

# Cálculos del Equilibrio Líquido-Vapor con la Ecuación de Estado PC-SAFT Aplicados a Sistemas de Hidrocarburos

## Calculations of the Liquid-Vapor Equilibrium with the Equation of State PC-SAFT Applied to Hydrocarbons Systems

Carmen Pinzón Torres, Frank Valderrama Meneses y Juan Vélez Cortes

### Resumen

Las ecuaciones de estado (EOS) son una herramienta valiosa en la industria petrolera; las más utilizadas en el cálculo de las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases en los sistemas de hidrocarburos han sido las EOS cúbicas, pero los resultados no son los adecuados para mezclas polidispersas y fluidos que se asocian como es el caso de los asfaltenos presentes en el crudo. Ha surgido una nueva generación de ecuaciones de estado que considera las asociaciones moleculares como la EOS PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory). Con base en esta ecuación se calculó el factor de compresibilidad  $Z$  tanto para la fase líquida como para la fase gaseosa de un crudo; los valores obtenidos se utilizaron en el cálculo de la presión onset; además se calculó la densidad del crudo a las condiciones dadas. La validación del resultado de la presión onset se hizo con el simulador CMG, obteniéndose resultados satisfactorios.

**Palabras clave:** equilibrio líquido-vapor; asfaltenos, modelamiento; ecuaciones de estado; PC-SAFT.

### Abstract

Equations of state (EOS) are a valuable tool in the oil industry. The one more used in the calculation of the thermodynamic properties and the behavior of phases in the hydrocarbons systems have been the cubic EOS, however the results are not appropriate for polydispersed mixtures and fluids that associate like the asphaltene present in the oil. A new generation of state equations that considers the molecular associations as the EOS PC-SAFT has arisen (Perturbed-Chain Statistical Associating Flows Theory). Based on this equation the compressibility factor  $Z$  was calculated for the liquid phase and for the gassy phase in the oil; those  $Z$  values were used in the onset pressure calculations; the oil density was also calculated to the given conditions. The validations of the results of the onset pressure were made with the CMG simulator, getting favorable results

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

---

1 Oca. Esp en Educación Matemática, Universidad Surcolombiana, Avenida Pastrana Carrera 1a. carmen.pinzon@usco.edu.co  
2 Ingeniero de Petróleos, Universidad Surcolombiana, Avenida Pastrana Carrera 1a. frankv30@hotmail.com  
3 Ingeniero de Petróleos, Universidad Surcolombiana, Avenida Pastrana Carrera 1a. juanv\_1600@hotmail.com

## 1. Introducción

La predicción de las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases con ecuaciones de estado es una herramienta valiosa en la industria petrolera. Estas ecuaciones han evolucionado, pasando desde las ecuaciones para predecir el comportamiento en sistemas que no se asocian, hasta las ecuaciones que tienen en cuenta las asociaciones moleculares. Las ecuaciones de estado más utilizadas en el cálculo de las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases en los sistemas de hidrocarburos han sido las EOS cúbicas, pero los resultados no son los adecuados para mezclas polidispersas y fluidos que se asocian como es el caso de los asfaltenos presentes en el crudo. Ha surgido una nueva generación de ecuaciones de estado que considera las asociaciones moleculares como la PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory). El modelamiento de un sistema con la ecuación de estado PC SAFT tiene en cuenta el efecto de la forma molecular, las fuerzas de van der Waals, las interacciones polares y las asociaciones entre las moléculas sobre las propiedades termodinámicas y el comportamiento de fases de los fluidos. Dada la alta complejidad del crudo y su gran variabilidad en composición, se induce entonces que un modelo que tenga en cuenta las características moleculares de sus componentes podrá predecir mejor la precipitación de los asfaltenos en el crudo.

