

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS EN LA CRISTALIZACIÓN
DE PARAFINAS MEDIANTE SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR**

FRANCISCO ALEJANDRO OSPINA ACEVEDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS EN LA CRISTALIZACIÓN
DE PARAFINAS MEDIANTE SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR**

FRANCISCO ALEJANDRO OSPINA ACEVEDO

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de:
INGENIERO DE PETRÓLEOS**

Director

Ph.D. EMILIANO ARIZA LEÓN

Codirector

Ph.D. GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

A Dios y la Santísima Virgen, que siempre han guiado y protegido mi caminar.

A mi principal pilar y la razón de estar aquí: mi madre, Ludivía; mis hermanos, Jose, Carlos, Lucény, “Chucho”, Rosa, Oscar; mis sobrinos, de quienes espero ser ejemplo y apoyo; este logro y los venideros no son solo por y para ustedes, son de ustedes.

A mis tíos, especialmente a Orfa y a Duber, quienes siempre me han brindado su apoyo y motivación.

A mis amigos, a quienes no nombro por miedo a olvidar mencionar alguno debido a la euforia del momento, quienes a pesar del tiempo y la distancia siempre han estado ahí, especialmente en los momentos en que más he necesitado una palabra de aliento.

A mi polo a tierra, María Angélica, quien con su amor ha sabido llenarme de tranquilidad y fortaleza para seguir adelante.

De una manera especial, a todos mis amigos de la universidad que me demostraron su apoyo en los momentos de dificultad, locura y poca sobriedad.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, mi Alma Mater, no solo por brindar las herramientas para el desarrollo de este proyecto, sino también por permitir el crecimiento y la formación integral a partir de sus espacios y vivencias.

Al profesor Ph.D. Emiliano Ariza León, excelente persona y gran académico, por su dedicación y apoyo constante. Igualmente, por su paciencia y detalle en cada momento, lo que permitió hacer de este un gran proyecto.

Al profesor Ph.D. Gustavo E. Ramírez, hombre de ciencia, empático y siempre amable, por sus consejos y honestidad con respecto al desarrollo del proyecto.

Al equipo técnico del laboratorio de super cómputo y cálculo científico de la Universidad Industrial de Santander – SC3 UIS, por su paciencia, guía y colaboración para el desarrollo del presente proyecto.

Al grupo de investigación modelamiento de procesos hidrocarburos – GMPH, por sus observaciones, consejos y colaboración durante la realización de este trabajo de grado.

A las secretarías UIS, quienes fueron mis maestras de la paciencia cada vez que recurrí a ellas.

A todas aquellas personas que de una u otra manera me acompañaron a transitar parte de este camino, y con quienes espero seguir cruzando mi senda.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1. GENERALIDADES SOBRE LOS DEPÓSITOS ORGÁNICOS.....	17
1.2. PARAFINAS	20
1.2.1. Propiedades de las parafinas.	21
1.2.2. Factores que influyen en la precipitación de parafinas.	22
1.2.3. Mecanismos de depositación de parafinas.	24
1.2.4. Problemas asociados a la depositación de parafinas.	25
1.3. ASFALTENOS.....	26
1.3.1. Composición y estructura.	26
1.3.2. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos.....	28
1.3.3. Mecanismos de depositación de asfaltenos.	31
1.3.4. Modelos de precipitación de asfaltenos.	32
1.3.5. Problemas asociados a la depositación de asfaltenos.....	34
1.4. GENERALIDADES SOBRE LA DINÁMICA MOLECULAR	34
1.4.1. Modelamiento molecular.	35
1.4.2. Simulación molecular.	35
1.4.3. Dinámica molecular.....	37
1.4.4. Dinámica molecular en compuestos orgánicos.....	39
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
2.1. METODOLOGÍA.....	41
2.2. OBTENCIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS REPRESENTATIVAS DEL CRUDO COL-BC2	42
2.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	42
2.3. OBTENCIÓN DE LA MOLÉCULA REPRESENTATIVA DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO COL-BC2	44
2.3.1. Parámetros moleculares promedio (AMPs, Average Molecular Parameters). 45	
2.3.2. Simulación por Monte Carlo (MC).....	45
2.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES OBTENIDAS... 46	
2.5. DEFINICIÓN DE LOS POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR PARA LOS ALCANOS.....	50
2.6. DEFINICIÓN DE LOS POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR PARA LOS ASFALTENOS	51
3. RESULTADOS.....	53
3.1. SIMULACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS DE MODO INDIVIDUAL	53

3.2. SIMULACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS COMO MEZCLA DE ALCANOS	56
3.3. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ASFALTENOS.....	60
3.4. SIMULACIÓN DE LA MEZCLA PARAFINAS Y ASFALTENOS	63
3.5. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA CRISTALIZACIÓN DE LA MEZCLA DE PARAFINAS.....	67
4. CONCLUSIONES	69
5. RECOMENDACIONES	70
REFERENCIAS	71
BIBLIOGRAFÍA.....	78
ANEXOS	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos Orgánicos.....	19
Tabla 2. Clasificación de los crudos.....	19
Tabla 3. Diferencias entre las ceras parafínicas y las ceras microcristalinas.	21
Tabla 4. Contenido de parafinas en porcentaje molar del Campo Colorado.....	47
Tabla 5. Comparación de los puntos de cristalización teóricos vs los encontrados con la simulación por MD.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado de la separación del petróleo crudo en las fracciones SARA.....	18
Figura 2. Modelo continental y de archipiélago.	28
Figura 3. Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional. 36	
Figura 4. Diagrama de la metodología experimental del proyecto.....	41
Figura 5. Ejemplo de medición de DSC en un sistema modelo parafínico.....	43
Figura 6. Termograma del crudo COL-BC2.....	44
Figura 7. Representación energética de la molécula de asfaltenos según cada iteración de la simulación por MC	49
Figura 8. Ampliación de los resultados del último ciclo de la simulación por MC para encontrar la configuración molecular de menor energía.....	49
Figura 9. Resultado del barrido de temperatura para la molécula de Hexadecano (C16)	54
Figura 10. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la molécula de Hexadecano (C16).....	55
Figura 11. Vista frontal y lateral de los diferentes arreglos moleculares propuestos para la mezcla de alcanos.	57
Figura 12. Energía de estabilización de los arreglos moleculares propuestos para la configuración de alcanos.	58
Figura 13. Resultado del barrido de temperatura para la configuración más estable de alcanos obtenido por MD.	59
Figura 14. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la configuración de alcanos	59
Figura 15. Molécula preliminar aplanada de asfaltenos de acuerdo los AMPs	60

Figura 16. Optimización de la molécula preliminar de acuerdo al FF MMFF94	61
Figura 17. Estructura optimizada de la molécula representativa de los asfaltenos promedio presentes en el crudo COL-BC2 obtenida la final de la simulación por MC.	62
Figura 18. Vistas frontal y lateral de las configuraciones moleculares para la mezcla parafinas y asfaltenos.....	64
Figura 19. Energía de estabilización de las mezclas de parafinas y asfaltenos.....	65
Figura 20. Barrido de temperatura de la mezcla parafinas y asfaltenos	66
Figura 21. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la mezcla de parafinas y asfaltenos.	66
Figura 22. Comparación de la energía de la mezcla de parafinas y la energía de la mezcla de parafinas y asfaltenos.....	68
Figura 23. Comparación de la variación de entalpía de la mezcla de parafinas y la variación de entalpía de la mezcla de parafinas y asfaltenos.....	68

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Modelo de Broadhurst para determinar las moléculas de parafinas presentes en la muestra.	79
ANEXO B. Cálculo de las dimensiones de las cajas para la simulación de cada alcano. 79	
ANEXO C. Cálculo de las dimensiones de la caja para la simulación de la mezcla de alcanos.	80
ANEXO D. Archivo de entrada CONTROL para DL-POLY Classic.	81
ANEXO E. Archivo de entrada CONFIG para DL-POLY Classic.	82
ANEXO F. Archivo de entrada FIELD para DL-POLY Classic.	83
ANEXO G. Barridos de temperatura y variación de la entalpía con respecto a la temperatura para cada una de las moléculas representativas de alcanos seleccionadas para validar el modelo de simulación de manera individual.	85
ANEXO H. Cálculo del área bajo la curva de entalpía de cristalización.	87

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS EN LA CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS MEDIANTE SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR*

AUTOR: FRANCISCO ALEJANDRO OSPINA ACEVEDO**

PALABRAS CLAVE: Parafinas, asfaltenos, precipitación, depositación, dinámica molecular.

En el presente trabajo se analizó mediante simulación por Dinámica Molecular (MD), el efecto de una configuración molecular promedio posible de asfaltenos en la cristalización de parafinas lineales del Campo Colorado. Se partió de resultados de laboratorio de pruebas de Differential Scanning Calorimetric (DSC), realizadas a muestras del crudo COL-BC2 (arenas productoras B y C), sobre propiedades de parafinas del crudo tales como temperatura, entalpía de cristalización y fusión; y de una configuración molecular promedio posible de los asfaltenos de ese mismo crudo obtenida en investigaciones previas con base en los Parámetros Moleculares Promedio (AMPs), a partir de los cuales se postuló un modelo de simulación por Monte Carlo (MC) para determinar la estructura molecular probable más estable para la molécula representativa de asfaltenos. Para la simulación por MD se especificó el modelo y se definieron los potenciales de interacción intra e intermoleculares para describir el movimiento de alcanos para el caso de las parafinas, y de las cadenas alifáticas y la estructura central aromática para el caso de los asfaltenos. El modelo de simulación se generó a partir del software Towhee 7.1.0 y se utilizó para buscar el arreglo de menor energía. La simulación por MD se realizó con el software DL-POLY Classic.

Los principales aportes del presente trabajo son el uso del comando *restart* de DL-POLY Classics, que permite hacer uso del archivo REVOLD para escalar la temperatura durante cada simulación del barrido, y la simulación por MC para determinar la estructura molecular más probable de la molécula asfaltenos, así como el uso del comando *loutdipoly* de Towhee 7.1.0 para generar los archivos de entrada del modelo de simulación para las moléculas de parafinas.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Emiliano Ariza León. Codirector: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE EFFECT OF ASPHALTENES ON PARAFFIN PRECIPITATION APPLYING MOLECULAR DYNAMICS*

AUTHOR: FRANCISCO ALEJANDRO OSPINA ACEVEDO**

KEY WORDS: Paraffins, asphaltenes, precipitation, deposition, molecular dynamics.

The effect of a possible average asphaltenes molecular configuration in the crystallization of linear paraffins of the Colorado Field was analyzed by Molecular Dynamics (MD). It was based on the results of the Differential Scanning Calorimetric (DSC) laboratory test, carried out on samples of crude oil COL-BC2 (producing sands B and C), on properties of crude paraffins such as temperature, enthalpy of crystallization and fusion; and of a possible average molecular configuration of the asphaltenes of that same crude obtained in previous investigations based on the Average Molecular Parameters (AMPs), from which a Monte Carlo (MC) simulation model was postulated to determine the most stable probable molecular structure for the representative asphaltenes molecule. For the simulation by MD, the model was specified and intra and intermolecular interaction potentials were defined to describe the movement of alkanes in the case of paraffins, and the aliphatic chains and the aromatic central structure for the case of asphaltenes. The simulation model was generated from the Towhee 7.1.0 software and was used to find the lowest energy array. The simulation by MD was carried out with the DL-POLY Classic software.

The main contributions of this work are the use of the DL-POLY Classics *restart* command, which allows to use the *REVOLD* file to scale the temperature during each simulation of the temperature sweep, and the simulation by MC to determine the most probable molecular structure of the asphaltenes molecule, as well as the use of the *loutdipoly* command of Towhee 7.1.0 to generate the input files of the simulation model for the paraffin molecules.

* Degree Project.

** Physical-Chemical Faculty. Petroleum Engineering School. Director: PhD. Emiliano Ariza León. Co-director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

Algunas de las preguntas de interés para el aseguramiento de flujo en la industria de los hidrocarburos son cuándo y qué tanta cantidad de orgánicos floccularán bajo ciertas condiciones [1]. Los depósitos orgánicos son acumulación de precipitados de algunos componentes hidrocarburos que se pueden presentar en la región cercana a la cara del pozo, en las tuberías de producción, e incluso en los equipos y facilidades de superficie con consecuencias considerables sobre la tasa de producción, y que en condiciones extremas pueden llegar a ocasionar el abandono de pozos. La cantidad y tipo de depósito que se presente depende tanto de la composición del crudo como de las condiciones termodinámicas que lo afectan, y por lo general están compuestos por parafinas, material asfáltico, crudo, agua, arena y sedimentos.

Todos los petróleos contienen parafinas en su composición (alcanos lineales, isómeros y cíclicos). Sin embargo, tras el análisis de los depósitos orgánicos, diferentes autores concluyen que los depósitos de parafinas cuentan con presencia de asfaltenos, y viceversa. Los depósitos de parafinas generalmente consisten en parafinas, asfaltenos, resinas y arenas, siendo el componente principal las parafinas [2]. La solubilidad de las parafinas en el petróleo disminuye con el aumento de la cantidad de asfaltenos. Sin embargo, se ha encontrado que en algunos casos la precipitación de parafinas puede disminuir en función del contenido de asfaltenos, lo cual depende en gran medida de la composición y estructura de los asfaltenos y su relación con las fracciones gaseosas presentes. Los gases pueden ocasionar la coagulación de los asfaltenos. Cuando los asfaltenos se coagulan, los gases actúan como solventes para el sistema de petróleo - parafinas, disminuyendo así la temperatura de cristalización [3]. De igual modo, se ha encontrado que en algunos casos puntuales en el estado coloidal, los asfaltenos previenen la cristalización intensiva (crecimiento pobre de cristal y entrelazamiento) de

parafinas de la solución de petróleo, dando lugar a características de depositaciones pobres [3].

Por su parte, la simulación mediante Dinámica Molecular es una técnica para calcular las propiedades de equilibrio y transporte de un sistema clásico de muchos cuerpos, y provee una excelente aproximación para una amplia gama de materiales y sustancias [4]. Teniendo en cuenta que la dinámica molecular se ha aplicado en diversas ramas de la ciencia para entender y explicar fenómenos complejos, y tras analizar la estrecha relación en la interacción entre los diferentes componentes orgánicos, en este trabajo de grado se plantea evaluar el efecto de asfaltenos en la precipitación de parafinas aplicando dicha herramienta.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES SOBRE LOS DEPÓSITOS ORGÁNICOS

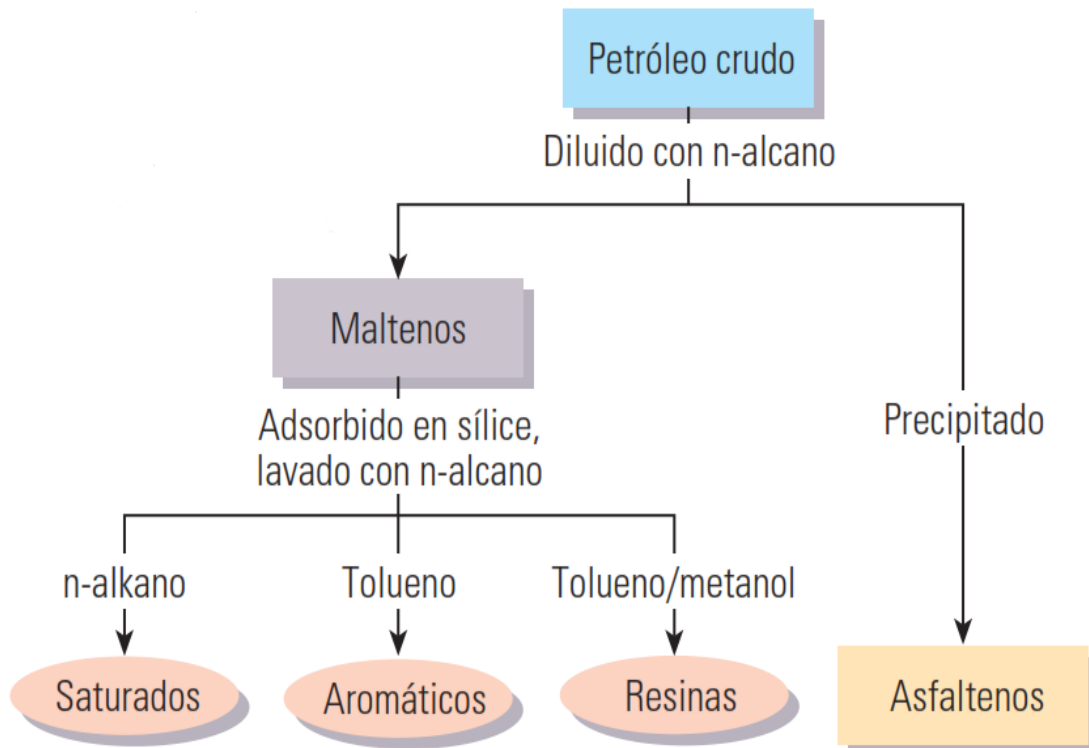
El petróleo se encuentra en estado natural como una mezcla de diferentes compuestos orgánicos y se clasifica químicamente según la estructura de las moléculas más abundantes en la mezcla [5]. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro fracciones o grupos orgánicos bien definidos: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A) [6], tal como se puede apreciar en la Figura 1.

- **Saturados:** son grupos de compuestos hidrocarburos no polares de enlace sencillo y que no son afectados por soluciones de álcalis, ácidos o agentes oxidantes a temperatura ambiente; entre los cuales se encuentran las ceras parafínicas [6].
- **Aromáticos:** son hidrocarburos que contienen una o más estructuras de anillos similares al benceno, son catalogados como solventes universales y no ocasionan problemas de precipitación, por el contrario, contribuyen a la solubilidad del crudo permitiendo mantener las demás fracciones disueltas o suspendidas en el mismo [6].
- **Resinas:** hacen parte de la fracción de crudo que no es soluble en etil acetato, pero sí lo es en n-heptano y en solventes aromáticos a temperatura ambiente. Se caracterizan por su estrecha relación con los asfaltenos, ya que por a su alta polaridad actúan como agentes estabilizantes y controlan su agregación y precipitación al ser absorbidas por los mismos [6].
- **Asfaltenos:** son compuestos cuya estructura está conformada por anillos poli cíclicos y aromáticos condensados con cadenas laterales; son polares debido a la presencia de oxígeno, sulfuro, nitrógeno y metales (Ni,V,Fe); solubles en compuestos aromáticos (xileno, tolueno) e insoluble en

solventes parafínicos como el kerosene o el diesel. [6]. Se sabe que están rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, ni son moléculas idénticas, tienen una carga eléctrica, y se piensa que están poli dispersos en el crudo [7]. Aún se desconoce su estructura exacta, aunque se puede obtener una aproximación acertada al respecto mediante análisis experimentales.

Dependiendo de la composición y porcentaje presente de cada una de las fracciones, se puede identificar el tipo de crudo, los cuales presentan diferentes propiedades físicas. En la Tabla 1 se presenta la estructura molecular y los puntos de fusión y ebullición de estos depósitos orgánicos, y en la Tabla 2 se presentan los parámetros de clasificación de los crudos.

Figura 1. Esquema simplificado de la separación del petróleo crudo en las fracciones SARA.



Fuente: Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. Arbarzadeh K. et al Oilfield Review. 2007.

Tabla 1. Compuestos Orgánicos.

DEPÓSITO ORGÁNICO	FÓRMULA EMPÍRICA	ESTRUCTURA	PUNTO DE FUSIÓN (°C)	PUNTO DE EBULLICIÓN
Parafina normal	C ₂₆ H ₅₄	nC ₂₆	56.2	205.1
Parafina ramificada	C ₂₆ H ₅₄		20.8	195
Naftenos	C ₂₆ H ₅₂		47.9	212
	C ₂₆ H ₄₈		34.5	214.5
Aromáticos	C ₂₆ H ₄₆		42.3	212
	C ₂₆ H ₄₆		16.4	196
Asfaltenos y resinas	C ₂₄ H ₂₆		---	---
	C ₂₂ H ₂₂ S		---	---

Fuente: Modificada de Studies of the Mechanism of Paraffin Deposition and Its Control. D.A.SOC SPE 384G

Tabla 2. Clasificación de los crudos propuesta por Tissot y Welte (1984).

	COMPOSICIÓN	TIPO DE CRUDO	S
Saturados > 50%	Parafinas > Naftenos Parafinas > 40%	Parafínico	<1 %
	Parafinas < 40% Naftenos < 40%	Parafínico-Nafténico	
	Naftenos > Parafinas Naftenos > 40%	Nafténico	
Saturados < 50%	Parafinas 10%	Aromático-Intermedio	>1%
	Parafinas < 10% Naftenos < 25%	Aromático-Asfáltico	
	Parafinas < 10 % Naftenos > 25%	Aromático-Nafténico	<1 %

Fuente: Modificada de TISSOT, B P.; WELTE, D H. Classification of Crude Oils. En Petroleum Formation and Occurrence. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. p. 415-423

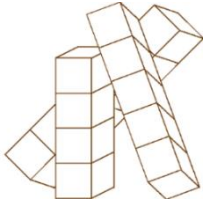
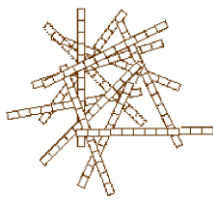
1.2. PARAFINAS

Las parafinas constituyen la clase más simple de los compuestos orgánicos, con temperaturas de fusión de 17.8 °C a 99.4 °C y una naturaleza cristalina [8], precipitan del crudo y tienden a aglomerarse a temperaturas iguales o inferiores a su temperatura de cristalización. Los depósitos de parafinas pueden variar su apariencia desde blanca y cristalina hasta parecer una sustancia casi totalmente asfáltica, resinosa y amorfa; no son solubles en la mayor parte de los crudos y son inertes a las reacciones con ácidos, bases o agentes oxidantes [8].

