	0.031
$nC5$	0.0475
$C6$	0.0548
$C7$	0.0323
$C8$	0.0132
$C9$	0.0227
$C10$	0.0219
$C11$	0.0181
$C12+$	0.3587

Tabla 21. Información adicional del aceite O2

MW_{C12+} (g/mol)	370
SG_{C12+}	0.9769
MW_o (g/mol)	169
% w_A	12.8
$AOP_{@369.26K}$ (psia)	4400
$P_{b@369.26K}$ (psia)	1432

- O3

Tabla 22. Composición del aceite O3

Componente	Z_i
CO_2	0.0102
H_2S	0.0005
N_2	0.0009
$C1$	0.4241
$C2$	0.1078
$C3$	0.0692
$iC4$	0.0155
$nC4$	0.0292
$iC5$	0.0147
$nC5$	0.0182
$C6$	0.0286
$C7+$	0.2811

Tabla 23. Información adicional del aceite O3

MW_{C7+} (g/mol)	362.24
SG_{C7+}	0.9547
MW_o (g/mol)	200.65
% w_A	0.73
$AOP_{@313.15K}$ (psia)	814.7
$P_b@313.15K$ (psia)	630

Tabla 24. Información PVT de densidad para el aceite O3

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)
1500	0.785
1215	0.784
810	0.782
700	0.781
630	0.781
530	0.784
370	0.790
80	0.826
30	0.832
15	0.833

B. Resultados al aplicar la metodología en los aceites evaluados

- CC

Tabla 25. Resultados del cálculo de la envoltante de precipitación de asfaltenos para el aceite CC.

<i>Presión (psia)</i>	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F	%w de asfaltenos precipitados
3130	0.793	0.170	16.66	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02428	0.001	0.0110
3100	0.793	0.169	16.66	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02430	0.009	0.0335
3000	0.792	0.169	16.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02435	0.037	0.1080
2900	0.791	0.169	16.63	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02441	0.065	0.1820
2800	0.790	0.168	16.61	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02447	0.094	0.2553
2700	0.789	0.168	16.60	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02453	0.124	0.3277
2600	0.788	0.167	16.58	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02460	0.154	0.3996
2500	0.788	0.167	16.57	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02466	0.185	0.4707
2400	0.787	0.166	16.55	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02472	0.216	0.5411
2300	0.786	0.166	16.53	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02479	0.248	0.6106
2200	0.785	0.166	16.52	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02486	0.281	0.6795
2100	0.784	0.165	16.50	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02492	0.314	0.7475
2000	0.783	0.165	16.48	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02499	0.348	0.8148
1900	0.782	0.164	16.46	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02506	0.383	0.8811
1800	0.781	0.164	16.45	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02514	0.419	0.9467
1700	0.780	0.163	16.43	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02521	0.455	1.0113
1600	0.779	0.163	16.41	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02529	0.493	1.0751

1500	0.777	0.162	16.39	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02536	0.531	1.1380
1400	0.776	0.162	16.37	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02544	0.570	1.1999
1300	0.775	0.161	16.35	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02552	0.610	1.2608
1200	0.774	0.161	16.33	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02560	0.651	1.3209
1100	0.773	0.160	16.31	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02568	0.693	1.3798
1000	0.772	0.160	16.29	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02577	0.736	1.4379
992	0.771	0.160	16.29	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02578	0.739	1.4415
900	0.774	0.161	16.33	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02559	0.646	1.3147
800	0.777	0.162	16.38	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02538	0.541	1.1543
700	0.780	0.164	16.44	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02516	0.429	0.9649
600	0.784	0.165	16.50	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02492	0.310	0.7385
500	0.788	0.167	16.57	750	1.118	0.671	22.29	0.00613	0.02465	0.181	0.4619

- O1

Tabla 26. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O1 a una temperatura de 371.82 K