González (2008) simuló la precipitación de asfaltenos utilizando PC-SAFT y mostró que la adición de CO<sub>2</sub> al crudo incrementa o disminuye la estabilidad de los asfaltenos dependiendo de las características del fluido y de la temperatura; en presencia del etano se requieren altas concentraciones de CO<sub>2</sub> para que ocurra la precipitación de los asfaltenos, mientras que en presencia del metano, la concentración de CO<sub>2</sub> para que se dé la precipitación de asfaltenos es menor. Vargas et al (2009) modelaron el comportamiento de fases de los asfaltenos en un sistema de petróleo crudo, describieron el efecto de la temperatura, la presión y la composición sobre el comportamiento de fase de los asfaltenos y concluyeron que en la mayoría de los casos estudiados, la estabilidad de los asfaltenos en el petróleo crudo está relacionada con los cambios en el parámetro de solubilidad, influenciados por los cambios de temperatura, composición y presión. Ozturk (2010) modeló el comportamiento de fases vapor-líquido-sólido en un sistema de gas natural, y propuso un nuevo método para determinar la solubilidad del sólido en una mezcla de hidrocarburos en sistemas de gas natural; además concluyó que la PC-SAFT tiene la capacidad de modelar propiedades de los fluidos en un amplio rango de condiciones con excelentes ajustes a datos experimentales, ofreciendo una gran ventaja en comparación con las ecuaciones de estado cúbicas. Senol (2011) determinó la densidad de componentes puros (propano, etileno, hidrógeno) en la región supercrítica utilizando los parámetros de la PC-SAFT para componentes puros tabulados en la literatura; los resultados fueron acordes a los datos experimentales mediante ajustes hechos a los componentes en la región subcrítica.

## 2. Metodología

### 2.1 Ecuación de estado PC-SAFT

La ecuación de estado PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory), teoría estadística de fluidos asociativos con cadena perturbada (Gross & Sadowski, 2001), está representada como la suma de 3 elementos: contribución del gas ideal (*id*), contribución de cadena dura (*hc*), y contribución de perturbación (*disp*) como se muestra en la ecuación 1:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{dis} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde Z es el factor de compresibilidad.

La PC-SAFT divide las interacciones moleculares en repulsión y atracción; las interacciones de repulsión son descritas por una expresión de cadena rígida, bajo el mismo concepto desarrollado por Chapman *et al.* en 1988.

Las interacciones de atracción se dividen en interacciones de dispersión y de asociación. La ecuación PC-SAFT utiliza como referencia un fluido constituido por cadenas rígidas con moléculas esféricas.

### 2.2 Contribución del segmento

El término  $Z^{seg}$  es la contribución del segmento, expresado como la suma de la contribución residual de esfera dura ( $Z^{hs}$ ), más las fuerzas de dispersión y atracción entre las moléculas ( $Z^{disp}$ ) como se muestra en la ecuación 2:

$$Z^{seg} = Z^{hs} + Z^{disp} \quad \text{Ec. (2)}$$

La expresión para el cálculo de la contribución de esfera dura se expresa en la ecuación 3:

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

Con  $\xi_n$  definida en la ecuación 4 como:

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d^n, \quad n = 0,1,2,3 \quad \text{Ec. (4)}$$

$Z^{disp}$  es la contribución al factor de compresibilidad de las fuerzas de atracción y repulsión entre los segmentos de las cadenas, como se observa en la ecuación 5:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta L_1)}{\partial\eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \overline{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta L_2)}{\partial\eta} + C_2 \eta L_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad \text{Ec. (5)}$$

En las ecuaciones 6, 7, 8 y 9 se expresan los diferentes términos incluidos en la ecuación 5:

$$I_1(\eta, \overline{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i \overline{m} \eta^i \quad \text{Ec. (6)}$$

$$I_2(\eta, \overline{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i \overline{m} \eta^i \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\frac{\partial(\eta L_1)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 a_i(\overline{m})(i+1)\eta^i \quad \text{Ec. (8)}$$

$$\frac{\partial(\eta L_2)}{\partial\eta} = \sum_{i=0}^6 b_i(\overline{m})(i+1)\eta^i \quad \text{Ec. (9)}$$

Se introducen las abreviaciones  $C_1$  y  $C_2$  para la expresión de compresibilidad, que se encuentran definidas en las ecuaciones 10 y 11 respectivamente:

$$\text{Ec. (10)} \quad c_1 = \left( 1 + z^{hc} + \rho \frac{\partial z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} = 1 + \overline{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\overline{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}$$

$$\text{Ec. (11)} \quad c_2 = \frac{\partial c_1}{\partial \eta} = -c_1^2 \left( \overline{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1-\eta)^5} + (1-\overline{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right)$$

Donde los coeficientes  $a_i$  y  $b_i$  dependen de la longitud de cadena de acuerdo con las ecuaciones 12 y 13:

$$a_i(\overline{m}) = a_{0i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} a_{1i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} a_{2i} \quad \text{Ec. (12)}$$

$$b_i(\overline{m}) = b_{0i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} b_{1i} + \frac{\overline{m} - 1}{\overline{m}} \frac{\overline{m} - 2}{\overline{m}} b_{2i} \quad \text{Ec. (13)}$$