Por su parte, los petróleos parafínicos son de color claro, fluidos y de baja densidad (0.75 a 0.85 g/mL), se caracterizan porque contienen más del 50% de hidrocarburos saturados y dentro de estos un porcentaje superior al 40% del tipo alcanos o parafínicos y representan un gran valor comercial, ya que a partir de ellos se obtienen productos tales como: gasolina, lubricantes y parafina; esta se usa principalmente en la elaboración de velas, crayones, chicles, recubrimientos para alimentos, papel, textiles, tintas, pisos y en fabricación de cosméticos por su propiedades de protección, brillo y consistencia [6].

Dependiendo del número de carbonos y de la configuración de la estructura molecular, las parafinas se dividen en ceras macro y ceras micro cristalinas [9]. Diferentes autores han demostrado que las parafinas contienen ambos tipos de estructura cristalina, y no hay datos que justifiquen ninguna sugerencia de que un tipo predomine, lo que hace razonable esperar que una depositación de parafina pueda contener una variación de material asfáltico y ceras macro y microcristalinas [9]. De igual modo, se ha reportado que dependiendo del tipo de cristal y la estructura (lineal, ramificada, cíclica) la ocurrencia de estos depósitos se presenta en diferentes porcentajes, tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Diferencias entre las ceras parafínicas y las ceras microcristalinas.

CARACTERÍSTICAS	CERA PARAFÍNICA	CERA MICROCRISTALINA
Tamaño del cristal		
Parafina lineal (% del depósito)	40-60	0-15
Parafina Ramificada (%)	2-15	15-30
Cicloparafina (%)	2-8	65-70
Rango del Punto de fusión (°C)	50-65	60-90
Peso molecular promedio	350-430	500-800
Número de carbono	18-36	30-60
Rango de cristalinidad (%)	80-90	50-60

Fuente: Modificada de HAQ, Furqan UI. A study of paraffin deposition and removal characteristics of Jacksonburg-Stringtown Oil, West Virginia. 2001.

1.2.1. Propiedades de las parafinas. Los puntos de ebullición y fluidez en las parafinas, y en general en los alcanos, aumentan con el peso molecular [10]. Las propiedades más importantes que se deben tener en cuenta como primera medida en el momento de escoger algún tipo de tratamiento para la inhibición o control de precipitación de parafinas son el punto de fluidez o pour point (i.e. la temperatura más baja a la cual el petróleo fluirá bajo condiciones normales debido al aumento de la viscosidad producto de las parafinas precipitadas a medida que este se enfría), el punto de gel (i.e. temperatura a la cual se empieza a formar la red cristalina, cuando el fluido está en reposo), el punto de fusión o melting point (i.e. la temperatura a la cual una sustancia pura sólida se convierte en líquido), y el punto de cristalización (i.e. temperatura a la cual se forma el primer cristal de soluto a una presión

determinada [10]. Cuando la presión de estudio es la atmosférica, la temperatura de cristalización se denomina punto de nube o cloud point.

Para una sustancia pura el punto de fusión y de cristalización o de nube son iguales, pero para una mezcla son ligeramente diferentes, por lo que para el análisis de la precipitación de parafinas se utiliza el punto de cristalización [11]. Existen varias técnicas para la determinación del punto de cristalización, basados en la observación de cambios de algunas propiedades como la refracción o absorción de cierto espectro de la luz, el comportamiento reológico, cambio en la presión a través de un filtro, energía emitida o absorbida entre otras; entre ellas están:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- Métodos estándar ASTM
- Sistema de filtración dinámica de punto de nube (DFCP)
- Filter Plugging (FP)
- Fourier Transform Infrared (FTIR) Energy Scattering

1.2.2. Factores que influyen en la precipitación de parafinas. En su estado original, las condiciones de alta temperatura y presión del yacimiento permiten mantener las fracciones más pesadas en solución, aun cuando existe un alto porcentaje de componentes parafínicos [12]. Pero a medida que el crudo es producido, experimenta una serie de fenómenos fisicoquímicos y termodinámicos mientras fluye desde el yacimiento y asciende hasta la superficie. Estas alteraciones ocasionan cambios de fase de los diferentes compuestos hidrocarburos, en conjunto con la correspondiente segregación y depositación de sus componentes parafínicos y asphalténicos [12]. Así pues, los factores que podrían considerarse como los más importantes para lograr el desequilibrio y consecuentemente la formación de depósitos parafínicos son [11]:

- **Temperatura:** Considerado el factor de mayor importancia, pues la cantidad de parafina que puede permanecer en solución dependerá directamente de la temperatura, pues éstas tenderán a precipitar a medida que la temperatura desciende por debajo de su punto de cristalización [11].
- **Peso molecular – punto de fusión:** Si se analiza a temperatura constante, cuando el peso molecular de las parafinas aumenta, el punto de fusión se incrementa, disminuyendo la solubilidad en los solventes. Igualmente, cuando el peso molecular aparente de la solución disminuye, la temperatura del punto de cristalización disminuye, lo cual retarda la precipitación de las parafinas [11].
- **Presión:** La precipitación de parafinas es a menudo estudiada para crudos muertos, y aunque el efecto de la presión y la composición del crudo no es muy claro, es conocido que la solubilidad de las parafinas en la solución disminuye mientras aumenta la presión. Esto se debe a que las fuerzas intermoleculares entre moléculas semejantes son más fuertes que entre moléculas diferentes [11].
- **Naturaleza de la solución:** Hace referencia a la composición física y química de la misma, si dicha composición tiende a ser más liviana se disminuye el punto de cristalización, lo cual es conveniente para el flujo de los hidrocarburos. Además, existen indicios de que los finos de formación tales como arena y limo a menudo aceleran el proceso de precipitación [11].
- **Porción relativa de solvente – soluto:** Si la concentración de soluto en la solución se incrementa, el punto de cristalización también. El soluto son las parafinas que se cristalizan y forman una fase sólida, y el solvente son los demás componentes del crudo que no cristalizan. Si hay presencia de gas, este actúa como solvente y en el crudo disminuye el punto de cristalización,

debido a que crea una barrera que ayuda a evitar la atracción molecular durante la etapa de cristalización de las parafinas [11].

1.2.3. Mecanismos de depositación de parafinas. En los yacimientos en los que la temperatura está por encima del punto de cristalización, el punto crítico en donde puede iniciarse la precipitación y acumulación de parafina es en la tubería de producción, en la que se presenta una fuerte liberación de presión y caída de temperatura, al igual que en las instalaciones de tratamiento y almacenaje del crudo. La depositación de parafinas en tubería es el resultado de la combinación de fuerzas o mecanismos entre los cuales están [13].

- **Difusión molecular:** Prevalece para depositaciones en pozos que mantienen la temperatura del crudo por encima de su punto de cristalización hasta que esta se alcanza en el transcurso del crudo a la superficie. Se presenta en la región de flujo laminar donde el crudo está sometido a un enfriamiento natural, existiendo un gradiente de temperatura que favorece el intercambio de calor con la tubería de producción [13].
- **Dispersión por corte o esfuerzo de cizalla:** Se presenta cuando grandes concentraciones de partículas producen múltiples colisiones entre sí, originando un transporte lateral neto y por consiguiente una dispersión de partículas. Los cristales dispersos en el crudo son llevados por los esfuerzos de corte donde se agrupan con las capas de cristales que ya se han formado por difusión molecular [13].
- **Movimiento Browniano:** Cuando comienzan a precipitarse los cristales de parafina, se genera un transporte lateral de estas partículas. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento y la velocidad de flujo, se forman pequeños

cristales de determinada forma, que se desplazan de forma aleatoria y forman depósitos que presentan un grado de consistencia específico [13].

A altas temperaturas, el mecanismo de difusión molecular es el dominante, mientras que a temperaturas y flujo de calor bajas actúa la dispersión por esfuerzos cortantes [6].

1.2.4. Problemas asociados a la depositación de parafinas. Se ha encontrado que son bastantes los problemas ocasionados por la precipitación de parafinas, tanto en la producción como en el transporte de crudo [3], entre los cuales están:

- Si se presenta precipitación en el yacimiento, es factible que pueda ocurrir depositación causando puenteo y bloqueo e incidir en el daño a la formación.
- Reducción de la producción de hidrocarburos por obstrucción del área de flujo dentro de la tubería de producción y en la superficie.
- Se requiere contar con personal especializado para investigación y manejo del problema.
- Cambios en las características reológicas del crudo.
- Requerimientos de potencia extra para asegurar el flujo de los fluidos.
- Falla en equipos de subsuelo y superficie.
- Cierre de los pozos.
- Incremento en el mantenimiento de los equipos.
- Aumento en los costos de prevención y tratamiento del problema.

1.3. ASFALTENOS

Los asfaltenos son los componentes más complejos del petróleo crudo, lo que contribuye a que haya limitaciones al momento de definirlos. Ferworn [15] definió el término asfaltenos como aquellos sólidos depositados de un crudo debido a la adición de un exceso de n-pentano. Otra definición considera que los asfaltenos son moléculas poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se piensa que están poli dispersos [7]. Sin embargo, la definición más generalizada es que los asfaltenos son una fracción de aceite que es soluble en un solvente aromático específico (generalmente tolueno) pero que se separa al agregar un exceso de un solvente parafínico especificado (n-heptano). El benceno era usado anteriormente como el solvente aromático, pero por razones de salud se dejó de hacerlo, además se ha encontrado que la precisión cuando se usa tolueno es la misma que cuando se usa benceno [ASTM D6560-12]. Los asfaltenos son la fracción más aromática y polar del petróleo crudo y tienen el mayor contenido de heteroátomos y metales [16].

1.3.1. Composición y estructura. En cuanto a la composición química de los asfaltenos se puede decir que son compuestos aromáticos poli-dispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido puntual de compuestos aromáticos (anillos aromáticos) dentro de la estructura de los asfaltenos está entre el 40 al 60% [17]. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón el núcleo aromático de las moléculas de asfaltenos presentan formas aplanadas [18].

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) [7]. La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares debido a la presencia de O, S, N y metales (Ni,V,Fe) [6] en los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar apolar dándole propiedades interfaciales [7]. Por su carácter aromático son solubles en benceno y tolueno pero insolubles en petróleo parafínico [18].

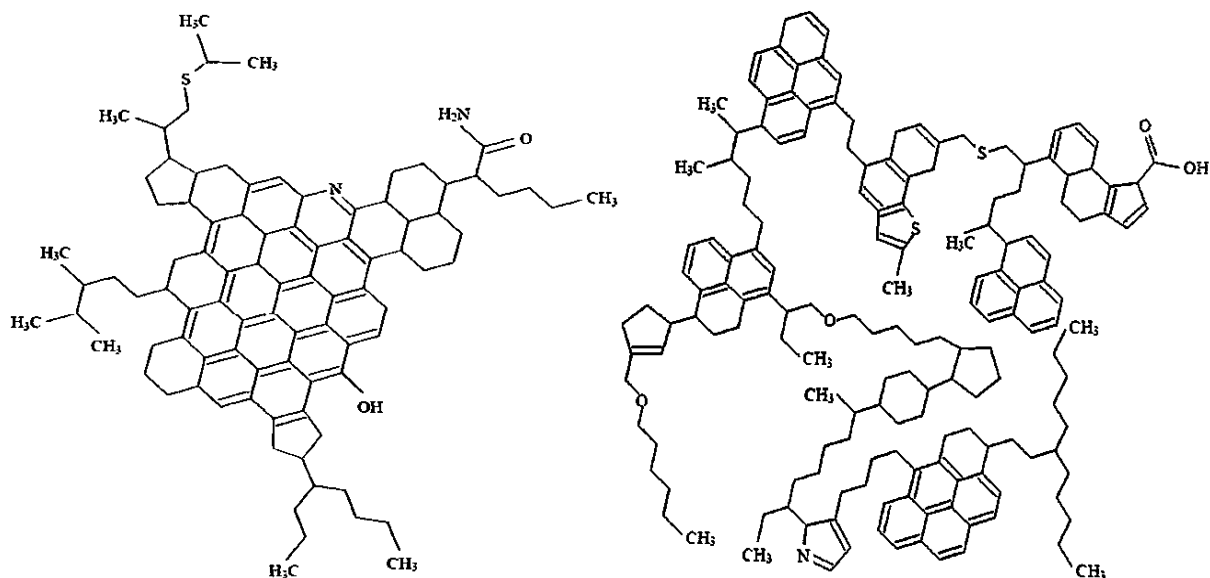
El petróleo asfáltico o nafténico es de color negro, viscoso y de elevada densidad (0.95 g/ml). De este tipo de crudo se extrae poca gasolina y aceite combustible (fuel oil), quedando gran cantidad de residuo asfáltico. Tienen un contenido mayor al 40% de hidrocarburos del tipo ciclo parafínico más conocidos como nafténicos o asfálticos, se denominan así porque de su residuo al vacío se obtienen los asfaltenos comerciales [10].

A través de sus estudios, diferentes autores han propuesto dos modelos estructurales para definir los asfaltenos [19]: el modelo continental y el modelo archipiélago, según si está conformado por un núcleo aromático rígido, o si lo está por diferentes anillos aromáticos unidos entre sí por cadenas alifáticas.

- **Modelo continental:** también llamado modelo de isla, según el cual los asfaltenos se forman como una molécula aromática condensada. Están compuestos de uno o dos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs por sus siglas en inglés) por moléculas que pueden estar sustituidos por algunas cadenas alquílicas. Este modelo sostiene que la atracción entre las moléculas de asfaltenos es impulsada por las interacciones entre las láminas poliaromáticas y está limitada por las repulsiones estéricas entre las cadenas alifáticas que rodean a las moléculas aromáticas [19]
- **Modelo archipiélago:** representa los asfaltenos por medio de varios pequeños sistemas de anillos fusionados que están interconectados por cadenas alquílicas y puentes tioéter. A pesar de que las interacciones anillo-

anillo no son favorecidas debido a consideraciones estéricas, la agregación de asfaltenos del tipo archipiélago se produce mediante puentes y enlaces de hidrógeno [19].

Figura 2. Modelo continental y de archipiélago.



Fuente: DURAND, E, et al. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. Energy & Fuels, 2010, vol. 24, no 2, p. 1051-1062.

1.3.2. Factores que influyen en la precipitación de asfaltenos. Existen evidencias relevantes de que la desestabilización de los asfaltenos en el crudo, lo cuales promueve su precipitación, se debe a alteraciones del balance termodinámico que mantiene a los coloides de aquellos en solución [7]. Los principales parámetros que controlan la solubilidad de los asfaltenos son la presión, temperatura y la composición del crudo, por lo que cualquier acción de naturaleza química, eléctrica o mecánica, que altere dichos parámetros, tiende a comprometer la solubilidad, ocasionando la floculación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores [7]:

- **Factores termodinámicos:** Los cambios graduales en las variables operacionales durante el proceso de producción como la presión y la temperatura influyen en la solubilidad de los asfaltenos [7].
 - **Efecto de la presión:** Se considera uno de los factores más importantes que influyen en la precipitación de asfaltenos. La caída de presión del crudo hasta su presión de burbuja provoca que los componentes más livianos (incompatibles con los asfaltenos) se expandan más que los componentes pesados. El incremento del volumen molar de los compuestos livianos continúa mientras que la presión del crudo desciende [20]. A través de la despresurización por debajo del punto de burbuja las cadenas livianas abandonan el fluido en forma de gas y se provoca una disminución en el volumen molar de los compuestos livianos y el consecuente descenso en la concentración de los alcanos en el crudo [21]. Esta disminución se traduce en un descenso de la densidad del fluido y una correspondiente reducción de la solubilidad de los asfaltenos. La separación entre moléculas de la fase líquida del crudo y los agregados de resinas - asfaltenos resulta mayor a bajas densidades cuando las interacciones resultan menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas resinas - asfaltenos se agregan y forman grandes flóculos que pueden llegar a precipitarse [7].
 - **Efecto de la temperatura:** De modo general, la precipitación de asfaltenos se considera independiente de la temperatura. Sin embargo, si los puede afectar de una manera indirecta, pues la temperatura puede afectar la solubilidad de los maltenos y las resinas o puede causar la precipitación de parafinas, que atrapan algunos asfaltenos durante la solidificación. Igualmente, se ha concluido que la temperatura puede llegar a tener un efecto inverso sobre los asfaltenos, puesto que cuanto más alta sea la temperatura, mayor será la solubilidad de las resinas en

el crudo y menor la de los asfaltenos, lo que puede resultar en la potencial precipitación de asfaltenos [20].

- **Factores químicos:** Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción [7]. Los factores considerados como los más influyentes son [22]:
 - Inyección de dióxido de carbono.
 - Inyección de gases ricos (gases condensables).
 - Alteración del pH.
 - Procesos de estimulación.
 - Mezcla de corrientes.

- **Factores eléctricos:** El análisis de los depósitos orgánicos ha mostrado que una de las principales causas de la desestabilización de los asfaltenos constituye la presencia de un campo eléctrico que se genera por el flujo de partículas cargadas dentro del medio poroso [7] y de la tubería y que los asfaltenos por su característica polar poseen una carga eléctrica intrínseca que se considera responsable en cierta forma de la estabilidad de la micela asfaltenos – resinas [22]. Estos agregados se mantienen estabilizados debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas de los núcleos con igual carga. La generación de un potencial eléctrico debido al flujo de partículas cargadas o la aplicación de un potencial externo grande, puede llegar a neutralizar las cargas eléctricas, perturbar el balance de fuerzas entre asfaltenos - resinas y causar la floculación de asfaltenos [7].

- **Factores mecánicos:** Incluyen los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo y fuerzas de fricción, además de las fuerzas de

impacto entre partículas [7]. Estos esfuerzos se asocian a las caídas de presión en el fondo del pozo y con respecto al equipo de superficie [22].

- **Otros factores:** Algunos sólidos en suspensión como finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava presentes en el crudo, favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos ya que las pequeñas partículas suspendidas en el crudo pueden servir de núcleos que promueven la adhesión de los asfaltenos [22].

1.3.3. Mecanismos de depositación de asfaltenos. El tipo y la cantidad de depósitos de compuestos orgánicos pesados del petróleo varían dependiendo de los hidrocarburos presentes, y de la cantidad relativa de cada familia orgánica involucrada [23]. En general la depositación de asfaltenos se puede explicar detalladamente con base en cuatro efectos o mecanismos, y uno o más de estos puede describir la depositación de asfaltenos durante los procesos de producción, transporte o procesamiento de crudo [24].

- **Efecto de la polidispersidad:** Cualquier cambio en la temperatura, presión o composición, tal como la adición de un disolvente miscible al aceite, puede desestabilizar el aceite polidisperso [23]. Entonces las fracciones pesadas, las polares, o ambas pueden separarse de la mezcla de aceite en otra fase líquida o en un precipitado sólido. Los segmentos de las fracciones separadas que contienen enlaces de azufre, nitrógeno, oxígeno o hidrógeno podrían comenzar a flocular y como resultado producir depósitos orgánicos pesados irreversibles que pueden ser insolubles en disolventes [24].
- **Efecto estérico coloidal:** Algunos de los constituyentes del petróleo, especialmente los asfaltenos, tienen una fuerte tendencia a la autoasociación. Un incremento en el contenido de parafinas permite que una parte de los asfaltenos presentes en el crudo formen coloides, que se

separan de la fase aceite en forma de agregados, en tanto que otra parte permanezca suspendida estabilizada por agentes peptizantes como resinas, que se adsorben en su superficie y evitan la agregación [24].

- **Efecto de agregación:** Considera que la concentración del agente peptizante puede caer hasta un punto en el cual su cantidad adsorbida no sería lo suficientemente alta para cubrir toda la superficie de partículas pesadas. Esto puede entonces permitir que estas partículas se unan, crezcan y floculen [23]. La naturaleza y forma de los agregados resultantes determinarán su efecto sobre el comportamiento de los fluidos [24].
- **Efecto electrocinético:** cuando el crudo circula por un determinado conducto, se genera un diferencial de potencial eléctrico como resultado del movimiento de las partículas [23]. Los factores que afectan este mecanismo son el eléctrico, el térmico, la temperatura, la presión, así como las propiedades de transporte del crudo, el régimen de flujo, las características de mojabilidad del conducto y las características de los coloides [24].

1.3.4. Modelos de precipitación de asfaltenos. Los diferentes modelos constituyen una herramienta matemática que relaciona los parámetros fisicoquímicos de un sistema asfaltenos - solvente con los mecanismos intermoleculares que dan origen a la concentración y posterior precipitación [23]. Como ya se ha mencionado, en un cierto intervalo de presión y temperatura, los asfaltenos precipitan en un depósito, y muchos modelos termodinámicos y cinéticos han sido desarrollados para predecir este punto de inicio y la cantidad de precipitación. Estos modelos predictivos se pueden dividir en cuatro grupos: solubilidad, sólidos, coloidales, y modelos de micelización [24].