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F
6500	0.730	0.143	15.57	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00249	0.127
6600	0.732	0.144	15.59	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00248	0.077
6700	0.733	0.144	15.62	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00248	0.029
6800	0.734	0.145	15.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00247	-0.019
6842	0.734	0.145	15.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00247	-0.039
6900	0.735	0.145	15.66	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00246	-0.066
7000	0.736	0.146	15.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00246	-0.112
7100	0.737	0.146	15.69	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00245	-0.157
7200	0.738	0.146	15.71	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00244	-0.201
7300	0.739	0.147	15.73	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00243	-0.245
7400	0.741	0.147	15.75	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00243	-0.288
7500	0.742	0.148	15.77	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00242	-0.331

Tabla 27. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O1 a una temperatura de 388.77 K

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F
6500	0.716	0.139	15.33	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00258	0.2638
6600	0.718	0.139	15.35	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00257	0.2104
6700	0.719	0.139	15.37	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00256	0.1581
6800	0.720	0.140	15.40	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00256	0.1066
6900	0.721	0.140	15.42	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00255	0.0560
7000	0.723	0.141	15.44	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00254	0.0064
7100	0.724	0.141	15.46	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00253	-0.0424
7180	0.725	0.142	15.48	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00253	-0.0904
7200	0.725	0.142	15.48	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00252	-0.1375
7300	0.726	0.142	15.50	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00252	-0.1839
7400	0.727	0.142	15.52	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00251	-0.2295
7500	0.729	0.143	15.54	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00250	-0.2744
7600	0.730	0.143	15.56	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00250	-0.3185
7700	0.731	0.144	15.58	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00249	-0.3619
7800	0.732	0.144	15.60	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00248	-0.4046
7900	0.733	0.144	15.62	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00247	-0.4466
8000	0.734	0.145	15.64	750	1.118	0.671	22.29	0.00053	0.00247	0.2638

- O2

Tabla 28. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O2

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F
3500	0.848	0.199	17.61	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09716	0.0993
3600	0.848	0.200	17.62	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09696	0.0810
3700	0.849	0.200	17.63	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09676	0.0629
3800	0.849	0.200	17.64	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09657	0.0451
3900	0.850	0.201	17.65	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09638	0.0276
4000	0.851	0.201	17.66	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09620	0.0104
4100	0.851	0.202	17.67	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09601	-0.0066
4200	0.852	0.202	17.68	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09583	-0.0233
4300	0.853	0.202	17.69	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09565	-0.0398
4400	0.853	0.203	17.70	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09548	-0.0560
4500	0.854	0.203	17.71	750	1.118	0.671	22.29	0.02884	0.09530	-0.0720

- O3

Tabla 29. Resultados de la aplicación de la metodología propuesta en esta investigación para el aceite O3

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F
750	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3261
760	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3246
770	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3230
780	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3214
790	0.794	0.170	16.67	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3199
800	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00772	0.3183
810	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3168
814.7	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3160
820	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3152
830	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3137
840	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3121
850	0.794	0.170	16.68	750	1.118	0.671	22.29	0.00195	0.00771	0.3105

Tabla 30. Resultados de la aplicación de la metodología modificada para el aceite O3

Presión (psia)	ρ_o (g/cm ³)	v_o (m ³ /kmol)	δ_o (MPa ^{0.5})	MW_A (g/mol)	ρ_A (g/cm ³)	v_A (m ³ /kmol)	δ_A (MPa ^{0.5})	x_A	Φ_A	F
750	0.794	0.170	16.67	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00773	0.0011
760	0.794	0.170	16.67	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00773	-0.0004
770	0.794	0.170	16.67	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0019
780	0.794	0.170	16.67	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0033
790	0.794	0.170	16.67	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0048
800	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0062
810	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0077
814.7	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0083
820	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0091
830	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0105
840	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0120
850	0.794	0.170	16.68	700	1.117	0.627	22.27	0.00209	0.00772	-0.0135