En el modelo PC-SAFT, las constantes  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$ ,  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$  y  $b_{2i}$ , fueron determinados a partir de regresiones de propiedades termofísicas de n-alcános puros, según Guerrieri (2007)

La ecuación 5 utiliza una variación de las reglas de mezclado de van der Waals para fluidos asociantes, estas relaciones se muestran en las ecuaciones 14 y 15 respectivamente:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 \quad \text{Ec. (14)}$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad \text{Ec. (15)}$$

Cualquier regla de mezclado debe contener la contribución de las interacciones entre moléculas diferentes; los términos  $\sigma_{ij}$  y  $\varepsilon_{ij}$  ( $i \neq j$ ) se evalúan por medio de una regla de combinación apropiada como la propuesta por Lorentz y Berthelot en las ecuaciones 16 y 17 respectivamente:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) = \varepsilon_{ji} \quad \text{Ec. (16)}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) = \sigma_{ji} \quad \text{Ec. (17)}$$

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

### 2.3 Contribución de la cadena

La contribución residual de cadena dura para el factor de compresibilidad está dada por la ecuación 18:

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde  $\bar{m}$  es el número de segmentos promedios en la mezcla que se calculan mediante la ecuación 19:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad \text{Ec. (19)}$$

La distribución radial de la mezcla de esferas duras está dada por la ecuación 20:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \xi_2)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_2)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_2)^3} \quad \text{Ec. (20)}$$

El último término de la ecuación 18 se evalúa mediante la ecuación 21:

$$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\xi_2}{(1 - \xi_2)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left(\frac{3\xi_2}{(1 - \xi_2)^2} + \frac{6\xi_2 \xi_2}{(1 - \xi_2)^3}\right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left(\frac{4\xi_2}{(1 - \xi_2)^3} + \frac{6\xi_2^2 \xi_2}{(1 - \xi_2)^4}\right) \quad \text{Ec. (21)}$$

El diámetro del segmento dependiente de la temperatura  $d_i$  del componente  $i$  está dado por la ecuación 22:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right)\right] \quad \text{Ec. (22)}$$

La ecuación de estado PC-SAFT puede utilizarse para mezclas que forman asociaciones moleculares así como para las que no las forman.

### 2.4 Contribución de los efectos asociativos

La asociación es una interacción atractiva entre moléculas de la misma clase. La expresión dada para el término de los efectos asociativos se muestra en la ecuación 23:

$$Z^{assoc} = \rho_i \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde  $X^{Ai}$  es la fracción de moléculas  $i$  no enlazadas al sitio de la mezcla con otros componentes, y se halla mediante la ecuación 24:

$$X^{Ai} = \frac{1}{1 + N_{AV} \sum_i \sum_{Bj} X^{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad \text{Ec. (24)}$$

$N_{AV}$  es el número de Avogadro ;  $\Delta^{Aij}$  es la fuerza de asociación expresada mediante la ecuación 25:

$$\Delta^{Aij} = d_{ij}^2 g_{ij}(d_{ij})^{seg} K^{Aij} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon A_i B_j}{kT}\right) - 1 \right] \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde  $g_{ij}(d_{ij})^{seg} = g_{ij}^{hs}$  y la variable  $\frac{\partial X^{Ai}}{\partial \rho}$  está definida en la ecuación 26:

$$\frac{\partial X^{Ai}}{\partial \rho} = - \left( X^{Ai} \right) \left[ N_{AV} \sum_{Bj} X^{Bj} \Delta^{Aij} + \sum_k \sum_{Bj} N_{AV} \rho_k \left[ \Delta^{Aij} \left( \frac{\partial X^{Bj}}{\partial \rho} \right)_{T,P} + X^{Bj} \left( \frac{\partial \Delta^{Aij}}{\partial \rho} \right)_{T,P} \right] \right] \quad \text{Ec. (26)}$$

## 2.5 Cálculos de equilibrio líquido-vapor para un crudo utilizando la EOS PC-SAFT

Los cálculos del comportamiento de fases se hicieron con base en la composición del fluido de yacimiento que se muestra en la tabla 1.