- **Modelos de solubilidad:** Se basan en la teoría simplificada de Flory-Huggins y describen la estabilidad del asfaltenos en términos de equilibrio reversible de la solución [24]. En primer lugar, se modela el equilibrio vapor-líquido (VLE por sus siglas en inglés) para determinar las propiedades en la fase líquida; entonces se realiza el cálculo del equilibrio líquido - pseudolíquido (LLE), asumiendo que no hay influencia de la fase de asfaltenos precipitados en el VLE calculado previamente [25]. El comportamiento de los asfaltenos se puede describir con modelos de precipitación basados en ecuaciones de estado como la de Soave, y en la termodinámica de los polímeros en solución, o en modelos que combinan estas alternativas [24].

- **Modelos de sólidos:** Estos modelos tratan a los asfaltenos precipitados como un componente simple en fase sólida, mientras que las fases crudo y gas son modeladas con una ecuación de estado cúbica [24]. La cantidad de asfaltenos precipitados puede obtenerse igualando las fugacidades de componentes de asfaltenos en las fases líquida y sólida. El modelo es fácil de implementar, pero necesita datos experimentales para determinar uno de sus parámetros [24].

- **Modelo termodinámico coloidal:** es el modelo más común para la interacción asfaltenos – resinas, el cual supone que las micelas de asfaltenos (agregados) se mantienen en solución (estabilizada o peptizada) por una capa de resinas (modelo cebolla - piel) [26]. En este modelo, el equilibrio líquido - vapor es modelado por una ecuación de estado cúbica para establecer la composición del crudo (fase líquida), y se fundamenta en los siguientes métodos [24]:
 - Adsorción de las resinas e isoterma de Langmuir.
 - Fenómenos electrocinéticos durante la precipitación de los asfaltenos.
 - Potencial químico de las resinas y la teoría de polímeros en solución de la termodinámica estadística.

- **Modelo termodinámico de micelización:** supone que las moléculas de asfaltenos forman un núcleo de micela y las moléculas de resina se adsorben sobre la superficie del núcleo para estabilizar la micela [24]. El principio de la minimización de la energía libre de Gibbs se utiliza para determinar la estructura de las micelas y la concentración. Este método puede utilizarse para calcular el tamaño de las micelas de asfaltenos en un aceite crudo y coincide muy bien con los datos experimentales [26].

1.3.5. Problemas asociados a la deposición de asfaltenos. El taponamiento por asfaltenos es una causa conocida de daño en la región cercana al pozo. Los asfaltenos depositados pueden reducir la movilidad eficaz de los hidrocarburos al bloquear las gargantas de los poros por la adsorción sobre la roca, alterando así la humectabilidad de la formación de humectable al agua a humectable al aceite, y al aumentar la viscosidad de los hidrocarburos mediante la nucleación de emulsiones de agua en aceite [27]. La floculación y deposición de los asfaltenos puede evitarse en algunos casos, pero no en todos. Algunas veces el daño a la formación resultante del taponamiento de asfaltenos es permanente y por lo tanto debe evitarse en lugar de tratarse. La prevención del daño inducido por asfaltenos debe iniciarse en las primeras etapas de perforación y finalización del pozo, una vez que se sabe que el aceite es asfáltico [27].

1.4. GENERALIDADES SOBRE LA DINÁMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular (Molecular Dynamics, MD) es un tipo de simulación computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico o biológico) a través del tiempo, calculando las fuerzas

entre los átomos que lo conforman mediante las ecuaciones de las leyes de Newton [28]. Operacionalmente, es un método para generar las trayectorias de un sistema compuesto de n partículas por integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton, con especificaciones de un potencial de interacción interatómico con condiciones iniciales y de frontera definidas [28].

Las simulaciones por Dinámica Molecular son, en muchos aspectos, muy similares a experimentos reales [4], y proporcionan un medio práctico de obtener ideas que no son accesibles experimentalmente en los mecanismos microscópicos por los cuales un sólido se transforma en un líquido [29].

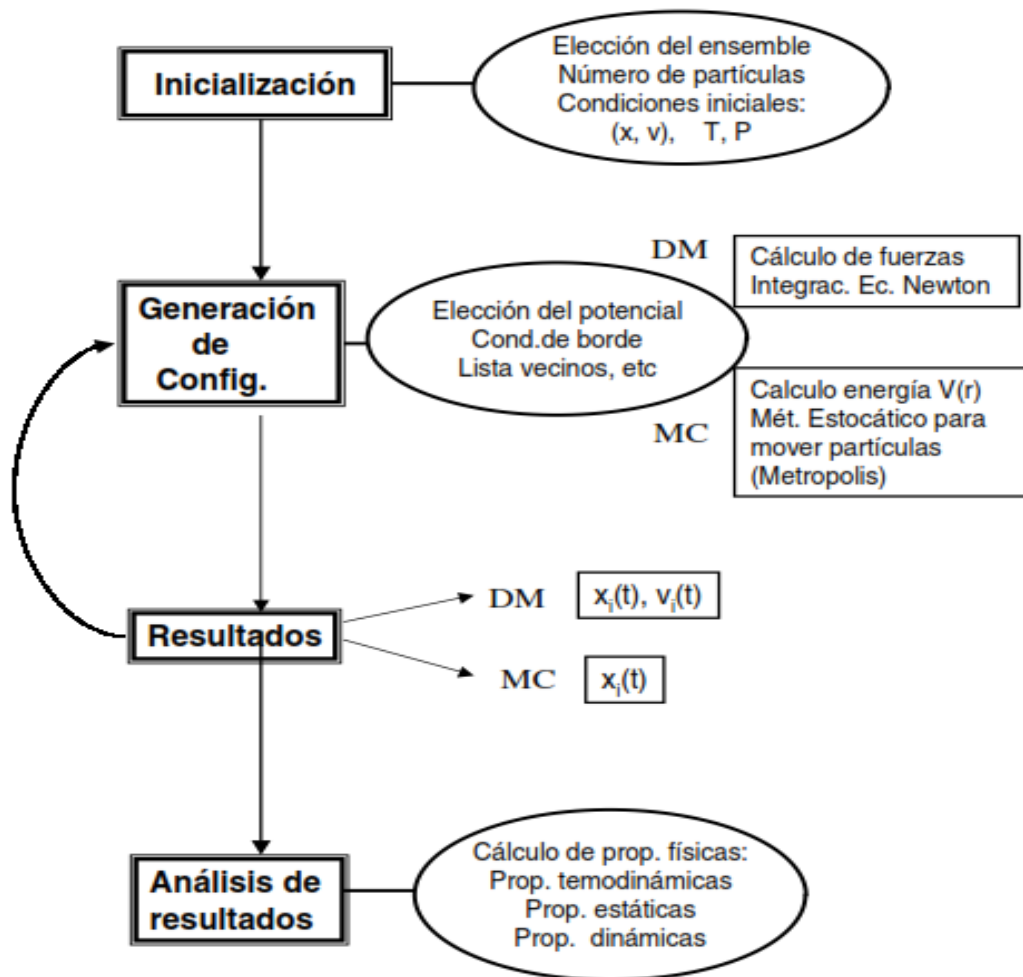
1.4.1. Modelamiento molecular. Puede ser definido como la descripción de un fenómeno mediante el uso de las teorías de la física y la química [30]. Esto para predecir el comportamiento de un sin número de sustancias tomando como punto de referencia el cálculo de la estructura electrónica, la cual, se puede representar matemáticamente utilizando la mecánica cuántica [30].

1.4.2. Simulación molecular. La simulación computacional fue concebida como una herramienta para tratar sistemas compuestos por muchos cuerpos durante la mitad del siglo pasado, con el trabajo pionero de Metrópolis et al [31]. Más adelante, importantes resultados obtenidos con respecto a mecánica estadística clásica, en particular en el estudio de líquidos, brindaron el respaldo necesario a la simulación computacional para que esta se extendiera rápidamente a temas tan diversos como física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada, física nuclear y ciencia de materiales.

Mediante un buen modelo computacional no sólo se pueden reproducir experimentos de laboratorio, sino que, además, gracias a que se pueden variar

libremente los parámetros usados, permite ya sea probar o falsar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros imposibles de alcanzar experimentalmente por ahora, resolviendo así conflictos entre explicación teórica y observación [32]. En la Figura 3 se muestra un esquema típico de simulación, tanto por Dinámica Molecular como por medio de Monte Carlo, el cual incluye las principales consideraciones a tener en cuenta al momento de configurar la simulación.

Figura 3. Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional.



Fuente: GUTIERREZ, Gonzalo. Elementos de simulación computacional: dinámica molecular y método de Monte Carlo. Universidad de Santiago de Chile.

1.4.3. Dinámica molecular. En simulaciones convencionales de Dinámica Molecular, las partículas que se mueven en la celda de simulación obedecen las leyes de la mecánica clásica. Las fuerzas instantáneas que actúan sobre las partículas se calculan a partir de funciones de energía potencial, es decir, campos de fuerza o ForceFields, expresados normalmente como simples funciones analíticas continuas. Al final, la calidad del campo de fuerza molecular y el valor de la simulación sólo se pueden juzgar después de comparar los resultados obtenidos del análisis de las trayectorias simuladas de partículas con datos experimentales confiables [33].

En el desarrollo de los métodos, se pensaba que la cristalización de una solución era inaccesible por simulaciones computacionales atomizadas. Sin embargo, estudios demuestran que la cristalización de una solución puede de hecho ser simulada usando el método de dinámica molecular para un modelo de sistema soluto / disolvente [34]. Una simulación general de Dinámica Molecular normalmente consta de tres etapas [35]:

- **Primera etapa:** Iniciación. En esta etapa cada partícula se coloca en un lugar determinado del espacio y se le aplica una velocidad al azar de acuerdo a la temperatura que tenga el sistema. Se deja evolucionar con el tiempo, renormalizando las velocidades de las partículas para que el momento lineal del sistema sea cero y las velocidades sean consecuentes con la temperatura del sistema [35].
- **Segunda etapa:** Es la continuación de la primera, pero sin renormalizar las velocidades, con el fin de estar seguro de que se ha alcanzado el verdadero equilibrio. Durante este proceso se obtiene y conserva la información sobre la historia de las partículas, fundamentalmente sus trayectorias, es decir sus posiciones y velocidades en función del tiempo, ya que a partir de ellas se podrán obtener diferentes propiedades del sistema [35].

- **Obtención de resultados:** en esta etapa se realiza un análisis de las trayectorias para poder determinar algunas de las propiedades dinámicas y estáticas del sistema [35].

Así pues, la información que genera una corrida de Dinámica Molecular es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo, lo que significa obtener la trayectoria de un punto Γ del espacio de fase en función del tiempo, esto es, $\Gamma(\tau)$. Denotando por A el valor instantáneo de un cierto observable. El promedio de esta cantidad A está dado por [35]

$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{obs}} A(\Gamma(\tau)) \quad \text{Ec. 1}$$

donde τ representa un tiempo discreto ('timesteps' de MD) y τ_{obs} son los pasos totales de la corrida.

Una parte central de todo programa de Dinámica Molecular la constituye el algoritmo de integración. Para un sistema aislado de N partículas, la segunda ley de Newton, dada por las ecuaciones Ec. 2 y Ec. 3 indica:

$$\vec{F}_i(r_1, \dots, r_N) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\partial V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial r_i} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde m_i y \vec{r}_i son respectivamente la masa y la posición de la partícula. \vec{F}_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i y V_i es el potencial.

Respecto al potencial, en el sistema de N partículas, el potencial total será la suma de diferentes términos, pero como primera aproximación se puede suponer que vendrá dado por la expresión:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} V(i,j) = \sum_{i>j} V(\vec{r}_{ij}) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$

Así pues, la fuerza que actúa sobre la partícula "i" viene dada por la expresión:

$$\vec{F} = \sum_{i>j} \vec{F}_{ij} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = \frac{\partial V_{ij}(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_{ij}} \quad \text{Ec. 6}$$

La simulación por Dinámica Molecular consiste en resolver el sistema de N ecuaciones diferenciales, Ec. 2, teniendo en cuenta que la fuerza viene dada por las ecuaciones 5 y 6. A partir de las posiciones y velocidades de las partículas a un tiempo t hay que obtener con suficiente precisión esas posiciones y velocidades para un tiempo t+Δt.

$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t+\Delta t), \vec{v}_i(t+\Delta t) \quad \text{Ec. 7}$$

Evidentemente la elección de Δt es muy importante. Si Δt → 0 la resolución del sistema de ecuaciones será muy buena pero también muy lenta. Si Δt → ∞ ocurrirá lo contrario, es decir, el sistema de ecuaciones será muy fácil de resolver, pero su precisión y exactitud serán muy bajas [35].

1.4.4. Dinámica molecular en compuestos orgánicos. La falta de datos confiables y coherentes sobre la energía libre de asociación y tamaño de agregación de los asfaltenos ha representado importantes limitaciones al momento de explicar el comportamiento de los asfaltenos mediante un modelado termodinámico. Los modelos termodinámicos más comunes consideran a los asfaltenos como componentes no asociados o usan parámetros de fijación para caracterizar la asociación y cada vez más se enfocan en el estudio de las relaciones entre la energía libre de Gibbs de la asociación de asfaltenos y la estructura molecular de los mismos, labor para la cual ha tomado gran importancia la Dinámica Molecular [36].

A medida que se desarrolla la técnica, se ha afianzado el hecho de que, para lograr una predicción termodinámica exitosa respecto a la precipitación de los asfaltenos, se hace indispensable la comprensión de la agregación y depositación de los asfaltenos en cuanto a su mecanismo y fuerza de agregación. Sin este conocimiento esencial, los intentos por modelar el comportamiento de los asfaltenos no dejarían de ser incompleto o inexacto, pues, por ejemplo, de las preguntas más frecuentes es si existen asfaltenos como capas apiladas dentro de las micelas o como unidades moleculares únicas estabilizadas por moléculas de resina [37].

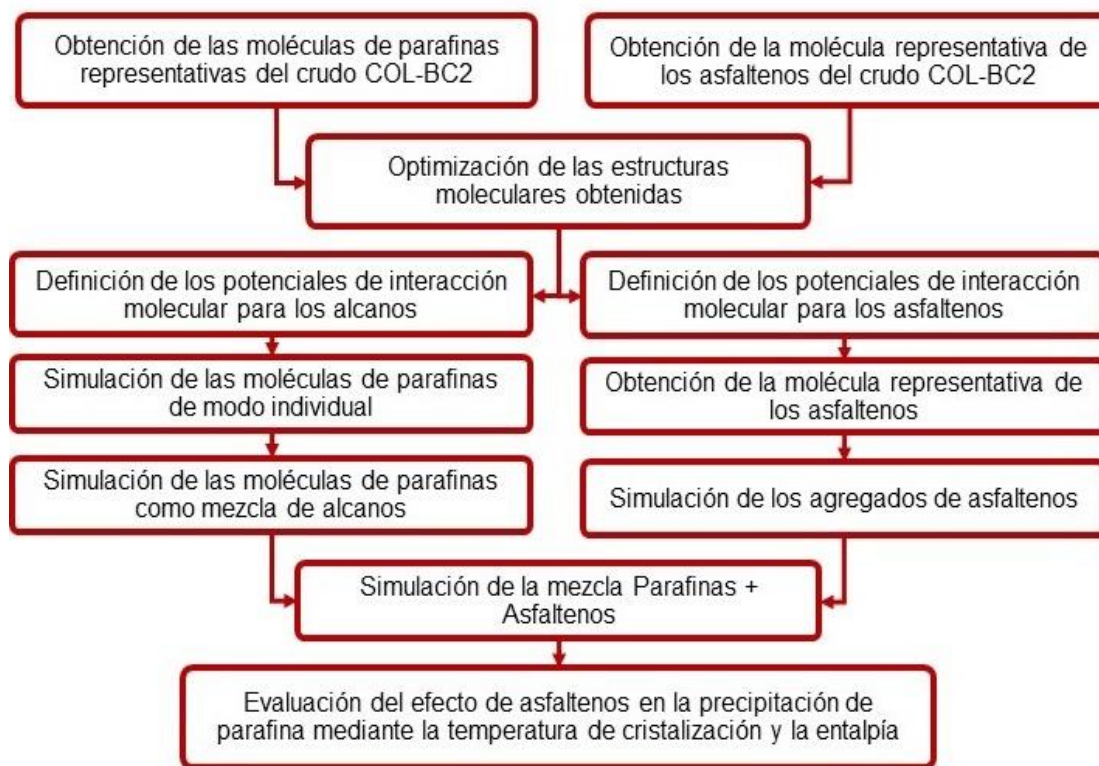
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el campo Colorado están en producción más de 20 pozos en los cuales se ha identificado problemas de precipitación de orgánicos. Estos pozos producen de las arenas, B, C y E, y en muchos de ellos se producen mezclas de las arenas BC y CE. Para el presente proyecto se decidió utilizar la información obtenida del pozo COL-BC2, teniendo en cuenta que produce una mezcla de crudos que pueden estar incidiendo en la precipitación, pues según resultados de DSC se está presentando precipitación de parafinas en el fondo de pozo.

2.1. METODOLOGÍA

La metodología experimental definida para el desarrollo del proyecto se presenta en la Figura 4.

Figura 4. Diagrama de la metodología experimental del proyecto.

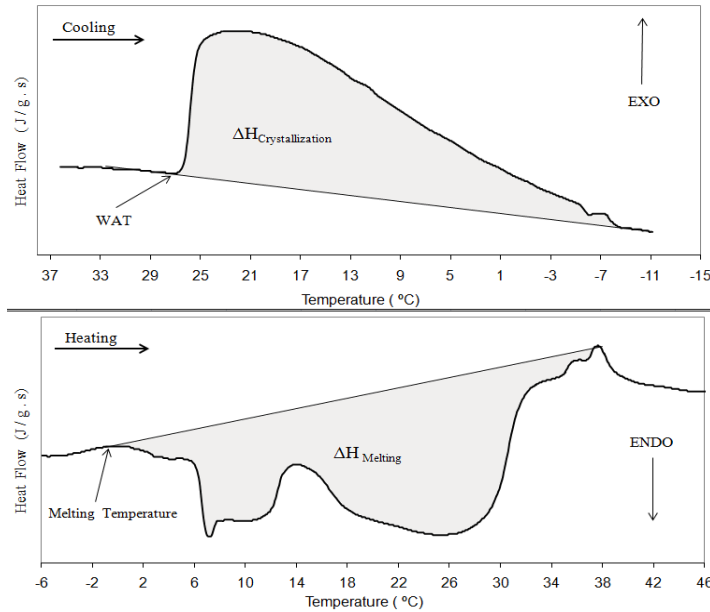


2.2. OBTENCIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS REPRESENTATIVAS DEL CRUDO COL-BC2

2.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Es una técnica de análisis térmico que mide la energía absorbida o emitida por una muestra en función de la temperatura o el tiempo una vez aparece el primer cristal de parafinas. Está basada en curvas de precipitación. Una vez se inicia la cristalización el calor incremental es muy pequeño, por lo tanto, hay que obtener una línea base estable y usar muestras tan grandes como sea posible, sin distorsionar la señal del DSC. Sin embargo, debido a su carácter dinámico, no es sólo la cristalización de las parafinas la responsable de la señal, sino también la velocidad de cristalización. Los índices bajos de cristalización serán compensados por la deriva de la línea base, o simplemente serán difíciles de identificar [38]. Para esta técnica, las tasas más bajas de enfriamiento que sean necesarias para minimizar el enfriamiento acelerado, disminuyen de igual manera los límites de detección de aparición de los cristales.

La técnica DSC permite determinar la precipitación o solubilidad de las parafinas (cantidad de parafinas precipitadas a diferentes temperaturas), suponiendo que la cantidad o fracción de parafinas precipitadas en el contenido total de parafinas es proporcional al porcentaje de calor acumulado liberado en el calor total liberado (entalpía de cristalización), por lo que se puede determinar la cantidad de parafinas precipitadas a diferentes temperaturas dividiendo el calor acumulado liberado por el calor o la cristalización [39]. Un resultado típico de una prueba DSC es mostrado en la Figura 5.

Figura 5. Ejemplo de medición de DSC en un sistema modelo parafínico.

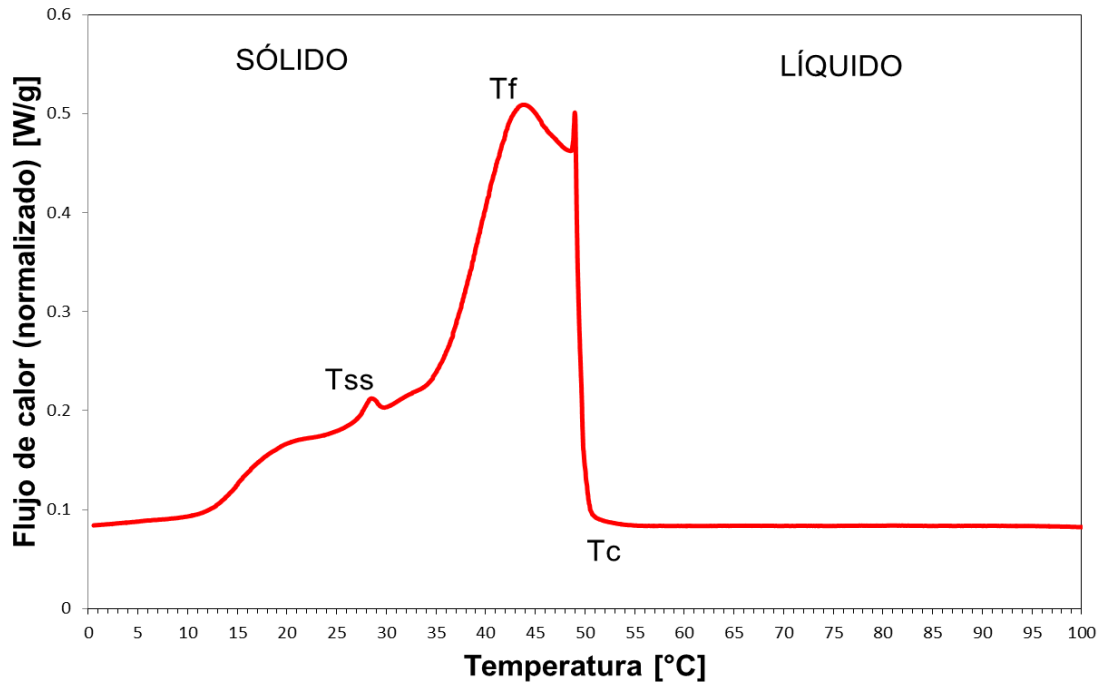


Fuente: ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Liquid-solid phase equilibria of paraffinic systems by DSC measurements. INTECH Open Access Publisher, 2013.