### 2.5.1 Caracterización de la fracción C7+ con la ecuación de estado PC-SAFT

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

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

- **Caracterización SARA:** Los componentes del crudo se caracterizan según su polaridad (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).
- **Caracterización PNA:** Los componentes del crudo se caracterizan de acuerdo con su estructura química (parafinas, nafténicos y aromáticos).

En este trabajo se utilizó la caracterización realizada mediante el método SARA. La caracterización SARA permite determinar los parámetros para un sistema de petróleo vivo donde la relación gas – aceite (GOR) describe la relación entre ellos; para esta caracterización el petróleo se divide en dos fases, gaseosa y líquida. Después de dividir los pseudocomponentes en las dos fases, líquida y gaseosa, y de realizar todo el procedimiento respectivo con el método SARA, se calcularon los parámetros para utilizar la ecuación de estado PC-SAFT. Estos valores, se muestran en las tablas 2 y 3 para las fases gaseosa y líquida respectivamente.

### 2.5.2 Evaluación del factor de compresibilidad Z.

Inicialmente se debe obtener el valor de la densidad de moléculas ( $\rho$ ) mediante la ecuación 27:

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left( \sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad \text{Ec. (27)}$$

Un valor inicial conveniente para la fase líquida es  $\eta = 0.4$ ; para la fase de vapor  $\eta = 1 \cdot 10^{-5}$ . En este caso se trabajó con un valor de  $\eta = 0.23$  para la fase líquida debido a que éste fue el valor que mejor se ajustó para el cálculo del factor de compresibilidad Z, y para la fase gaseosa se tomó el valor sugerido por la literatura ( $\eta = 1 \cdot 10^{-5}$ ).

Utilizando los parámetros de la ecuación PC-SAFT mostrados en las tablas 2 y 3, y desarrollando las ecuaciones 1 2 y 3 se obtuvo el factor de compresibilidad Z de las dos fases presentes en el sistema de hidrocarburos (líquido, vapor); los resultados obtenidos se muestran en el numeral 3.

Tabla 1. Composición del fluido de yacimiento

Componente	Mwi	%molar [fase gaseosa]	%peso [fase líquida]
CO2	44.01	0.51	0
N2	28.013	0.528	0
C1	16.043	71.325	0
C2	30.07	10.436	0
C3	44.097	7.44	0
i-C4	58.123	1.401	0.05
n-C4	58.123	3.353	0.28
i-C5	72.15	1.26	0.321
n-C5	72.15	1.436	0.527
C6	86.18	1.282	1.699
metilciclopentano	84.16	0.152	0.281
benceno	78.11	0.041	0.075
ciclohexano	84.16	0.061	0.225
C7	100.2	0.434	2.424
metilciclohexano	98.19	0.085	0
tolueno	92.14	0.029	0.351
C8	114.23	0.157	3.263
etilbenceno	106.17	0.003	0.11
m-p-xileno	106.17	0.014	0.392
o-xileno	106.17	0.004	0.229
C9	128.26	0.036	3.426
C10	134	0.012	4.071
C11	147	0.002	3.609
C12	161		3.237
C13	175		3.266
C14	190		3.105
C15	206		2.931
C16	222		2.71
C17	237		2.519
C18	251		2.542
C19	263		2.452
C20	275		2.223
C21	291		2.041
C22	305		1.965
C23	318		1.827
C24	331		1.849
C25	345		1.767
C26	359		1.683
C27	374		1.815
C28	388		1.421
C29	402		1.528
C30+	580		37.786
MW		24.95	234.65

Fuente: González (2008).

Tabla 2. Parámetros de la ecuación PC-SAFT de la fase gaseosa

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

Fuente: Moreno y López (2011).

Tabla 3. Parámetro de la ecuación PC-SAFT para los pseudocomponentes de la fase líquida.

Pseudocomponente	Mw	$x_i$	$m_i$	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k$ (K)
Saturados	222	0.705	6.558	3.930	253.171
Aromáticos/Resinas	260.03	0.264	6.5277	3.994	286.735
Asfaltenos	1700	0.031	29	4.30	400

Fuente: Moreno y López (2011)

### 2.5.3 Evaluación de la fugacidad

Los coeficientes de fugacidad  $\varphi_k$  de las fases están relacionados con el potencial químico residual de acuerdo con la ecuación 28:

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} - \ln Z \quad \text{Ec. (28)}$$