El crudo base de este trabajo es el COL-BC2, al cual se le realizó la prueba DSC en los laboratorios de la UIS – Guatiguará como parte de los estudios de la tesis doctoral del Ph. D. Emiliano Ariza León, que permitió determinar el termograma mostrado en la Figura 6 y a partir del cual se define el rango de temperatura de cristalización, identificando especialmente los puntos de fusión (T_f), cristalización (T_c) y transición sólido – sólido (T_{ss}) [39]. Con esta información se hace uso del Modelo Broadhurst [40] para obtener las moléculas de parafinas representativas del crudo (Anexo A).

Como resultado de este proceso, las moléculas encontradas fueron: Hexadecano, Heptadecano, Octadecano, Nonadecano, Icosano, Heneicosano, Eicosano, Tricosano, Tetracosano y Pentacosano; cuyos modelos se obtuvieron mediante la página ChemSpider [41]

Figura 6. Termograma del crudo COL-BC2



Fuente: Resultado de los estudios del Ph.D. Emiliano Ariza León, laboratorios UIS PTG

2.3. OBTENCIÓN DE LA MOLÉCULA REPRESENTATIVA DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO COL-BC2

El procedimiento para representar los asfaltenos presentes en el crudo debe ser más elaborado que el procedimiento para alcanos, y aunque puede parecer de mayor complejidad, es una herramienta de gran utilidad y un factor clave para lograr una aproximación más real sobre cómo están constituidos los asfaltenos, su interacción y efectos sobre las demás fracciones del crudo. Este procedimiento está basado en dos herramientas esenciales para el desarrollo del estudio, las cuales se explican a continuación.

2.3.1. Parámetros moleculares promedio (AMPs, Average Molecular Parameters). El enfoque para caracterizar fracciones complejas de petróleo por el método de AMPs fue desarrollado por primera vez por Williams [42] y Brown y Ladner [43] para caracterizar cuantitativamente la estructura de las fracciones de combustible de petróleo [44]. A partir de este método se puede determinar la cantidad relativa de diferentes componentes, tales como el número de carbonos aromáticos, carbonos alifáticos, hidrógenos aromáticos, hidrógenos nafténicos, entre otros, presentes en la fracción del crudo.

Este método no revela la estructura probable de las diferentes moléculas en la muestra o cómo los componentes se distribuyen dentro de las moléculas. Sin embargo, en tales muestras complejas, hay un número enorme de moléculas similares que varían sólo ligeramente; por lo tanto, es más racional caracterizar los fragmentos individuales que las moléculas enteras [44]. Este método hace uso del análisis elemental y del peso molecular promedio de la muestra junto con los datos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR), espectroscopia de masa (MS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman, entre otros.

2.3.2. Simulación por Monte Carlo (MC). La simulación por Monte Carlo es una técnica ampliamente usada en el análisis probabilístico de sistemas en ingeniería [45] que ofrece una alternativa analítica para entender una distribución muestral estadística y evaluar su comportamiento en muestras aleatorias. Monte Carlo logra esto de una manera empírica usando muestras aleatorias de información conocida simulada para realizar un seguimiento a su comportamiento estadístico [46]. Así pues, en cada corrida de simulación los valores aleatorios de entrada son muestreados de acuerdo a su distribución, y los datos de salida son calculados usando el modelo computacional [46], definido de acuerdo a los objetivos de la simulación

A partir de los AMPs, de asfaltenos del crudo COL-BC2 del campo Colorado publicados por Molina et al [47], se propone un modelo de simulación por

Monte Carlo para determinar la estructura molecular promedio más estable representativa de los asfaltenos presentes dicho crudo, teniendo en cuenta una configuración inicial desarrollada como punto de partida para el simulador, la cual fue contrastada con la propuesta en el ejemplo 20 del DL-POLY Classics [48] sobre la estructura de los anillos aromáticos, y las investigaciones de Sheremata et al [49] y Edo et al [50] sobre los potenciales para el archivo de entrada y la selección del diagrama químico lógico que permita describir la estructura más adecuada para los asfaltenos.

Para este procedimiento, el programa utilizado es Towhee 7.1.0, el cual es un código de versión libre, que trata de limitar, mediante movimientos aleatorios, el comportamiento de sistemas reales [51]. Así, lo que hace el programa es ubicar de manera aleatoria las estructuras y las posiciones de los átomos reportados preliminarmente según los AMPs, generando diferentes configuraciones estructurales que son comparadas energéticamente hasta alcanzar la de menor valor. Este programa no posee un módulo de visualización de moléculas ni de gráficas de resultados, por lo cual es necesario hacer uso de programas adicionales que permitan realizar estas tareas.

2.4. OPTIMIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES OBTENIDAS

Para el caso de las moléculas de alcanos, después de obtener los modelos de las moléculas mediante la página web ChemSpider [41], y de acuerdo a sus características (tipo de átomos, distancia entre átomos y ángulos de enlace) fueron manipuladas y optimizadas por medio del programa Avogadro [52], que permite reducir su energía intramolecular y sus especificaciones mediante la asociación de los átomos de hidrógeno a sus respectivos carbonos. Seguidamente, se procedió a calcular la densidad de cada alcano puro a las

condiciones de fondo de pozo (335 K y 13874.6 KPa) según el modelo propuesto por Yaws [53] para que sea consistente su posterior comparación, con el fin de obtener las dimensiones de la caja para la simulación molecular (Anexo B).

Para representar la mezcla, se siguió el mismo procedimiento para calcular la densidad de la caja según las condiciones requeridas, pero esta vez teniendo en cuenta el porcentaje molar de cada alcano presente en el crudo para así obtener las moléculas totales necesarias para realizar la simulación (Anexo C). Estos datos fueron obtenidos de la tesis de maestría de la Ingeniera Diana Poveda [54] y se presentan en la Tabla 4.

Con base en lo anterior se procedió a configurar diferentes arreglos moleculares para la mezcla de alcanos, con el fin de encontrar el sistema de menor energía.

Tabla 4. Contenido de parafinas en porcentaje molar del Campo Colorado.

No. de Carbonos	Contenido total de alcanos (88,2%)	Molécula	Contenido total de alcanos (100%)
C10 - C20	7.40	C16H34	9.80
		C17H36	9.80
		C18H38	9.80
		C19H40	9.80
		C20H42	9.80
C21 - C28	7.70	C21H44	10.20
		C22H46	10.20
		C23H48	10.20
		C24H50	10.20
		C25H52	10.20

Fuente: POVEDA, D. Diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación campo colorado. Tesis de Maestría.

Para el caso de las moléculas de asfaltenos el procedimiento es más complejo, pues la información conocida es una aproximación respecto a la estructura real de las mismas. De este modo, el punto de partida fue determinar una estructura preliminar para la molécula de asfaltenos que cumpliera con los AMPs y tomando como criterio principal el cumplimiento del peso molecular, esto debido a que los AMPs no indican la presencia ni cantidad de heteroátomos en la estructura. Esta estructura preliminar se determinó mediante el software ChemSketch [55].

Para la simulación por Monte Carlo a partir de la estructura preliminar, las condiciones de presión y temperatura iniciales para el modelo de simulación se determinaron como 1 atm y 0 K respectivamente, en conjunto con la constante dieléctrica igual a 1 y la sumatoria de las cargas parciales igual a 0 (condición de vacío), ya que así se logra la relajación completa de la molécula y da como resultado estructuras energéticamente favorables [56].

Tras definir la estructura representativa de los asfaltenos presentes en el crudo bajo estas condiciones, se simuló nuevamente la molécula llevada a las condiciones deseadas (en este caso, las condiciones de presión y temperatura de fondo de pozo) y se calculó nuevamente su energía, con el fin de conocer su comportamiento bajo las condiciones de estudio

En la Figura 7 se presenta el resultado del análisis de la energía interna de la molécula a condiciones de pozo durante cada paso de la simulación reportado, donde se evidencia inicialmente una caída en los valores de tipo exponencial, debido a que la naturaleza de Monte Carlo es empezar a generar estructuras de manera aleatoria hasta que logra una estabilización de los valores de energía y continúa con variaciones a las coordenadas de los átomos en el espacio. Para encontrar la configuración final de menor energía, se analizó la gráfica ampliada durante la última fase de iteraciones, tal como se muestra en la Figura 8.

Figura 7. Representación energética de la molécula de asfaltenos según cada iteración de la simulación por MC

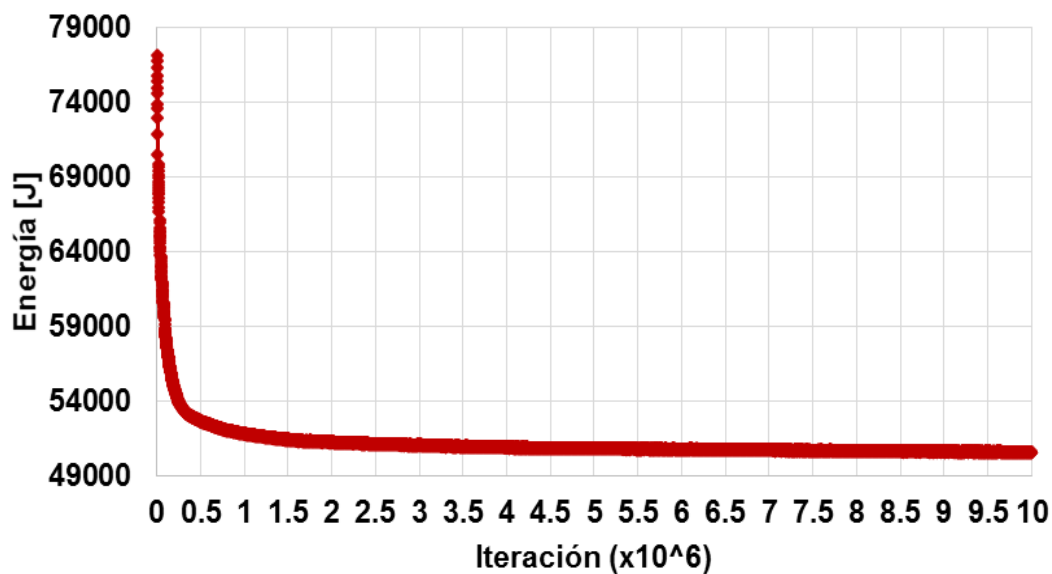
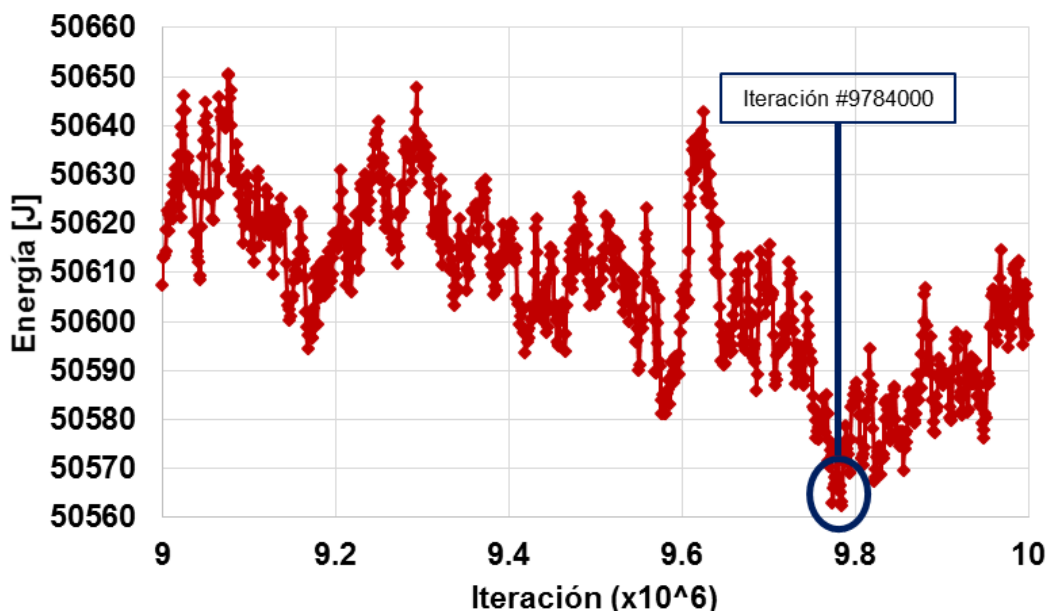


Figura 8. Ampliación de los resultados del último ciclo de la simulación por MC para encontrar la configuración molecular de menor energía.



A continuación, se procede a calcular las medidas de la caja para la simulación molecular basados en la metodología utilizada para los alcanos. La masa molar utilizada para los asfaltenos fue de 587.94 g/mol, la cual se obtuvo por

las características de la molécula, y sus propiedades se compararon con el trabajo de Roger, E. y Carbognani, L. [57], principalmente la relación H/C, el factor de aromaticidad y la densidad las cuales tienen los valores de 1.18, 0.46 y 1.03 g/cm³ respectivamente.

2.5. DEFINICIÓN DE LOS POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR PARA LOS ALCANOS

Tras una revisión a investigaciones previas [48], [58], [59]; se seleccionó el modelo OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), pues en estas permitió obtener resultados satisfactorios describiendo el comportamiento de alcanos. Igualmente, se seleccionaron tres potenciales de interacción para describir el movimiento de las moléculas de alcanos puros, dos que se encargan de regular las interacciones intramoleculares, y uno que rige las interacciones intermoleculares.

Los potenciales intramoleculares describen el comportamiento angular y dihedral de las moléculas. *ANGLES*, define el ángulo de valencia presente entre cada grupo de tres átomos. El modelo armónico (*harm*) es descrito por la siguiente ecuación,

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde θ_0 es el ángulo de equilibrio y K es la constante de fuerza [60].

DIHEDRALS, define los ángulos dihedrales, los cuales describen las fuerzas de torsión presentes entre tres planos que se representan mediante un grupo de cuatro átomos. Estos están definidos por el modelo *OPLS* y se describen como sigue (Ec 9)

$$U(\phi_{jik}) = a_0 + 0.5 * (a_1 * (1 + \cos(\phi)) + a_2 * (1 - \cos(2\phi)) + a_3 * (1 + \cos(3\phi)))$$

Donde $a_0, a_2, a_3, y a_3$ son las constantes de fuerza, y ϕ representa el ángulo dihedral [60].

Finalmente, el modelo Lennard-Jones 12-6 representa las interacciones de Van Der Waals, mediante la ecuación,

$$U(r_{ij}) = 4 \epsilon * \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{Ec. 10}$$

Donde r_{ij} , ϵ_{ij} , y σ_{ij} es la separación entre los dos átomos, profundidad del potencial, y el diámetro de colisión, respectivamente, para el par de interacción i y j [60].

2.6. DEFINICIÓN DE LOS POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR PARA LOS ASFALTENOS

Adicional a los potenciales usados para describir el comportamiento de los alcanos se tomaron en cuenta cuatro más, los cuales permiten regular el movimiento de las cadenas alifáticas enlazadas a la estructura central de la molécula hipotética de asfaltenos, para que estas se muevan sin perder la estructura característica de la molécula hipotética. Estos nuevos potenciales se toman del ejemplo 20 de DL-POLY Classic [48] y de Edo et al [49].

ANGLES, se complementó usando el modelo armónico coseno, el cual se describió con la siguiente ecuación,

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_0))^2 \quad \text{Ec. 11}$$

Para *DIHEDRALS*, se usó el modelo coseno, descrito por la siguiente ecuación,

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 + \cos(m * \phi_{jik} - \delta)) \quad \text{Ec. 12}$$

Donde A , m , y δ son los parámetros, y ϕ representa el ángulo dihedral.

Se usó el parámetro *INVERSIONS*, el cual describe la fuerza que un plano constituido por tres átomos ejerce sobre un cuarto átomo. Se usa el modelo potencial planar (*plan*)

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 - \cos(\phi_{jik})) \quad \text{Ec. 13}$$

Donde A es el parámetro, y ϕ representa el ángulo que se forma entre el plano y el cuarto átomo.

También se usó el parámetro *RIGID*, que define el número de unidades que permanecerán rígidos durante la simulación, entendiéndose por unidades las agrupaciones de átomos con características similares como cadenas de bencenos.

3. RESULTADOS

El software utilizado para realizar las simulaciones por MD fue DL-POLY Classic, el cual tiene licencia académica. DL-POLY Classic es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos, diseñados para facilitar simulaciones de dinámica molecular de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos, soluciones y otros sistemas moleculares en un equipo paralelo de memoria distribuida [48].

Para ejecutar las tareas en este simulador, los datos de entrada se agrupan en tres archivos necesarios: CONTROL, CONFIG y FIELD. Como un alcance del presente trabajo, estos archivos de entrada fueron generados haciendo uso nuevamente del programa Towhee 7.1.0, a través del comando *loutd/poly*, que permite obtener los archivos de entrada CONFIG y FIELD para el modelo de DL-POLY Classic..

El archivo CONTROL contiene la información general que el sistema requiere para realizar la simulación, como lo es la duración, la temperatura, tipo de ensamble, y cutoff, entre otros (Anexo D). Por su parte, el archivo CONFIG contiene las dimensiones de la caja, la clave para las Condiciones Periódicas de Frontera, el número de átomos totales contenido en la caja y sus coordenadas (Anexo E). Mientras que el archivo FIELD contiene la información de los campos de fuerza que están presentes en la molécula (ForceFields), los cuales son escogidos por el usuario dependiendo del objetivo de la simulación (Anexo F).

3.1. SIMULACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS DE MODO INDIVIDUAL

Los modelos generados fueron comparados con trabajos previos y con los postulados en la literatura para corroborar que tanto los potenciales como las

características asignadas al modelo de simulación hubiesen sido seleccionados de manera correcta. De acuerdo a la totalidad de moléculas identificadas a partir del termograma obtenido mediante la técnica DCS.

Las simulaciones se realizaron abarcando un rango de temperatura entre los 400 K y los 200 K representando la evolución del sistema al enfriarlo para evaluar la energía total para cada temperatura. Inicialmente se hizo un barrido con disminución de 10 K entre cada simulación, y al alcanzar la temperatura de fondo de pozo se procedió a simular con variaciones de 5 K para alcanzar una mayor exactitud en los resultados.

En la Figura 9 se presentan los resultados del barrido de temperatura desde para la molécula de Hexadecano, en la cual se puede observar la evolución del sistema a medida que disminuye la temperatura. En la Figura 9 se presenta el análisis de la variación de la entalpía en función del cambio de temperatura, con lo cual se puede encontrar la temperatura de cristalización de acuerdo a la evolución del sistema

Figura 9. Resultado del barrido de temperatura para la molécula de Hexadecano (C16)

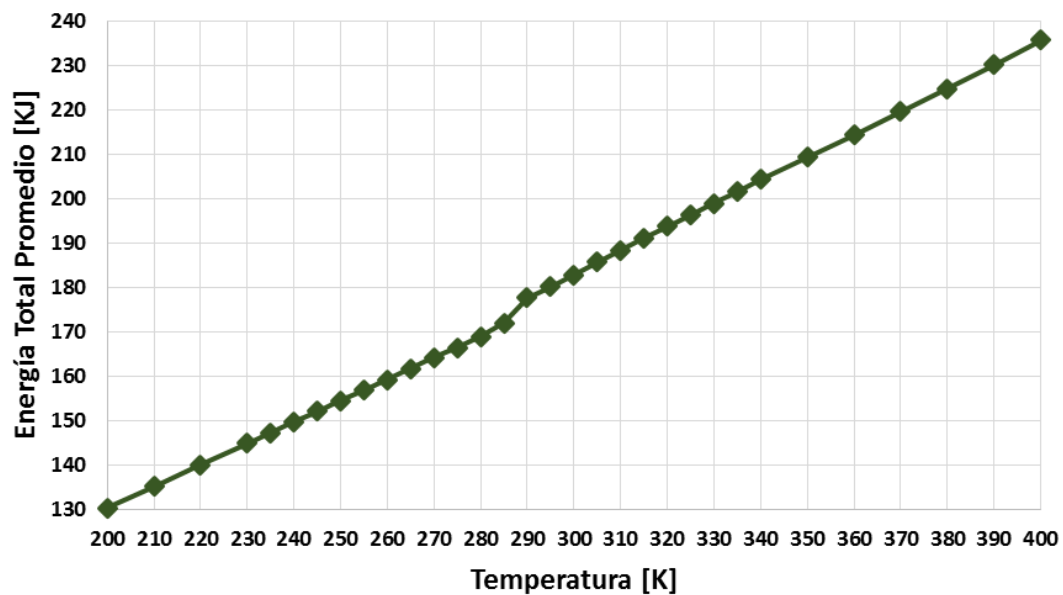
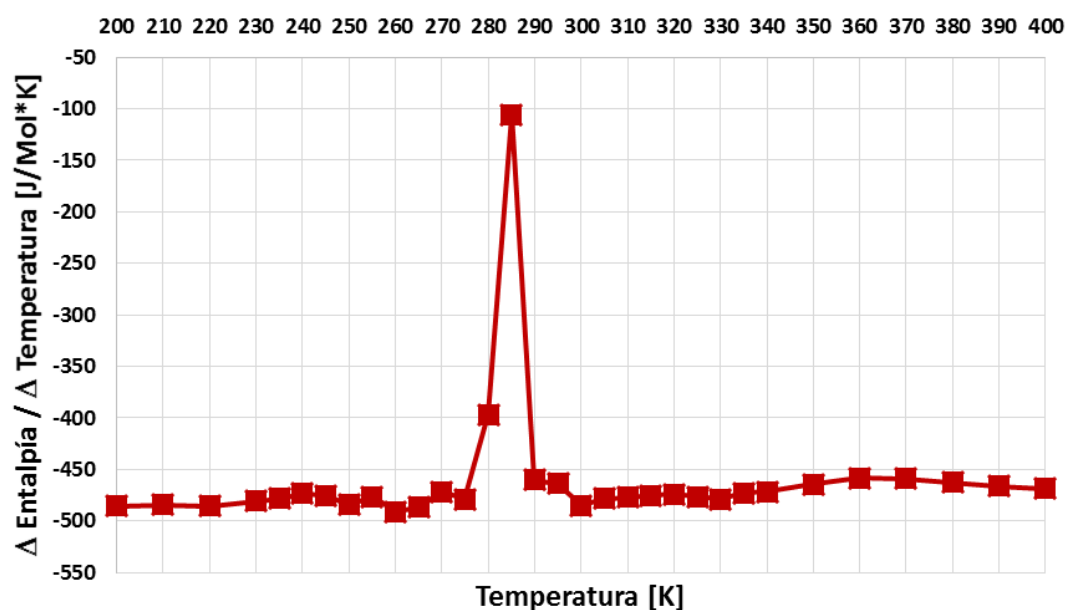


Figura 10. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la molécula de Hexadecano (C16)



Este procedimiento se repitió con las moléculas más representativas del termograma, para las cuales se procedió igualmente a realizar la simulación de manera individual (Anexo G), haciendo el barrido de temperatura para contrastar la temperatura de cristalización obtenida por la simulación con la reportada en la literatura, la cual fue consultada en la página ChemSpider [41], tal como se presenta en la Tabla 5, para validar el modelo de simulación. Así pues, se procedió posteriormente a realizar las correcciones necesarias de manera que se lograra un importante nivel de fiabilidad en la simulación.

Tabla 5. Comparación de los puntos de cristalización teóricos vs los encontrados con la simulación por MD

Compuesto	Tc Literatura [K]	Tc MD [K]	% Error
C16	289 - 291	280 - 285	3.11
C19	303 - 305	297 - 303	1.98
C23	318 - 320	318 - 322	0.63
C24	321 - 322	323 - 328	1.86
C25	324 - 326	325 - 330	1.23

Fuente: Royal Society of Chemistry 2015. [www.chemspider.com].

Como se puede observar, los resultados obtenidos durante la simulación poseen un alto nivel de certeza con respecto a los datos experimentales. De este modo, se validaron los modelos de simulación para cada alcano, y se procedió a desarrollar la simulación para la mezcla de la totalidad de moléculas de parafinas identificadas.

3.2. SIMULACIÓN DE LAS MOLÉCULAS DE PARAFINAS COMO MEZCLA DE ALCANOS

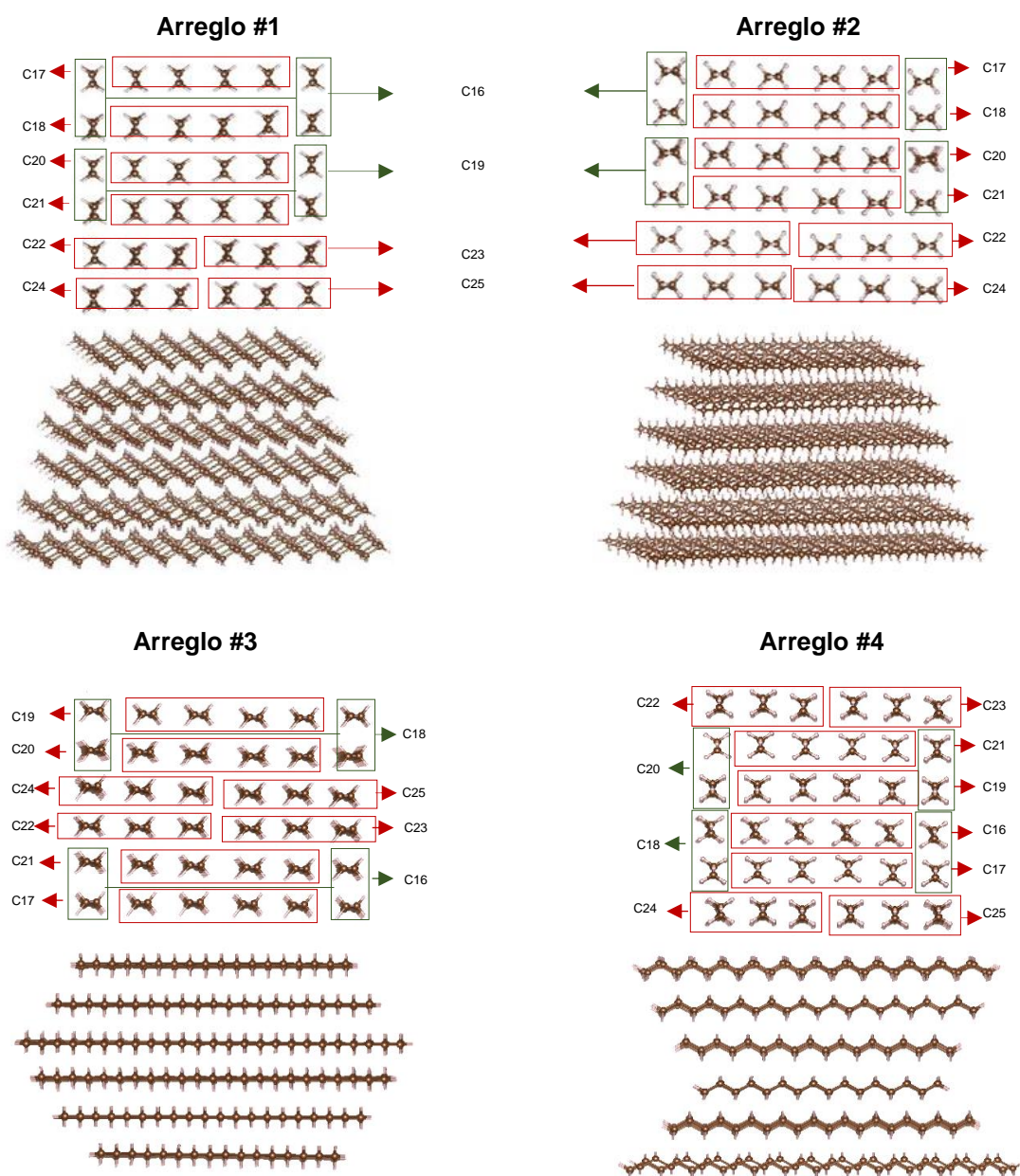
Una vez se logró el ajuste de las moléculas de alcanos, se procedió a determinar las características de la simulación de la mezcla de alcanos, con el fin de simular su comportamiento termodinámico para representar el termograma y posteriormente compararlo con los resultados obtenidos por la prueba DSC. Se determinaron entonces diferentes arreglos respecto a la posible distribución de las moléculas, para así encontrar la de mayor estabilidad que corresponde a la de menor energía, que permita representar de manera más fiel el comportamiento de las parafinas.

- Arreglo #1: moléculas ubicadas de manera paralela, con la secuencia de enlaces Carbono – Carbono de manera vertical, ubicadas unas frente a otras de acuerdo al orden de cristalización.
- Arreglo #2: moléculas ubicadas de manera paralela, con la secuencia de enlaces Carbono – Carbono de manera horizontal, ubicadas unas frente a otras de acuerdo al orden de cristalización.
- Arreglo #3: moléculas ubicadas de manera paralela con la secuencia de enlaces Carbono – Carbono de manera horizontal, ubicadas unas frente a otras con las moléculas de mayor peso molecular como centro de nucleación.
- Arreglo # 4: moléculas ubicadas de manera paralela con la secuencia de enlaces Carbono – Carbono de manera vertical, ubicadas unas

frente a otras con las moléculas de menor peso molecular como centro de nucleación

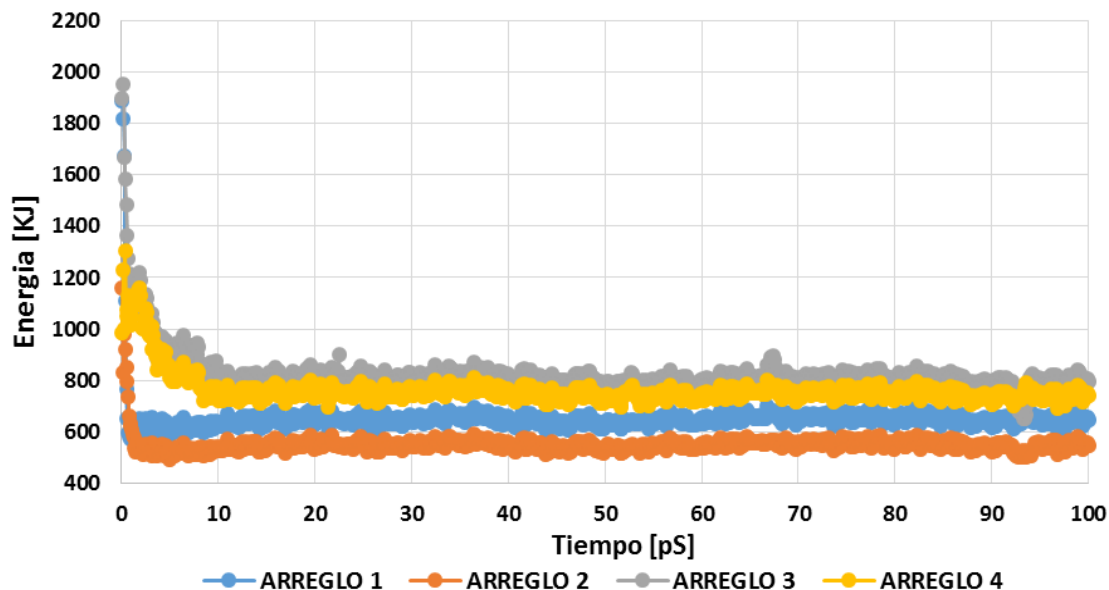
En la Figura 11 se presentan estas posibles configuraciones propuestas para la mezcla de alcanos.

Figura 11. Vista frontal y lateral de los diferentes arreglos moleculares propuestos para la mezcla de alcanos.



En la Figura 12 se presenta la energía de estabilización de cada una de estas configuraciones, encontrando que la de menor energía corresponde al arreglo dos

Figura 12. Energía de estabilización de los arreglos moleculares propuestos para la configuración de alcanos.



Una vez encontrado el arreglo de menor energía, se procedió a realizar el barrido de temperatura según el rango establecido, para representar el termograma del crudo COL-BC2, y compararlo con el resultado de la prueba DSC. El resultado del barrido de temperatura se presenta en la Figura 13, donde se presenta la energía total promedio del sistema para cada temperatura, y el análisis de la variación de entalpía con respecto a la variación de la temperatura ($\Delta H/\Delta T$) se muestra en la Figura 14, donde se puede observar que posee un muy buen ajuste con respecto al resultado experimental de la prueba DSC.

Figura 13. Resultado del barrido de temperatura para la configuración más estable de alcanos obtenido por MD.

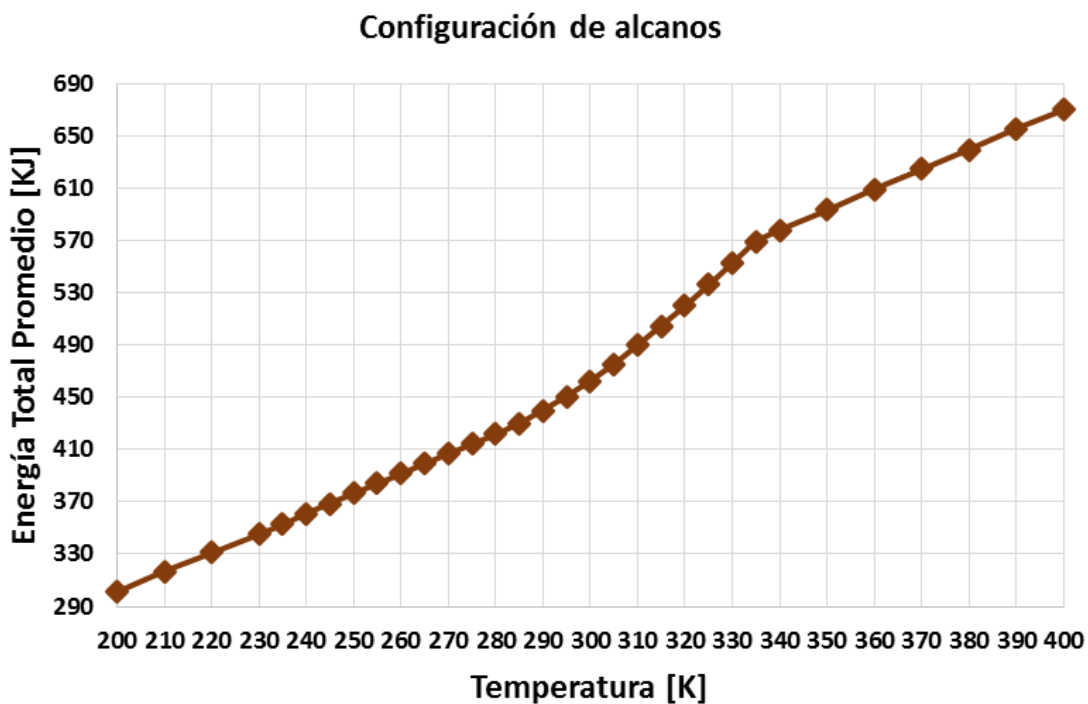
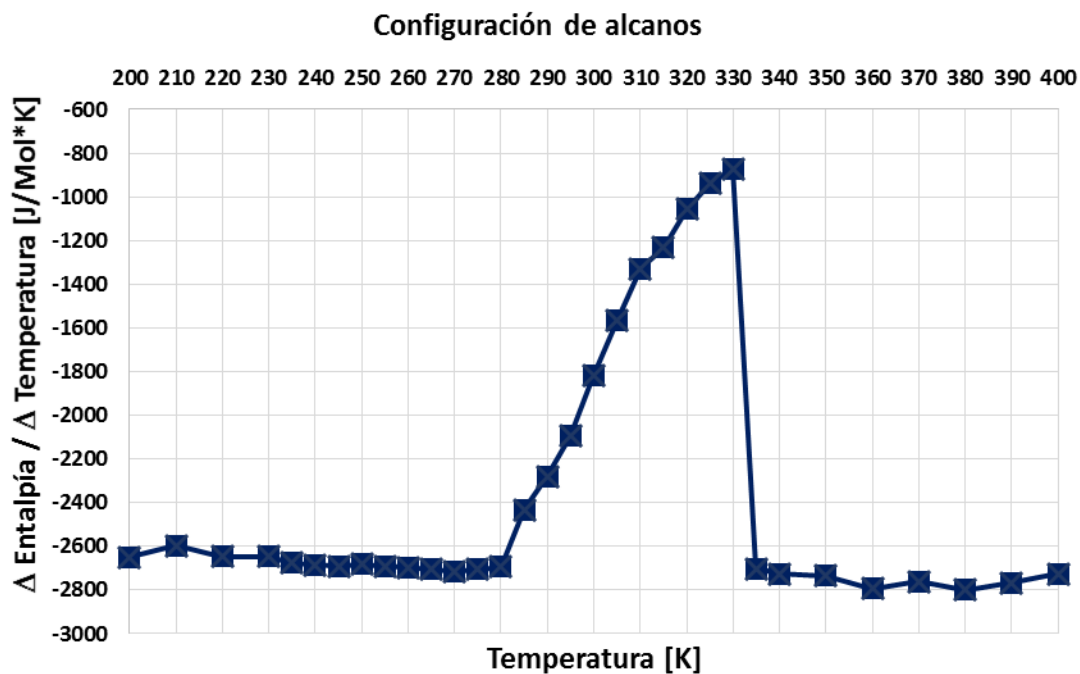


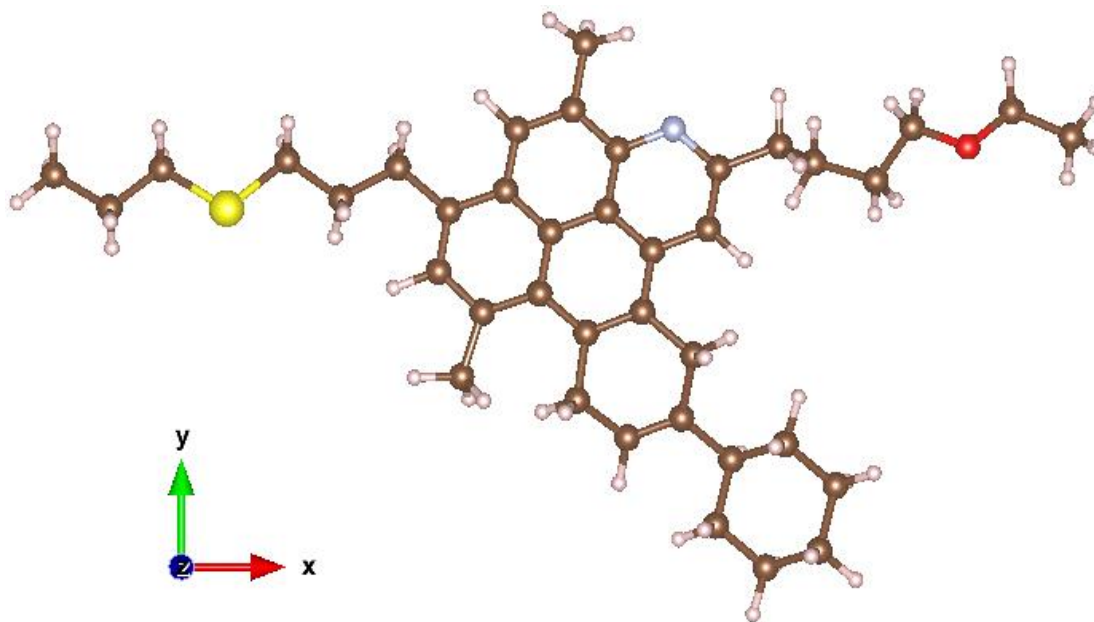
Figura 14. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la configuración de alcanos



3.3. SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE ASFALTENOS

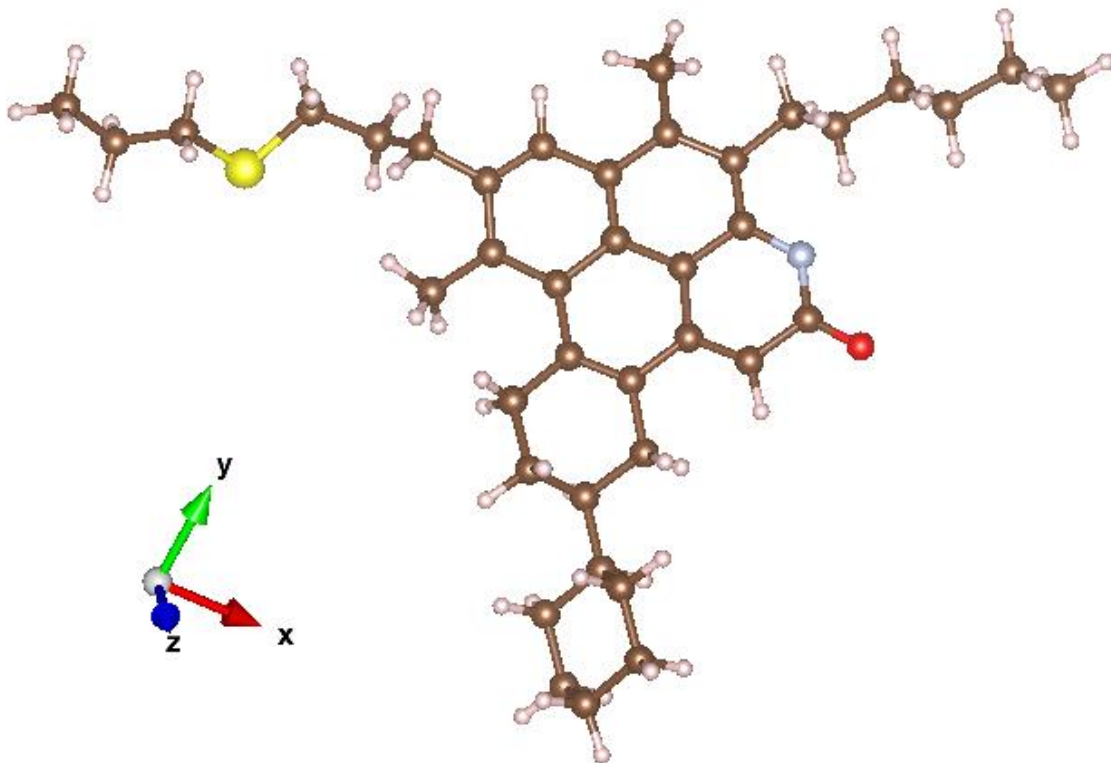
El punto inicial para determinar la estructura estable más probable para la molécula de asfaltenos fue partir de una estructura que cumpliera con los AMPs determinados en las investigaciones del estudio doctoral del Ph.D. Emiliano Ariza León, tomando como principal parámetro el cumplimiento del peso molecular, esto debido a que los AMPs no indican la presencia ni cantidad de heteroátomos en la estructura. A partir de este procedimiento, mediante el software ChemSketch [55], se obtuvo la molécula preliminar mostrada en la Figura 15, donde se puede observar, como con respecto a los AMPs, a la molécula se le adicionaron 3 heteroátomos que permitieron alcanzar una importante aproximación con respecto al peso molecular de los asfaltenos, estos heteroátomos fueron azufre (amarillo), nitrógeno (gris) y oxígeno (rojo).