El potencial químico se obtiene con la ecuación 29:

$$\frac{\mu_k^{res}(T,v)}{kT} = \bar{a}^{res} + (Z-1) + \left( \frac{\partial \bar{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,v,x_{j \neq k}} - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial \bar{a}^{res}}{\partial x_j} \right)_{T,v,x_{j \neq k}} \right] \quad \text{Ec. (29)}$$

Donde las derivadas con respecto a las fracciones molares se calculan mediante la relación de suma  $\sum_j X_j = 1$ ; por conveniencia se definen las abreviaciones de la ecuación 4 con respecto a la fracción molar según la ecuación 30:

$$\zeta_{0,sk} = \left( \frac{\partial \zeta - n}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_k)^n, n = 0, 1, 2, 3 \quad \text{Ec. (30)}$$

La contribución de referencia a la cadena dura se muestra en la ecuación 31:

$$\left( \frac{\partial \bar{a}^{ref}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} = m_k \bar{a}^{ref} + \bar{m} \left( \frac{\partial \bar{a}^{ref}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^k)^{-1} \left( \frac{\partial g_{ij}^k}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} \quad \text{Ec. (31)}$$

Desarrollada en las ecuaciones 32 y 33:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \bar{a}^{ref}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} &= -\frac{\zeta_{0,sk}}{\zeta_0} \bar{a}^{ref} + \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3(\zeta_{1,sk}\zeta_2 + \zeta_1\zeta_{2,sk})}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2\zeta_{3,sk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^2\zeta_{3,sk}}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} \right. \\ &+ \frac{\zeta_3^3\zeta_{3,sk}(3\zeta_3-1)}{\zeta_3^2(1-\zeta_3)^2} + \left. \left( \frac{3\zeta_2^2\zeta_{2,sk}\zeta_3 - 2\zeta_2^2\zeta_{3,sk} - \zeta_{0,sk}}{\zeta_3} \right) / n(1-\zeta_3) \right] \\ &+ \left( \zeta_0 - \frac{\zeta_3}{\zeta_2^2} \right) \frac{\zeta_{3,sk}}{(1-\zeta_3)} \end{aligned} \quad \text{Ec. (32)}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial g_{ij}^k}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} &= \frac{\zeta_{i,sk}}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_{i,sk}}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_{2,sk}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \\ &+ \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_{0,sk}}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_{3,sk}}{(1-\zeta_3)^4} \right) \end{aligned} \quad \text{Ec. (33)}$$

La contribución de la dispersión se observa en la ecuación 34:

$$\left( \frac{\partial \bar{a}^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} = -2\pi\rho \left[ I_{1,sk} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} \right] + I_1 \overline{(m^2 \epsilon \sigma^3)}_{sk} - \pi\rho \{ [m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,sk} I_{2,sk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,sk}] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{(m^2 \epsilon^2 \sigma^3)}_{sk} \} \quad \text{Ec. (34)}$$

Los resultados de la fugacidad de las fases (líquida y vapor) se muestran en el numeral 3.

### 2.5.4 Cálculo de la presión onset de precipitación de asfaltenos

Para calcular la presión de acuerdo con la EOS PC-SAFT se utilizó la ecuación 35:

$$P = ZkRT\rho \left(10^{10} \frac{A}{m}\right)^3 \quad \text{Ec. (35)}$$

Donde:

P = Presión onset (Pa)

Z = Factor de compresibilidad

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

R = Constante universal de gases ( $8,3145 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{n}}$ )

$\rho$  = Densidad molecular.

Para el cálculo de la densidad molar se utilizó la ecuación 36:

$$\hat{\rho} = \frac{\rho}{N_{AV}} \left(10^{10} \frac{A}{m}\right)^3 \left(10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{mol}}\right) \quad \text{Ec. (36)}$$

Donde:

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

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

## 3. Resultados

### 3.1 Cálculo del factor de compresibilidad Z.

Los resultados de factor de compresibilidad para las fases se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Factor de compresibilidad Z para las fases líquida y vapor.

Fase	Z
Líquida	0.97303
Gaseosa	0.9999989

### 3.2. Cálculo de la fugacidad para las fases líquida y vapor.

Los resultados de la fugacidad para las fases se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Fugacidad  $\phi$  para las fases líquida y vapor.

Fase	$\phi_k$
Líquida	0.00001789
Gaseosa	0.99999883

### 3.3. Cálculo de la presión onset de precipitación de asfaltenos

Se calculó la presión onset y la densidad molar utilizando los datos obtenidos de factor de compresibilidad, además se variaron los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$  para ajustar los datos obtenidos con los datos experimentales de la literatura. La temperatura es independiente de los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ ; los valores de  $k_{ij}$  son reportados por González (2008).