Figura 15. Molécula preliminar aplanada de asfaltenos de acuerdo los AMPs



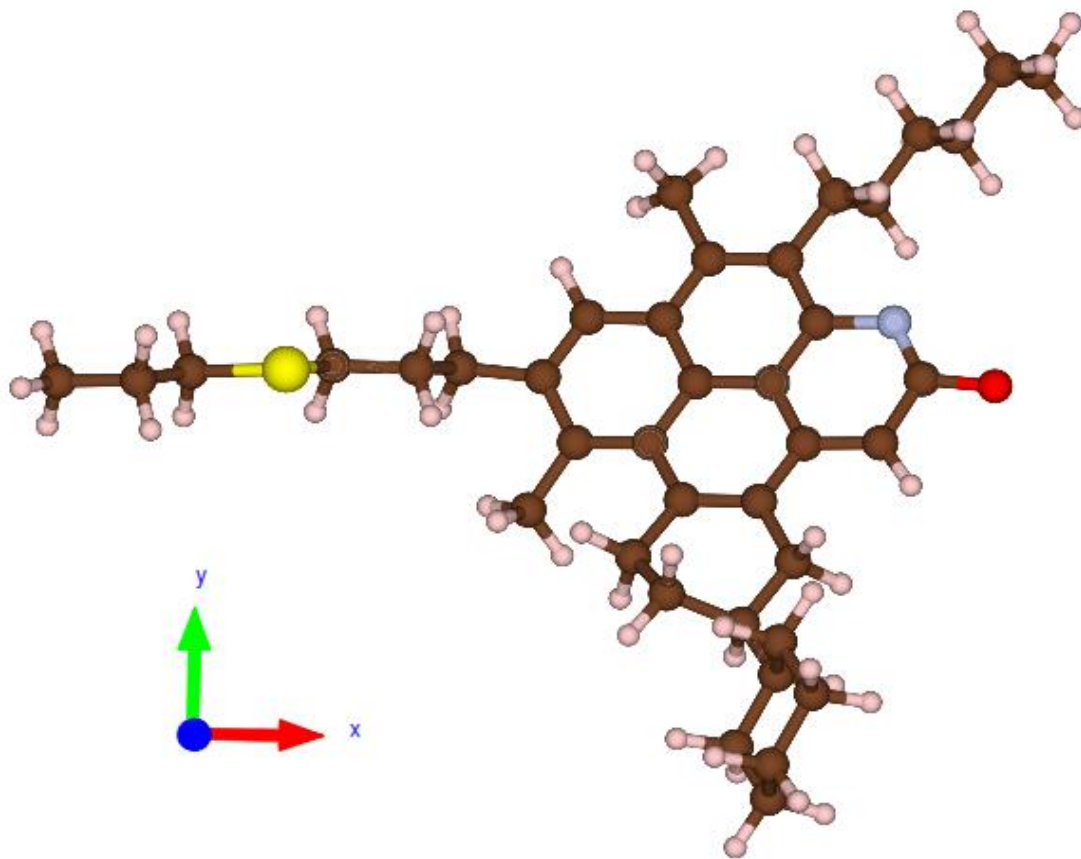
Esta estructura fue optimizada inicialmente de acuerdo al Force Field MMFF94 utilizado por el software Towhee 7.1.0 y propuesto por la Ingeniera Claudia Carranza [51] como el más acertado de dicho simulador para representar los fenómenos internos de las moléculas de asfaltenos. En este proceso lo que se logró mediante el software Avogadro [52] fue la redistribución de los heteroátomos presentes en la estructura y una redistribución espacial de todos los átomos en busca de una configuración estable de menor energía. El resultado de este ajuste es presentado en la Figura 16.

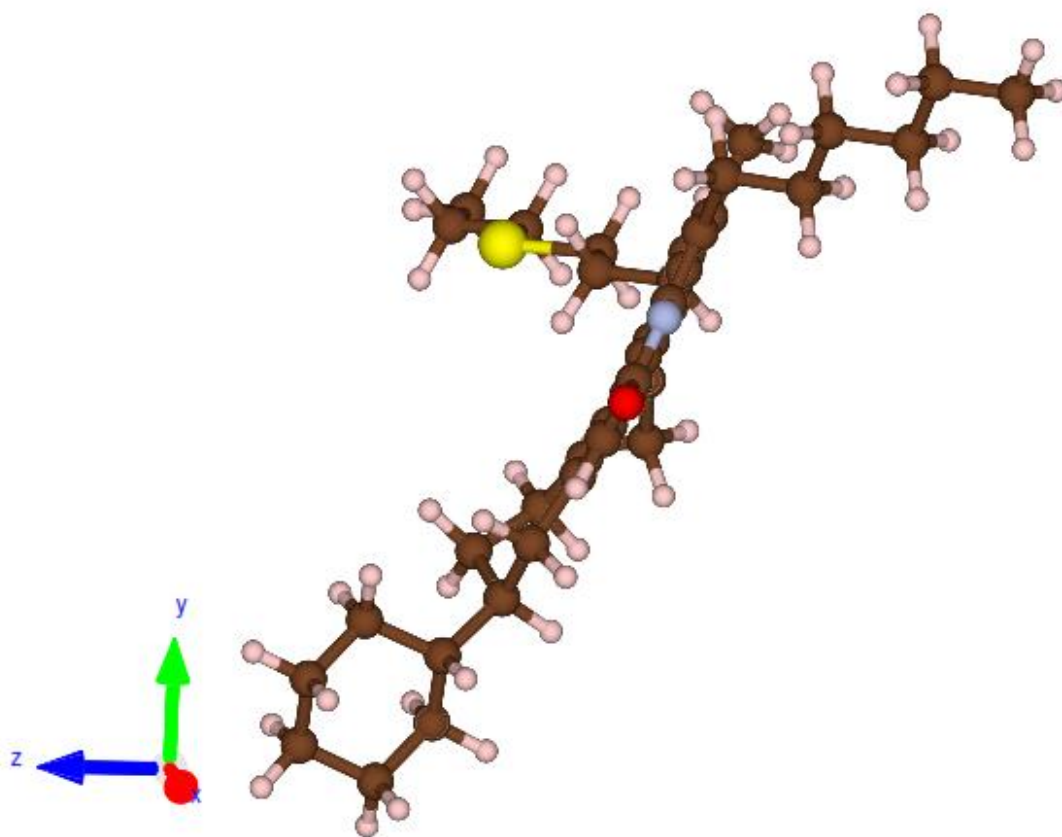
Figura 16. Optimización de la molécula preliminar de acuerdo al FF MMFF94



A pesar de su utilidad, el alcance de Avogadro [52] con respecto a la optimización energética es limitado, por lo cual, finalmente la configuración estructural promedio más estable para la molécula de asfaltenos se determinó a partir de la simulación por Monte Carlo, realizada en el software Towhee 7.1.0, el cual a partir de un proceso iterativo, determina la configuración molecular de menor energía de acuerdo a los parámetros ingresados para la simulación. El resultado obtenido después de una simulación de diez millones de iteraciones es presentado en la Figura 17, donde se puede observar la redistribución espacial de los átomos según las distancias y ángulos óptimos para mantener la menor energía de la estructura, y así mantener su estabilidad.

Figura 17. Estructura optimizada de la molécula representativa de los asfaltenos promedio presentes en el crudo COL-BC2 obtenida la final de la simulación por MC.

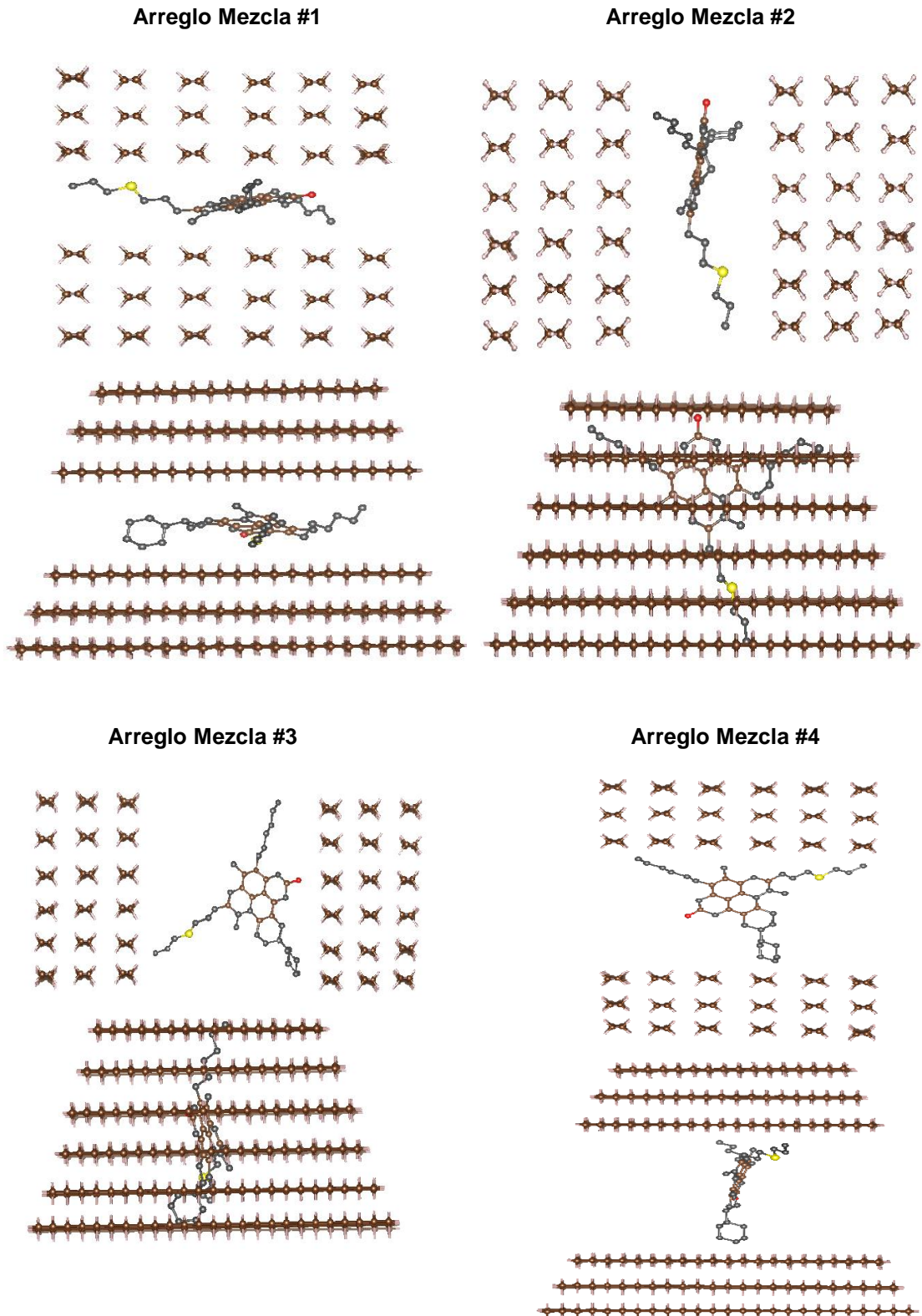




3.4. SIMULACIÓN DE LA MEZCLA PARAFINAS Y ASFALTENOS

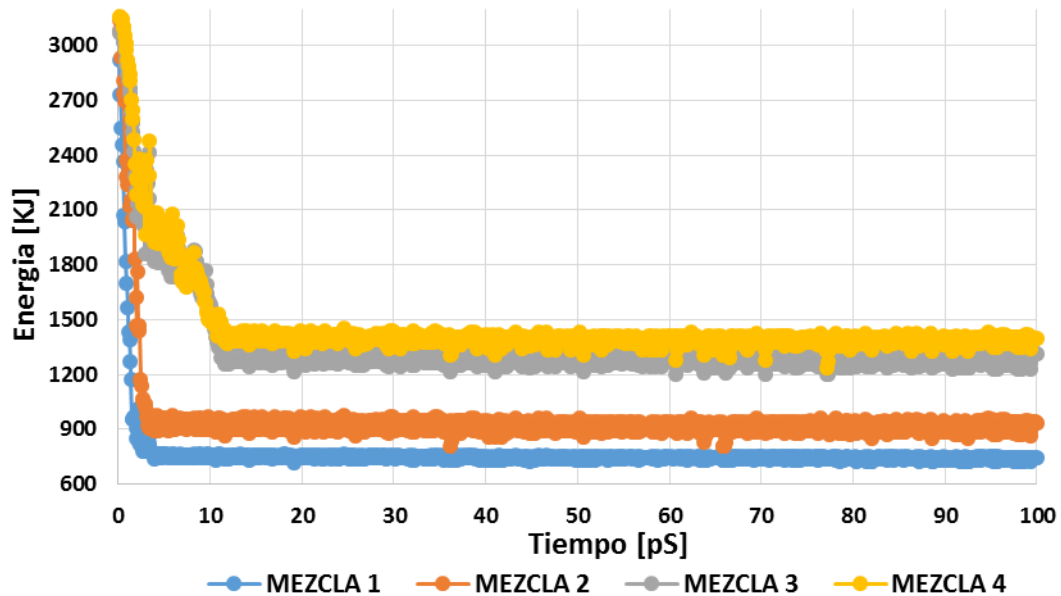
Una vez se logró el ajuste del comportamiento de la mezcla de alcanos con respecto a los resultados obtenidos experimentalmente, encontrando la configuración de menor energía, se procedió a realizar la simulación de la interacción de las moléculas de parafinas en presencia de asfaltenos. A partir de la configuración de menor energía para las parafinas se plantearon diferentes configuraciones, esta vez respecto a la ubicación y posición de la molécula de asfaltenos, tal como se muestra en la Figura 18.

Figura 18. Vistas frontal y lateral de las configuraciones moleculares para la mezcla parafinas y asfaltenos.



Para cada arreglo se realizó la simulación para encontrar la configuración de menor energía (Figura 19) la cual correspondió al arreglo Mezcla #1.

Figura 19. Energía de estabilización de las mezclas de parafinas y asfaltenos.



Finalmente se procedió a realizar la simulación del comportamiento de las moléculas representativas del crudo (mezcla de parafinas y asfaltenos) a medida que varían las condiciones de temperatura desde 400 K hasta 200 K, siguiendo el mismo procedimiento empleado en las simulaciones anteriores (i.e. iniciar con una variación de 10 K hasta alcanzar la temperatura de fondo de pozo, y a partir de esta temperatura, continuar con una variación de 5 K) representando su trayecto desde el fondo de pozo hasta superficie. El resultado del comportamiento de la energía para cada una de las temperaturas se muestra en la Figura 20.

En la Figura 21 se presenta el análisis de la variación de la entalpía con respecto a la variación de la temperatura para analizar la entalpía de cristalización de la mezcla de parafinas en presencia de asfaltenos y con esto representar su termograma.

Figura 20. Barrido de temperatura de la mezcla parafinas y asfaltenos.

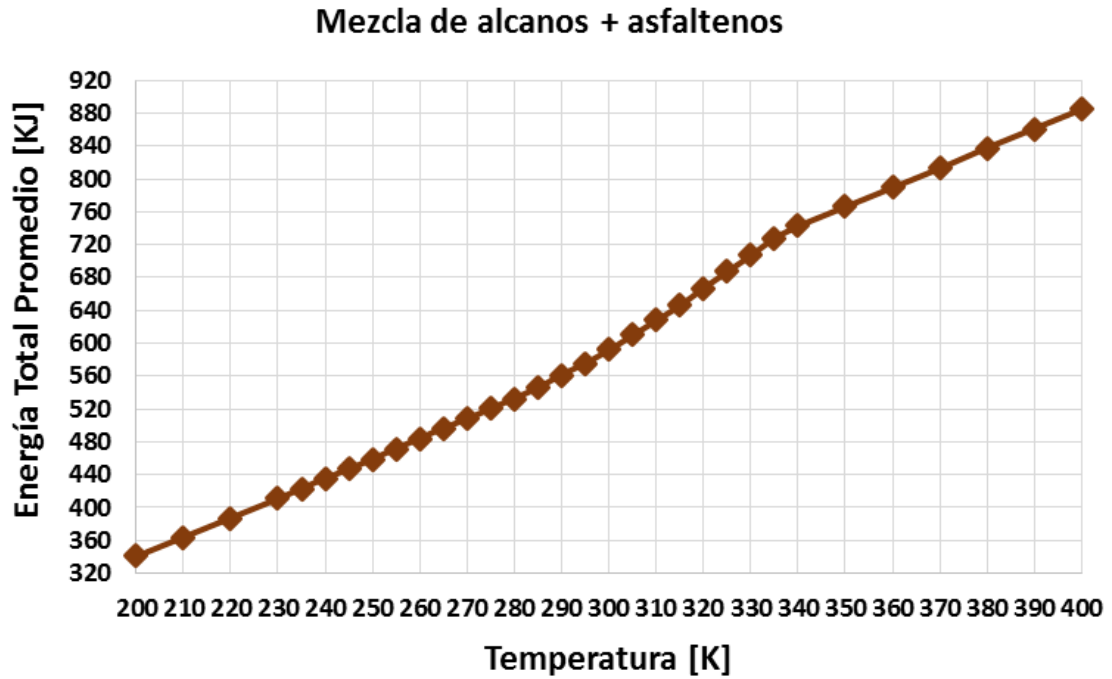
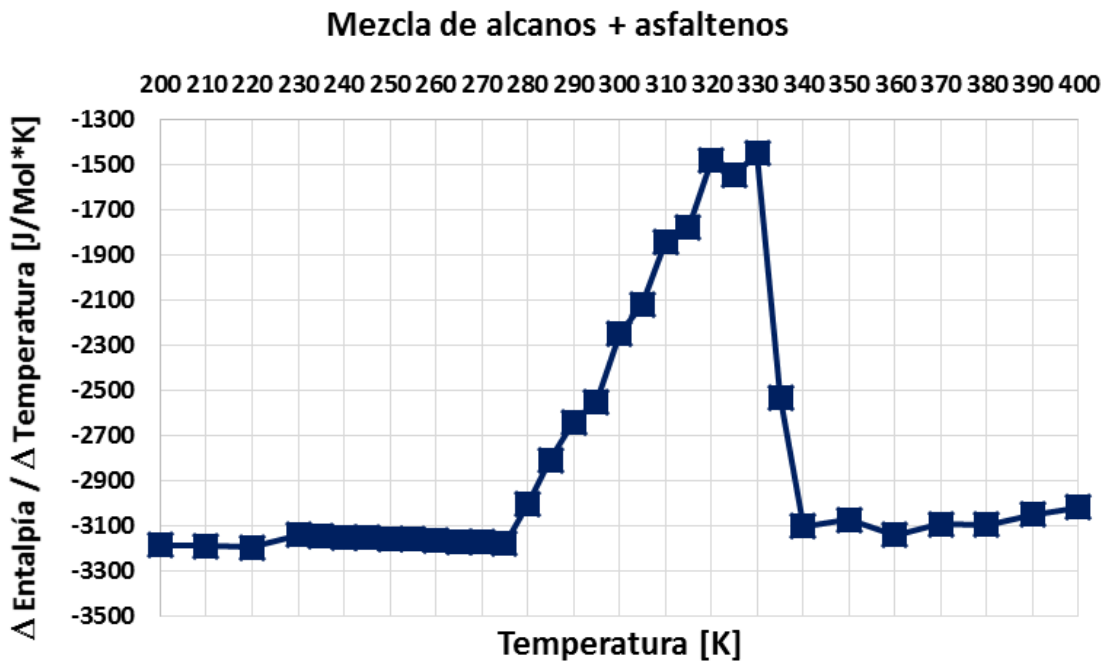


Figura 21. Análisis de la variación de entalpía de acuerdo al cambio de temperatura para la mezcla de parafinas y asfaltenos.



Con estos resultados se puede observar que la temperatura de cristalización de las parafinas en presencia de asfaltenos tiene un valor de 335 K y que el proceso ocurre abarcando un rango de temperatura hasta los 280 K.

3.5. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA CRISTALIZACIÓN DE LA MEZCLA DE PARAFINAS

Tras realizar el barrido de temperatura de la mezcla de parafinas y asfaltenos bajo las mismas condiciones que a la mezcla de alcanos, se procedió a representar ambos resultados en una misma gráfica para observar el efecto de los asfaltenos sobre la configuración de parafinas. En la Figura 22 se muestra como bajo las mismas condiciones de temperatura, la presencia de asfaltenos incrementa la energía interna de la configuración de parafinas, alterando levemente el proceso de cristalización y actuando como promotor de la precipitación de parafinas, pues conlleva a que la temperatura de cristalización aumente en aproximadamente 5 K, como se muestra en la Figura 23. El efecto sobre la cristalización se determinó con el área bajo la curva de la entalpía de cristalización tanto para los resultados de la simulación de la configuración de alcanos como para los resultados de la simulación de la mezcla de alcanos y asfaltenos, encontrando un incremento del 1.5% por la presencia de asfaltenos, lo cual demuestra que ocurre un efecto leve de promover la cantidad de parafina precipitada. En el anexo H se presenta el cálculo de la entalpía de cristalización para las parafinas y para estas en presencia de asfaltenos.

Figura 22. Comparación de la energía de la mezcla de parafinas y la energía de la mezcla de parafinas y asfaltenos.

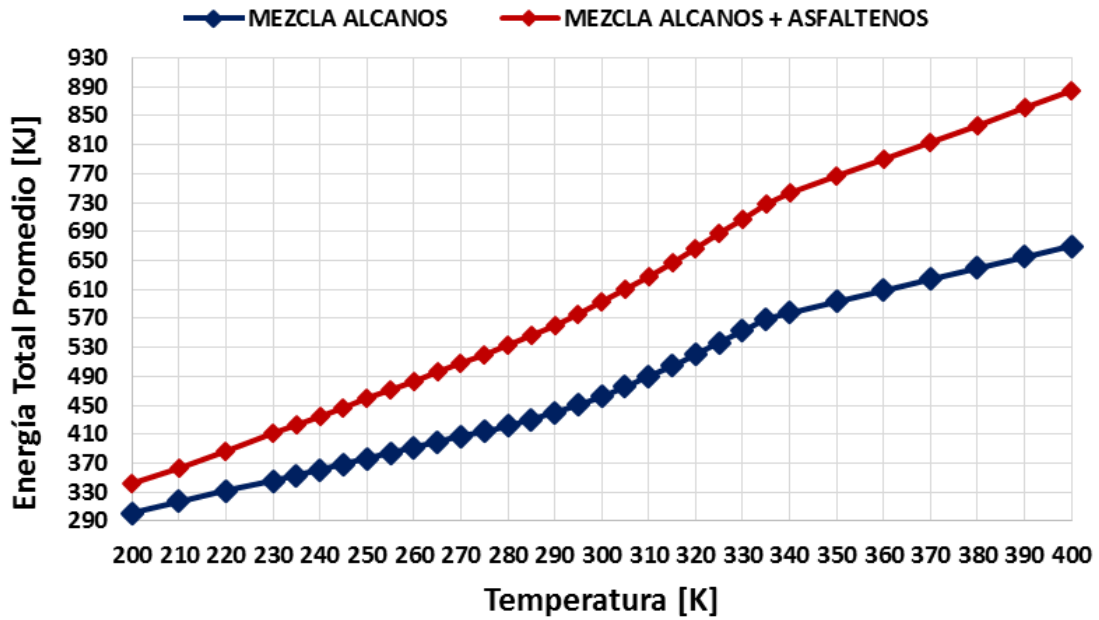
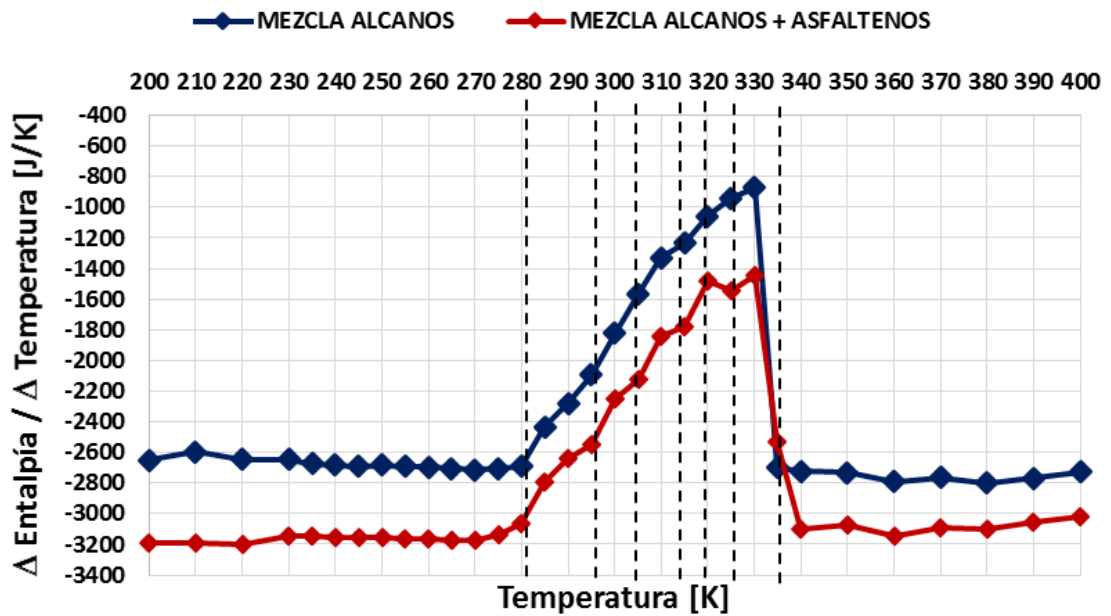


Figura 23. Comparación de la variación de entalpía de la mezcla de parafinas y la variación de entalpía de la mezcla de parafinas y asfaltenos.



4. CONCLUSIONES

- Se observó que para el caso del crudo COL-BC2 la presencia de asfaltenos promueve la precipitación de parafinas aumentando levemente el punto de cristalización y la entalpía de cristalización que representa la cantidad de material que cristaliza.
- Se logró mediante la simulación obtener un termograma representativo del comportamiento de la parafina del crudo de estudio, la cual puede ser la base para futuros estudios tales como el efecto de otras fracciones del crudo sobre la precipitación de parafinas o el análisis de inhibidores.
- Se obtuvo una molécula de asfaltenos optimizada mediante la simulación por Monte Carlo, lo cual garantiza que es la estructura más estable para representar dicha fracción, permitiendo obtener resultados más reales sobre su comportamiento y efecto sobre las parafinas.
- Se validaron los postulados de trabajos anteriores respecto al arreglo de menor energía para la mezcla de alcanos, el cual corresponde a la organización de las moléculas en láminas horizontales paralelas entre sí, ubicadas unas al frente de las otras, de acuerdo al orden esperado de cristalización.
- El mejor arreglo para la conformación de la mezcla de parafinas y asfaltenos fue incluir los asfaltenos de manera horizontal paralelos frente a las moléculas de parafinas, en la parte central de la mezcla.

5. RECOMENDACIONES

En futuros estudios puede tenerse en consideración:

- Incluir el estudio de la interacción resinas – asfaltenos sobre la manera como las resinas influyen en el comportamiento de los asfaltenos, y como consecuencia, determinar cuál es su influencia final sobre la precipitación de parafinas.
- Continuar con el desarrollo del modelo de simulación por Monte Carlo que permita construir la estructura de la molécula de asfaltenos de acuerdo a sus AMPs
- Evaluar la posibilidad de realizar la simulación por Dinámica Molecular mediante otro software de código libre, como Lammmps o Gromacs, que ofrezca mayores utilidades para realizar la simulación, y que sean más ampliamente utilizados por los grupos de investigación de la Universidad.
- A partir del termograma obtenido, realizar el estudio del comportamiento de las fracciones del crudo en presencia de un inhibidor de precipitación de parafinas para determinar alternativas de tratamiento y prevención.
- Evaluar mediante Dinámica Molecular el efecto de los asfaltenos en la precipitación de parafinas sobre otras propiedades reológicas y termodinámicas tales como la temperatura de gel, la viscosidad, el esfuerzo de gel o yield stress y el punto de fluidez.

REFERENCIAS

- [1] KAWANAKA, S., PARK, S. J., MANSOORI, G. A. Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique. SPE. 1991.
- [2] DONG, L., XIE, H., ZHANG, F. Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition. Society of Petroleum Engineers. 2001.
- [3] SANJAY, M., SIMANTA, B., KULWANT, S. Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review. Society of Petroleum Engineers. 1995.
- [4] FRENKEL, D. SMIT, B. Understanding Molecular Simulation from algorithms to applications. FOM Institute for Atomic and Molecular Physics. Amsterdam. 2002.
- [5] McCAIN, William D., Jr. The properties of petroleum fluids. Second edition. Tulsa, Oklahoma. 1990.
- [6] ARIZA LEÓN, Emiliano. Determinación del Umbral de Cristalización de las Parafinas en el Crudo del Campo Colorado. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2008.
- [7] ALAYON, M. Asfaltenos, ocurrencia y floculación. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Cuaderno FIRP S369-PP. En: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369PP_Asfaltenos.pdf
- [8] ARIZA LEÓN, E. De la caracterización de crudos qué es la clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. En: Revista Fuentes: El Reventón Energético Vol. 9 N° 1 de 2011 - Ene/Jun - pp 33/39.
- [9] SHOCK, D. A., SUDBURY, J. D., CROCKETT, J. J. Studies of the Mechanism of Paraffin Deposition and Its Control. Society of Petroleum Engineers. 1955.

- [10] CHAVARRIA GIL, S, NIÑO SANDOVAL, A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2010.
- [11] SADEGHAZAD, Ayoub, et al. The prediction of cloud point temperature: In wax deposition. En SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [12] GARCÍA, D. P. et al. Métodos para el control e inhibición de la acumulación de depósitos parafínicos. Revista UIS Ingenierías, 2010, vol. 9, no 2, p. 193-206.
- [13] RAI, R., SARKAR, B., DALAL, V. Multiphase Transportation of High Waxy crudes". SPE. 1996. Pp 178/184.
- [14] MONGER-MCCLURE, T. G., TACKETT, J. E., MERRILL, L. S. Comparisons of Cloud Point Measurement and Paraffin Prediction Methods. Society of Petroleum Engineers. 1999.
- [15] FERWORN, K. et al: "Measurement of asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-heptane" Industrial & engineering chemistry research, vol. 32, no 5. 1993. pp 955/959
- [16] YARRANTON, H. Asphaltene Deposition. Petroleum Society of Canada. 2000
- [17] PADILLA GREY, D. L, WATT AYOLA, K. E. Precipitación de asfaltenos: Técnicas de predicción y control. 2015.
- [18] RODRÍGUEZ, C. Evaluación de la resina de aceite de árbol (copaifera officinalis) como agente dispersante de asfaltenos. Tesis Doctoral, Universidad del Oriente. Venezuela, 2012
- [19] DURAND. E, Et al. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. Energy Fuels 2010, 24, 1051–1062.

- [20] JU, B., LUAN, Z., WU, Z., & LU, G. A Study of Removal of Organic Formation Damage by Experiments and Modeling Approaches. Society of Petroleum Engineers. 2001.
- [21] TAKHAR, S, RAVENSCROFT, P. D, NICOLL, D. C. A. Prediction of Asphaltene Deposition During Production: Model description and Experimental Details. Society of Petroleum Engineers. 1995.
- [22] TRBOVICH, M. G., & KING, G. E. Asphaltene Deposit Removal: Long-Lasting Treatment With a Co-Solvent. Society of Petroleum Engineers. 1991.
- [23] MANSOORI, G. A. Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Heavy Organic Deposition in Oil Wells. Society of Petroleum Engineers. 1994.
- [24] DELGADO, J. G. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Cuaderno FIRP S369-PP. En: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>
- [25] QIN, Xiangjun, et al. Modeling Asphaltene Precipitation in Reservoir Simulation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. pp 2644/2654
- [26] HIRSCHBERG, A., et al. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. Society of Petroleum Engineers. 1984.
- [27] LEONTARITIS, K. J., AMAEFULE, J. O., & CHARLES, R. E. A Systematic Approach for the Prevention and Treatment of Formation Damage Caused by Asphaltene Deposition. Society of Petroleum Engineers. 1994
- [28] LOZANO-APONTE, Jorge y SCIOR, Thomas. ¿Qué sabe Ud. Acerca de... Dinámica Molecular? Rev. mex. cienc. farm [online]. 2014, vol.45, n.1 [citado 2016-11-15], pp.86-88. Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-01952014000100010&lng=es&nrm=iso>. ISSN 1870-0195.

- [29] ZHENG, Lianqing and THOMPSON, Donald L. Molecular dynamics simulations of melting of perfect crystalline hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine. The Journal of Chemical Physics. 2006.
- [30] ROCHA ORTEGA, P. A. Modelamiento y simulación molecular utilizando paquetes computacionales como instrumento de cálculo de diferentes propiedades energéticas y eléctricas para la predicción del comportamiento de diferentes clases de moléculas. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. 2006
- [31] METROPOLIS, Nicholas, et al. Equation of state calculations by fast computing machines. The journal of chemical physics. 1953, vol. 21, no 6, pp 1087/1092
- [32] GUTIERREZ, Gonzalo. Elementos de simulación computacional: dinámica molecular y método de Monte Carlo. Universidad de Santiago de Chile. En: http://fisica.ciencias.uchile.cl/~gonzalo/uploads/Docencia/dmmc_gg01.pdf
- [33] LAAKSONEN, Aatto; TU, Yaoquan. Methods of incorporating quantum mechanical calculations into molecular dynamics simulations. Balbuena, Seminario [26]. 1999, pp 1/29
- [34] ANWAR, Jamshed and BOATENG, Papa Kofi. Computer Simulation of Crystallization from Solution Journal of the American Chemical Society. 1998. pp 9600/9604
- [35] Universitat de les Illes Balears. Contenido del Programa de Ciencia Y Tecnología Química, Modelización Molecular. Aplicación a biomoléculas. Tema 4. Técnicas de Simulación (MD). En: <http://www.uib.cat/depart/dqu/dqf/paco/docencia/CTQ-T4a.pdf>
- [36] SEDGHI, Mohammad et al. Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics. The Journal of Physical Chemistry B. 2013, pp. 5765/5776

- [37] MOUSAVI, Masoumeh et al. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil fuel. 2016, vol. 183, pp. 262/271
- [38] COUTINHO, João AP; DARIDON, Jean-Luc. The limitations of the cloud point measurement techniques and the influence of the oil composition on its detection. *Petroleum Science and Technology*. 2005, vol. 23, no 9-10, pp. 1113/1128.
- [39] ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Liquid-solid phase equilibria of paraffinic systems by DSC measurements. INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [40] BRIARD, Anne-Julie, et al. Models for estimation of pure n-alkanes' thermodynamic properties as a function of carbon chain length. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2003, vol. 48, no 6, p. 1508-1516.
- [41] Royal Society of Chemistry 2015. [www.chemspider.com]
- [42] WILLIAMS, R. B. Symposium on composition of petroleum oils, determination and evaluation. *ASTM Spec. Tech.* 1958, vol. 224, p. 168.
- [43] BROWN, J. K.; LADNER, W. R. A Study of the Hydrogen Distribution in Coal like Materials by High Resolution NMR Spectroscopy II-A Comparison with Infrared Measurement and the Conversion to Carbon Structure. *Fuel*. 1960. vol. 39 87-96.
- [44] ABDUL JAMEEL, A. G. et al. Calculation of Average Molecular Parameters, Functional Groups, and a Surrogate Molecule for Heavy Fuel Oils Using ¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy *Energy & Fuels*. 2016. vol. 30. 3894-3905.
- [45] MAHADEVAN, S. Monte carlo simulation. *Mechanical Engineering-New York And Basel-Marcel Dekker*, 1997. pp 123/146.
- [46] MOONEY, C. Z. Monte carlo simulation. Sage Publications, 1997.

- [47] MOLINA V, Daniel R.; ARIZA LEON, Emiliano; POVEDA-JARAMILLO, Juan Carlos. Structural differences among the asphaltenes in Colombian light crudes from the Colorado Oil Field. *Energy & Fuels*, 2016.
- [48] SMITH, W. FORESTER, T. TODOROV, I. LESLIE, M. The DL POLY-2 User Manual. CCLRC Daresbury Laboratory, Cheshire, UK. 2006.
- [49] SHEREMATA, Jeff M., et al. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2004, vol. 18, p. 1377-1384
- [50] BOEK, E. YAKOVLEV, D. HEADEN, F. Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation. *Energy & Fuels*, 2009. vol 23, p. 1209–1219
- [51] CARRANZA FLÓREZ, Claudia Johanna. OCHOA RODRÍGUEZ, Nathalia Andrea. Simulación molecular para el estudio de la interacción de los agregados de asfaltenos con resinas de un crudo colombiano. Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2016.
- [52] Avogadro Chemistry 2017. [<https://avogadro.cc>]
- [53] YAWS, Carl L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. William Andrew, 2008. [En: <https://books.google.es>]
- [54] POVEDA, D. Diseño de un tratamiento químico para remover depósitos orgánicos a nivel de la cara de la formación. Aplicación campo colorado. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Santander, 2009.
- [55] Advanced Chemistry Development, Inc.
[<http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>]

- [56] ROGEL, E. Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, vol. 104, p. 85-93.
- [57] ROGEL, E.; CARBOGNANI, L. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. *Energy & fuels*, 2003, vol. 17, no 2, p. 378-386.
- [58] WICK CD, MARTIN MG, SIEPMANN JI: Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104(33):8008-8016.
- [59] SHIRLEY W. I. Siu, KRISTYNA Pluhackova, and RAINER A. Böckmann. Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons. *J. Chem. Theory Comput.* 2012. vol 8, p. 1459–1470
- [60] POTOFF, J. KAMATH, G. Mie Potentials for Phase Equilibria: Application to Alkenes. *J. Chem. Eng. Data*, 2014. vol 59, p. 3144–3150

BIBLIOGRAFÍA

ARBARZADEH K. et al. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial. Oilfield Review. Autumn 2007.

HAQ, Furqan UI. A study of paraffin deposition and removal characteristics of Jacksonburg-Stringtown Oil, West Virginia. 2001.

LEONTARITIS, K. J., & LEONTARITIS, J. D. (2003, January 1). Cloud Point and Wax Deposition Measurement Techniques. Society of Petroleum Engineers.

SINGH, A., BENAVIDES, M. S., SAINT MARCOUX, J.-F., & BARRUFET, M. A. (2004, January 1). Dilution Strategies for Wax Management and Control for Deepwater Development from a Flow Assurance Perspective: Part I - Current Practice and Perspective. Society of Petroleum Engineers.

THAWER, R., NICOLL, D. C. A., & DICK, G. (1990, November 1). Asphaltene Deposition in Production Facilities. Society of Petroleum Engineers. Doi: 10.2118/18473-PA. Citado en: TRBOVICH, M. G., & KING, G. E.

TISSOT, B P.; WELTE, D H. Classification of Crude Oils. En Petroleum Formation and Occurrence. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. p. 415-423

ANEXOS

ANEXO A. Modelo de Broadhurst para determinar las moléculas de parafinas presentes en la muestra.

$$T_{fus}/K = T_0 * \frac{n_C + a}{n_C + b}$$

	CTES	T° fusión [°C]	T° fusión [K]	C	H	Molécula	Nombre	Masa promedio	Masa moniosotrópica
a	-0.725	12	285.15	16	34	C16H34	Hexadecano	226.441	226.266
b	5.754	16	289.15	16	34	C16H34	Hexadecano	226.441	226.266
To	410	22	295.15	17	36	C17H36	Heptadecano	240.468	240.282
		27	300.15	18	38	C18H38	Octadecano	254.494	254.297
Rango de To	(407.15 - 411.65) K	29	302.15	19	40	C19H40	Nonadecano	268.521	268.313
		30	303.15	19	40	C19H40	Nonadecano	268.521	268.313
To prom:	409.4	34	307.15	20	42	C20H42	Eicosano	282.547	282.329
		37	310.15	21	44	C21H44	Heneicosano	296.574	296.344
		40	313.15	22	46	C22H46	Docosano	310.601	310.360
		44	317.15	23	48	C23H48	Tricosano	324.627	324.376
		49	322.15	24	50	C24H50	Tetracosano	338.654	338.391
		51	324.15	25	52	C25H52	Pentacosano	352.680	352.407

ANEXO B. Cálculo de las dimensiones de las cajas para la simulación de cada alcano.

$$\text{Densidad} = A * B^{-(1 - T/C)^n}$$

Molécula	Nombre	A	B	C	n	T Prueba [°C]	T Prueba [K]	Densidad prueba [Kg/m3]
C16H34	Hexadecano	0.2435	0.25447	720.6	0.3238	62	335.15	744.50
C17H36	Heptadecano	0.2391	0.2526	733.37	0.3052	62	335.15	749.10
C18H38	Octadecano	0.23379	0.25078	747	0.274	62	335.15	757.02
C19H40	Nonadecano	0.23385	0.24474	758	0.3065	62	335.15	758.75
C20H42	Eicosano	0.2339	0.24417	768	0.3088	62	335.15	762.04
C21H44	Heneicosano	0.23395	0.24766	778	0.28571	62	335.15	767.59
C22H46	Docosano	0.234	0.2475	787	0.28571	62	335.15	770.43
C23H48	Tricosano	0.23404	0.24832	796	0.28571	62	335.15	770.58
C24H50	Tetracosano	0.23408	0.24716	804	0.28571	62	335.15	775.71
C25H52	Pentacosano	0.23411	0.24702	812	0.28571	62	335.15	778.06

Molécula	No. Moléculas	Densidad a T prueba	No. Avogrado [molécula/mol]	No. moles	PM [Kg/Kmol]	Masa [Kg]	Volumen [Å ^3]	Longitud [Å]	Alto [Å]	Área [Å ^2]	Medidas de la caja			Rectf. Vol
											Largo	Alto	Ancho	
											a	b	c	
C16H34	4	744.50	6.022E+23	6.642E-24	226.441	1.50409E-24	2020.28	20.749	1.5	97.37	23	10	8.8	2020.28
C17H36	4	749.10	6.022E+23	6.642E-24	240.468	1.59726E-24	2132.24	21.977	1.517	97.02	24	10	8.9	2132.24
C18H38	4	757.02	6.022E+23	6.642E-24	254.494	1.69043E-24	2232.99	23.244	1.525	96.07	25	10	8.9	2232.99
C19H40	4	758.75	6.022E+23	6.642E-24	268.521	1.7836E-24	2350.71	24.503	1.539	95.94	27	10	8.7	2350.71
C20H42	4	762.04	6.022E+23	6.642E-24	282.547	1.87677E-24	2462.83	25.77	1.543	95.57	28	10	8.8	2462.83
C21H44	4	767.59	6.022E+23	6.642E-24	296.574	1.96994E-24	2566.38	27.03	1.541	94.95	29	10	8.8	2566.38
C22H46	4	770.43	6.022E+23	6.642E-24	310.601	2.06311E-24	2677.86	28.296	1.547	94.64	30	10	8.9	2677.86
C23H48	4	770.58	6.022E+23	6.642E-24	324.627	2.15627E-24	2798.25	29.556	1.545	94.68	32	10	8.7	2798.25
C24H50	4	775.71	6.022E+23	6.642E-24	338.654	2.24945E-24	2899.84	30.822	1.551	94.08	33	10	8.8	2899.84
C25H52	4	778.06	6.022E+23	6.642E-24	352.68	2.34261E-24	3010.84	32.081	1.52	93.85	34	10	8.9	3010.84

ANEXO C. Cálculo de las dimensiones de la caja para la simulación de la mezcla de alcanos.