Para el análisis de sensibilidad se seleccionaron tres casos, en cada uno de ellos se hicieron variaciones de los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ .

Caso 1. Todos los  $k_{ij}$  entre asfaltenos-otro pseudocomponente (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, C1, ligeros) se hacen igual a cero.

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

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

Caso 1: Los resultados se muestran en la tabla 6; los resultados calculados se hicieron con la EOS PC-SAFT.

Tabla 6. Presión onset y densidad del fluido de referencia.  $K_{\text{asfaltenos-otro}} = 0.0$ .

	Experimental	Literatura	Calculado
P onset (psia)	9900	7061	7061.8
Densidad @ 188.6 °F & 14.5 psia (g/cm <sup>3</sup> )	0.718	0.7361	0.7314

Caso 2: Los resultados se muestran en la tabla 7; los resultados calculados se hicieron con la EOS PC-SAFT.

Tabla 7. Presión onset y densidad del fluido de referencia.  $K_{\text{asfaltenos-otro}} = \text{valores de A+R}$ .

	Experimental	Literatura	Calculado
P onset (psia)	9900	15244	7471.01
Densidad @ 188.6 °F & 14.5 psia (g/cm <sup>3</sup> )	0.718	0.7361	0.7314

En los casos 1 y 2 se muestra la sensibilidad del sistema a los valores de interacción binaria  $k_{ij}$  de los asfaltenos con otro pseudocomponente. Los valores de la presión onset obtenida con  $k_{\text{asfaltenos-otro}} = 0$  se muestran en la Tabla 7; se halló un error del 28.68 % al comparar el resultado con el resultado experimental. Al igualar los  $K_{ij}$  a los valores de los aromáticos-resinas, (Tabla 8), se observó una mayor sensibilidad de la presión onset a la variación de los parámetros de interacción binaria. Con este trabajo se muestra una diferencia de 24.5% con respecto al valor experimental mientras que con el valor reportado por la literatura se observa una diferencia de 53.98%. Para el cálculo de la presión onset se ajustó la densidad reducida  $\eta$  hasta un valor de 0,21536. La literatura muestra que el valor de  $\eta$  no puede estar por encima de 0.7405.

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

Caso 3: Para ajustar al valor de presión onset reportado, los  $k_{ij}$  entre los asfaltenos y los pseudocomponentes CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, C1 y ligeros se ajustaron a los valores 0.74, 0.56 y 0.47 respectivamente. Los otros parámetros  $k_{ij}$  se dejaron fijos. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Presión onset y densidad del fluido de referencia.  $K_{\text{asfaltenos-otro}} = \text{valores ajustados (0.74, 0.56, 0.47)}$ .

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

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

### 3.4. Validación de la presión onset con el software CMG (Computer Modelling Group)

Los valores de la presión onset llevando a cabo el respectivo procedimiento con la EOS PC-SAFT mostrado en la sección 3.3 se validaron con los resultados obtenidos utilizando el software CMG. Los resultados se muestran en la figura 1, donde se observa el diagrama del porcentaje de sólidos precipitados vs presión.

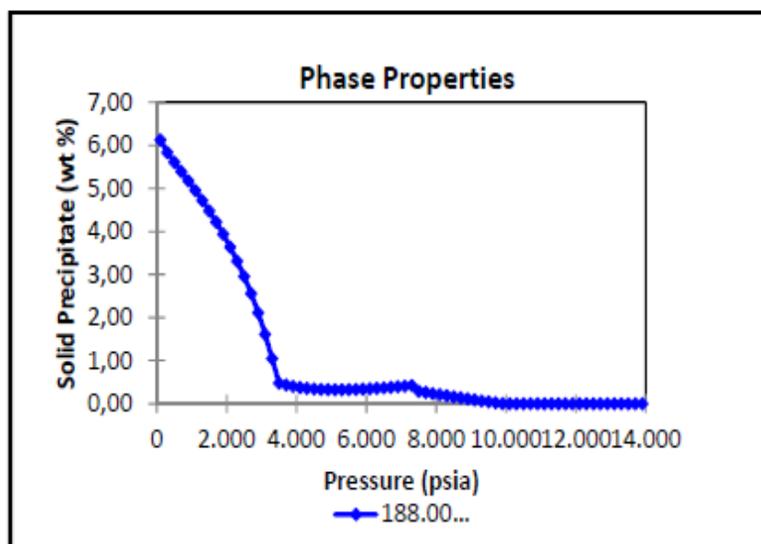


Figura 1. Porcentaje de sólidos precipitados vs presión.