Molécula	Porcentaje en peso	Masa[Kg]	PM [Kg/Kmol]	No. de moles [kmol]	Porcentaje molar	Densidad [Kg/m ³]	Densidad por porcentaje molar	Masa de cada componente de la mezcla	No. Avogrado [molécula/mol]	No. Moléculas
C16H34	9.80%	1.67E-24	226.44	7.36E-27	12.32%	744.60	91.71	1.67E-27	6.02E+23	4
C17H36	9.80%	1.67E-24	240.47	6.93E-27	11.60%	749.20	86.90	1.67E-27	6.02E+23	4
C18H38	9.80%	1.67E-24	254.49	6.55E-27	10.96%	757.11	82.97	1.67E-27	6.02E+23	4
C19H40	9.80%	1.67E-24	268.52	6.21E-27	10.39%	758.85	78.82	1.67E-27	6.02E+23	4
C20H42	9.80%	1.67E-24	282.55	5.90E-27	9.87%	762.13	75.23	1.67E-27	6.02E+23	4
C21H44	10.20%	1.73E-24	296.57	5.85E-27	9.79%	767.68	75.12	1.73E-27	6.02E+23	4
C22H46	10.20%	1.73E-24	310.60	5.58E-27	9.34%	770.52	71.99	1.73E-27	6.02E+23	3
C23H48	10.20%	1.73E-24	324.63	5.34E-27	8.94%	770.66	68.90	1.73E-27	6.02E+23	3
C24H50	10.20%	1.73E-24	338.65	5.12E-27	8.57%	775.80	66.48	1.73E-27	6.02E+23	3
C25H52	10.20%	1.73E-24	352.68	4.92E-27	8.23%	778.14	64.03	1.73E-27	6.02E+23	3

Propiedades de la mezcla		
Temperatura	335	K
Densidad	762.160	Kg/m ³
Masa	1.70E-23	Kg
Volumen	22305.04	Amstrong ³

Largo	Alto	Ancho
a	b	c
40	20	27.9

ANEXO D. Archivo de entrada CONTROL para DL-POLY Classic.

C16

```
temperature          335 K
ensemble nvt ber 0.4
integrator velocity
restart scale 2
steps                5000000
timestep             0.0001 ps
scale                1
equilibration        1000000
stats                1000
rdf                  10
print rdf
print                1000
zden

cutoff               5.0 angstrom
delr width           0.5 angstrom
rvdw cutoff          3.0 angstrom
ewald precision 1.d-4
shake tolerance 1.e-8

job time      43200 seconds
close time    28800 seconds

finish
```

Título del archivo. El mismo en los archivos *CONFIG* y *FIELD*

Información general de la simulación, como lo es la temperatura, el ensamble usado, la cantidad de iteraciones y la información deseada en los archivos de salida. El comando *restart scale* permite hacer uso del archivo *REVOLD*, con el cual se continúa la simulación a partir del resultado de la simulación anterior, escalando las propiedades de la temperatura anterior a la nueva temperatura deseada.

De acuerdo a las características de las moléculas y de la caja de simulación, se definen las propiedades y las distancias para que actúen las condiciones periódicas de frontera (*periodic boundary conditions*).

Se especifica el tiempo máximo de simulación en caso de que ocurra algún inconveniente con el proceso iterativo.

Comando *finish* denota el fin del archivo.

ANEXO E. Archivo de entrada CONFIG para DL-POLY Classic.

C16	0	3		
	30.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	
	0.000000000000	14.000000000000	0.000000000000	
	0.000000000000	0.000000000000	10.399999685000	
CH2	1			
	0.209600925	2.710000092	-1.150491914	
CH2	2			
	-0.887199640	2.000000072	-1.150491914	
CH2	3			
	1.370799541	2.000000072	-1.150491914	
CH2	4			
	-2.016400099	2.710000092	-1.150491914	
CH2	5			
	2.500000000	2.710000092	-1.150491914	
CH2	6			
	-3.177599907	2.000000072	-1.150491914	
CH2	7			
	3.661599159	2.000000072	-1.150491914	
CH2	8			
	-4.371600151	2.710000092	-1.150491914	
CH2	9			
	4.822800159	2.710000092	-1.150491914	
CH2	10			
	-5.532799959	2.000000072	-1.150491914	
CH2	11			
	5.952000618	2.000000072	-1.150491914	
CH2	12			
	-6.629600525	2.710000092	-1.150491914	
CH2	13			
	7.113599777	2.710000092	-1.150491914	
CH2	14			
	-7.758799791	2.000000072	-1.150491914	
CH3	15			
	8.242800236	2.000000072	-1.150491914	
CH3	16			
	-8.984800577	2.710000092	-1.150491914	

Título del archivo

Información sobre qué datos están incluidos en el archivo (0: sólo coordenadas), sobre el tipo de condiciones periódicas de frontera, y sobre las dimensiones de la caja

Nomenclatura de los átomos y orden, que deben coincidir con los del archivo *FIELD*, y la posición X, Y y Z de cada uno dentro de la caja de simulación.

ANEXO F. Archivo de entrada FIELD para DL-POLY Classic.

```

C16
UNITS kj
MOLECULES 1
C16
nummols 4
atoms 16
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH2 14.02680 0 1 0
CH3 15.03470 0 1 0
CH3 15.03470 0 1 0
CONSTRAINTS 15
1 2 1.52900
1 3 1.52900
2 4 1.52900
3 5 1.52900
4 6 1.52900
5 7 1.52900
6 8 1.52900
7 9 1.52900
8 10 1.52900
9 11 1.52900
10 12 1.52900
11 13 1.52900
12 14 1.52900
13 15 1.52900
14 16 1.52900

```

Título del archivo

Unidades de entrada y salida para el modelo de simulación, cantidad de tipos de moléculas, nombre del tipo de molécula, cantidad de moléculas del tipo especificado, y cantidad de átomos que posee esa molécula. Identificación de los átomos e información como peso molecular y carga atómica.

CONSTRAINTS: especifica la cantidad de enlaces fijos que posee la molécula, entre que átomos, y la separación de los mismos (A).

ANGLES: especifica el modelo matemático para representar el ángulo de valencia entre cada grupo de tres átomos.

DIHEDRALS: especifica el modelo para representar los ángulos dihedrales, los cuales determinan las fuerzas de torsión entre tres planos formados por la interacción de cuatro átomos.

FINISH: termina la el segmento de información del tipo de molécula especificado, y permite continuar con la información relacionada a un nuevo tipo de molécula (para el caso de las mezclas).

Las interacciones de Van der Waals especifican el comportamiento intermolecular

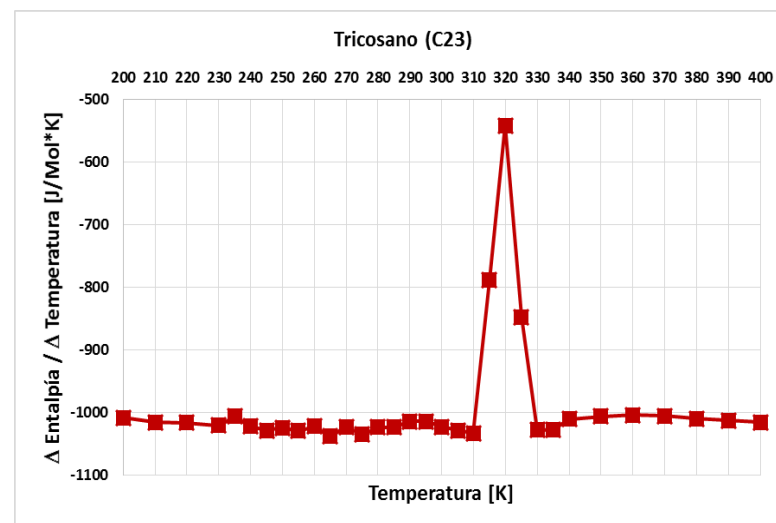
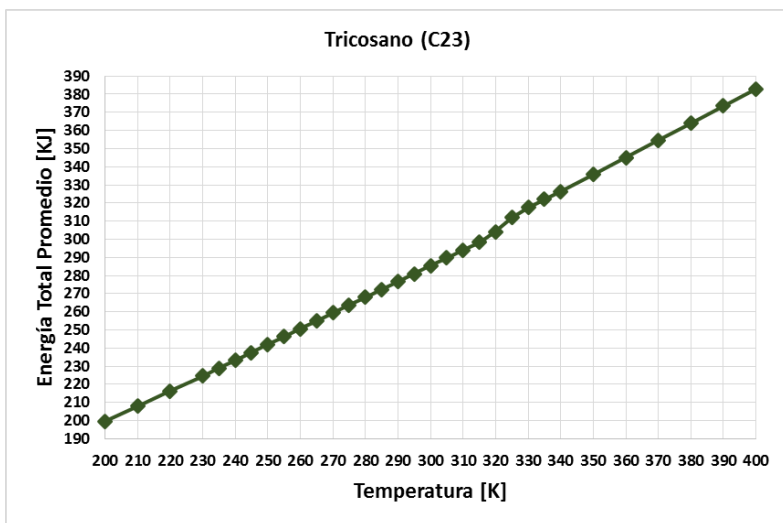
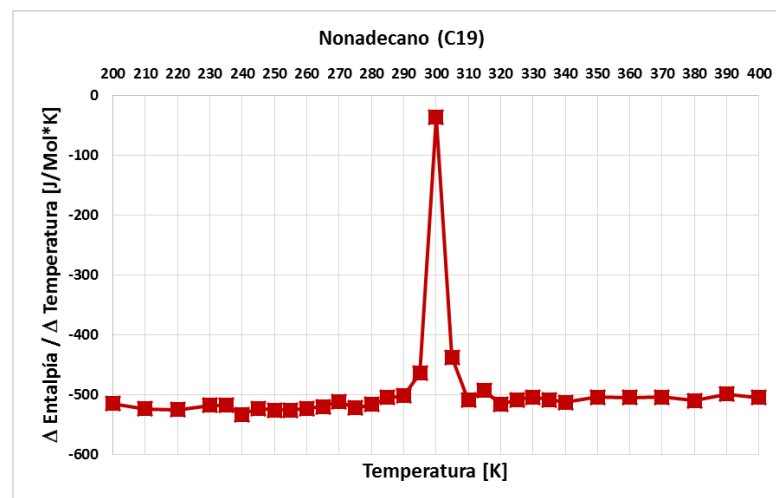
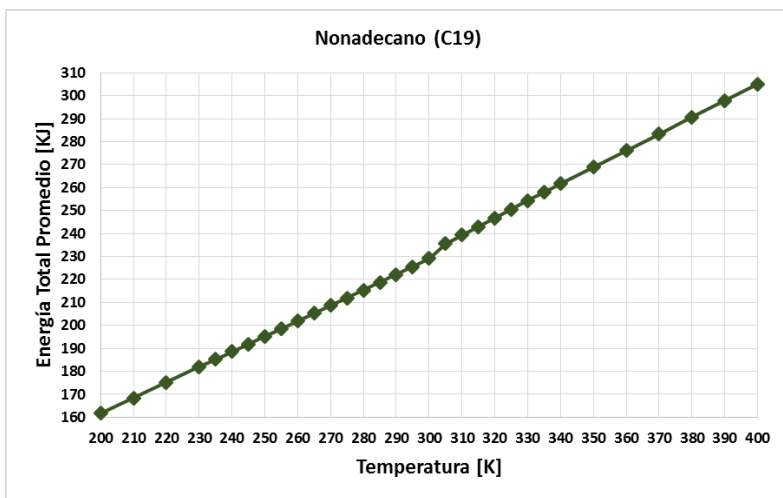
CLOSE: denota el fin del archivo.

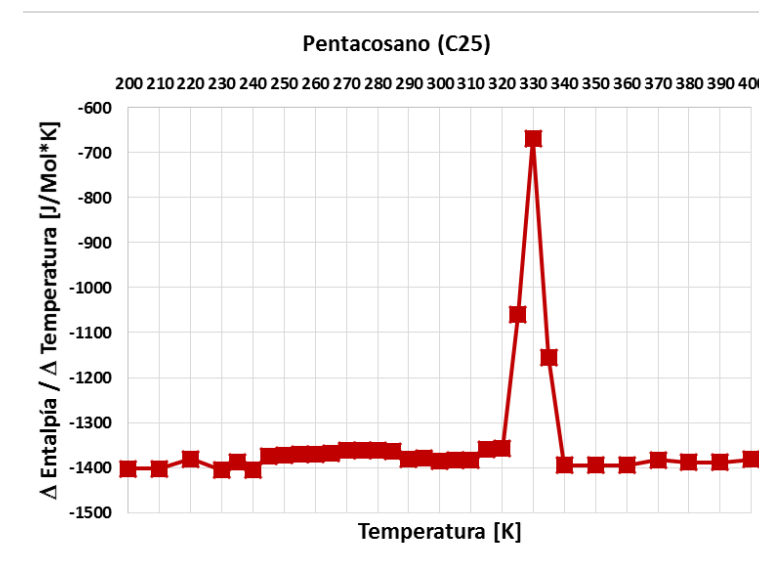
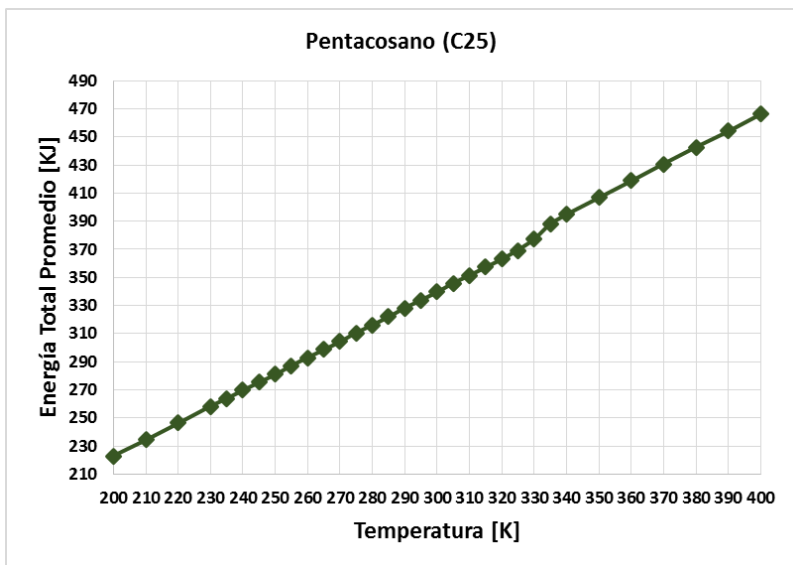
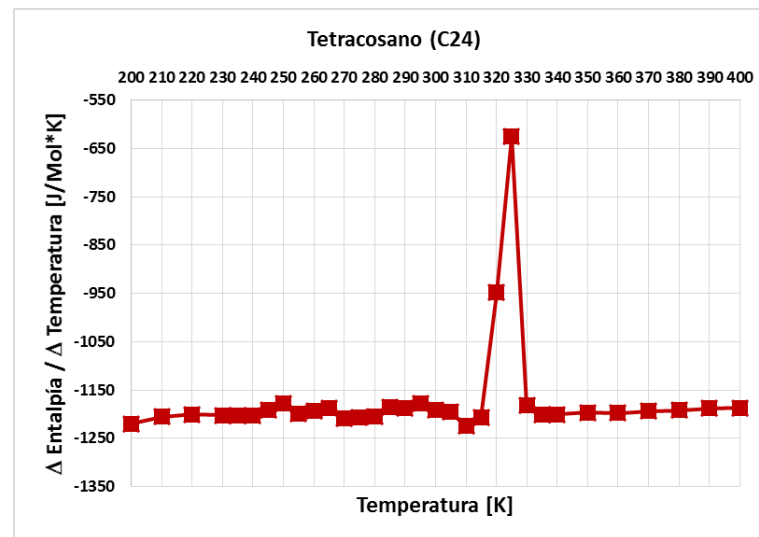
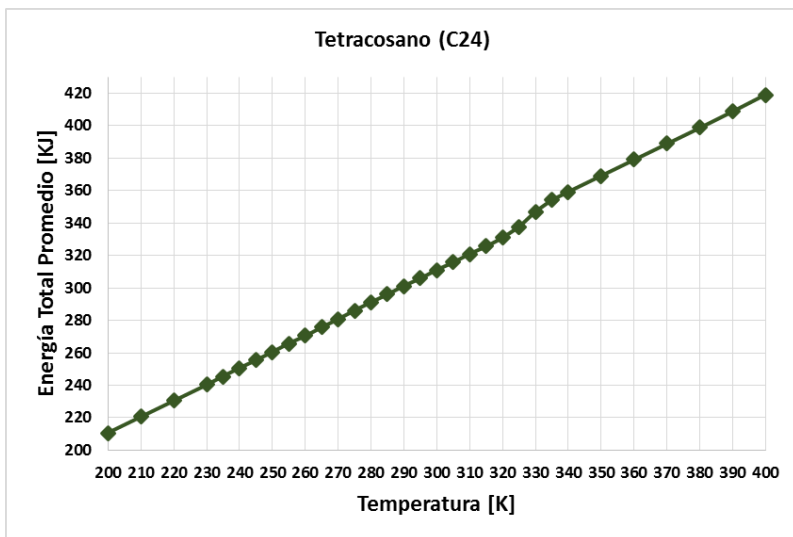
```

ANGLES 14
harm 12 14 16 488.27261 112.70000
harm 11 13 15 488.27261 112.70000
harm 10 12 14 488.27261 112.70000
harm 9 11 13 488.27261 112.70000
harm 8 10 12 488.27261 112.70000
harm 7 9 11 488.27261 112.70000
harm 6 8 10 488.27261 112.70000
harm 5 7 9 488.27261 112.70000
harm 4 6 8 488.27261 112.70000
harm 3 5 7 488.27261 112.70000
harm 2 1 3 488.27261 112.70000
harm 2 4 6 488.27261 112.70000
harm 1 3 5 488.27261 112.70000
harm 1 2 4 488.27261 112.70000
DIHEDRALS 13
opls 10 12 14 16 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 9 11 13 15 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 8 10 12 14 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 7 9 11 13 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 6 8 10 12 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 5 7 9 11 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 4 6 8 10 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 3 1 2 4 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 3 5 7 9 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 2 1 3 5 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 2 4 6 8 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 1 3 5 7 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
opls 1 2 4 6 0.00 7.28016 -0.65689 1.16734
FINISH
VDW 3
CH3 CH3 lj 0.27614 3.50000
CH3 CH2 lj 0.18618 2.95804
CH2 CH2 lj 0.12552 2.50000
CLOSE

```

ANEXO G. Barridos de temperatura y variación de la entalpía con respecto a la temperatura para cada una de las moléculas representativas de alcanos seleccionadas para validar el modelo de simulación de manera individual.





ANEXO H. Cálculo del área bajo la curva de entalpía de cristalización.

	MEZCLA ALCANOS	MEZCLA ALCANOS + ASFALTENOS
Temperatura	ÁREA BAJO LA CURVA	ÁREA BAJO LA CURVA
	23300.47	23652.66
200	426.10	325.11
210	478.15	320.85
220	429.97	316.58
230	428.63	370.96
235	400.13	366.76
240	391.62	362.55
245	383.07	358.34
250	394.50	354.12
255	385.90	349.89
260	377.28	345.66
265	368.62	341.43
270	359.94	337.18
275	371.24	372.94
280	382.50	448.68
285	643.74	724.43
290	796.36	871.52
295	980.22	961.57
300	1254.81	1265.94
305	1510.01	1393.01
310	1745.82	1669.49
315	1841.93	1735.27
320	2018.28	2034.45
325	2136.00	1970.15
330	2203.84	2065.84
335	373.02	981.52
340	350.28	408.42
350	341.42	439.26
360	282.53	370.09
370	313.61	418.92
380	275.10	415.75
390	306.95	462.58
400	348.89	493.40