La simulación con el software CMG produjo un valor de presión onset de precipitación igual al dato experimental de referencia y muy cercano a los valores obtenidos mediante el modelo planteado con la EOS PC-SAFT; durante este proceso de simulación se tuvieron en cuenta las variaciones de los parámetros de interacción binaria recomendados por el software CMG. Los resultados obtenidos en el modelamiento con la EOS PC-SAFT fueron muy buenos, al comparar el dato de presión onset obtenido con el simulador con el dato obtenido en el modelo de la EOS PC-SAFT el porcentaje de error es 0.49%.

## 4. Conclusiones

Los cálculos incluidos en la EOS PC-SAFT se hicieron con base en la caracterización SARA de la fracción Cn+ con base al método SARA; este es el recomendado para modelar el comportamiento de fases de un sistema de hidrocarburos con presencia de asfaltenos, ya que la caracterización del crudo se hace directamente a la fracción del petróleo correspondiente a éstos, de igual manera también se caracterizan las resinas y los aromáticos, los cuales influyen en la precipitación de los asfaltenos.

El parámetro de la densidad reducida  $\eta$  es ajustable para la fase líquida y la fase gaseosa, en este caso se modificó únicamente para la fase líquida y de acuerdo a lo propuesto por la EOS PC-SAFT, con un valor de  $\eta = 0.23$  en los cálculos iniciales de factor de compresibilidad Z y la fugacidad de las fases.

La presión onset presenta gran sensibilidad al parámetro de interacción binaria  $k_{ij}$ , al igual que el parámetro de densidad reducida  $\eta$ , este último se modificó hasta un valor de 0.21536 para obtener datos ajustables a los experimentales.

El modelo presentado inicialmente estaba dirigido solamente a calcular el equilibrio líquido-vapor para un sistema de hidrocarburos mediante la utilización de la EOS PC-SAFT; con base en el análisis de la literatura se pudo determinar la presión onset de los asfaltenos, haciendo los cálculos mucho más sencillos, que con el modelo de las ecuaciones de estados cúbicas, mostrando que la ecuación provee un modelo fuerte en cuanto al cálculo de la presión de precipitación de los asfaltenos.

## 5. Referencias bibliográficas

1. González, D. 2008. Modeling of Asphaltene Precipitation and Deposition Tendency Using the PC-SAFT Equation of State. Thesis (Ph.D). Rice University. Houston.
2. González, D. 2008. Modeling of Asphaltene Precipitation and Deposition Tendency Using the PC-SAFT Equation of State. Thesis (Ph.D). Rice University. Houston, USA. 55 p.
3. González, D. 2008. Modeling of Asphaltene Precipitation and Deposition Tendency Using the PC-SAFT Equation of State. Thesis (Ph.D). Rice University. Houston, USA. 75 p.
4. Gross, J., Sadowski, G. 2001. Perturbed-Chain Saft: an Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol 40. 1244-1260 p.
5. Guerrieri, Y. 2007. Modelagem Simulação do Equilíbrio de Fases em Plantas de Polietileno Utilizando a Equação de Estado PC-SAFT. Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química. 100 p.
6. Moreno, Y & López, J. 2011. Caracterización de la Fracción Pesada  $c_7+$  con la Ecuación de Estado PC -SAFT. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Surcolombiana. Facultad de Ingeniería. 45 p.
7. Moreno, Y & López, J. 2011. Caracterización de la Fracción Pesada  $c_7+$  con la Ecuación de Estado PC -SAFT. Trabajo de grado (Ingeniería de Petróleos). Universidad Surcolombiana. Facultad de Ingeniería. 51 p.
8. Ozturk, M. 2010. Modeling Vapor-Liquid-Solid Phase Behavior in Natural Gas Systems. Thesis (Msc). Rice University. Houston, USA.
9. Senol, I. 2011. Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions. *World Academy of Science, Engineering and Technology.* 1395- 1403 p.
10. Vargas, F et al. 2009. Modeling Asphaltene Phase Behavior in Crude Oil Systems using the Perturbed Chain form of the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Rice University, Houston, Texas and data Quality Group.