

DINÁMICA MOLECULAR APLICADA A PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

**DARIO ALEJANDRO CHACON MANTILLA
STEPHANIA VÁSQUEZ RODRÍGUEZ**

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

2016

**DINÁMICA MOLECULAR APLICADA A PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS EN
PRESENCIA DE ASFALTENOS**

**DARIO ALEJANDRO CHACON MANTILLA
STEPHANIA VÁSQUEZ RODRÍGUEZ**

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de:
Ingeniero de Petróleos
Ingeniera Química**

**Director
MSc. Emiliano Ariza León**

**Codirector
Ph.D. Gustavo Emilio Ramírez Caballero
Ingeniero Químico, Ph.D.**

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

2016

This thesis is dedicated to all the past, present and future Chemical and Petroleum “kick-ass” engineers.

A mis padres y hermana, que me brindaron el camino para ser mejor ser humano, y siempre lo caminaron junto a mí, con amor y comprensión.

A Camila, por su apoyo, cariño, y amor; porque bastaba un abrazo o una palabra de amor, para motivarme y seguir luchando.

A Paola, Laura, Aleja, Lalo, Julián, y Juan Camilo, que durante toda mi carrera profesional estuvieron para apoyarme y corregirme.

A la selección de Karate Do UIS, porque a través de ustedes obtuve calma, aprendí las bondades de la constancia y el esfuerzo, y supe que rendirse no es una opción.

A Mónica, Maf, Javier, Ed, y Juan Daniel, por llenar mi vida de risas, lagrimas, y amistad.

Darío Alejandro Chacón Mantilla

Dios: Gracias por ser la fuerza que me inspira día a día y me llena de bendiciones.

Mami: Gracias por apoyarme incondicionalmente, y por ayudarme a salir adelante.

Feli: Gracias por crear contigo el amor y hacer contigo la vida.

Familia Vásquez y Rodríguez, a ustedes quiero expresarles aquí mi reconocimiento por ese apoyo y esa confianza que siempre, siempre han tenido. Y en particular a mis tías, por ser ese modelo de vida tan importante para mí.

Por y para ustedes

Stephania Vásquez R.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Industrial de Santander y a todos los profesores que se cruzaron en nuestro camino, por compartir valiosos conocimientos y dedicar parte de sus vidas a nuestra formación profesional.

Al doctor Gustavo Emilio Ramírez y al ingeniero Emiliano Ariza León por la confianza brindada, sus consejos y lecciones durante el desarrollo de este magnífico proyecto de grado.

Y finalmente, al Laboratorio de Supercomputación y Cálculo Científico (SC3) por prestarnos las herramientas para la elaboración de este proyecto, y en especial al ingeniero Sergio Gélvez por su paciencia y apoyo hacia con nosotros.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	19
1.1 ESTADO DEL ARTE.....	19
1.2 ASFALTENOS	21
1.2.1 INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LAS PARAFINAS	21
1.3 DINÁMICA MOLECULAR	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
2.1 POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR DE ALCANOS	28
2.2 POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR DE ASFALTENOS	30
2.3 DISEÑO MOLECULAR	31
2.2 SIMULACIÓN.....	37
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
3.1 ALCANOS PUROS	37
3.2 MEZCLA DE ALCANOS PUROS.....	40
3.3 MEZCLA DE ALCANOS EN PRESENCIA DE ASFALTENOS	42
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
REFERENCIAS	46
ANEXOS.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los trabajos de investigación con respecto a la influencia de los asfaltenos en la precipitación de parafinas.	21
Tabla 2 Cromatografía de la parafina de Campo Colorado	33
Tabla 3. Resultado de las temperaturas de fusión de los alcanos puros determinados por MD vs. Literatura.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional	27
Figura 2. Metodología experimental desarrollada en el proyecto	31
Figura 3. Termograma de la parafina del crudo 76 de Campo Colorado	32
Figura 4. Ejemplo de molécula original descargada de la página ChemSpider y su visualización desde el programa VESTA y Materials Studio.....	33
Figura 5. Evaluación del arreglo de menor energía de la mezcla total de los alcanos	34
Figura 6. Molécula hipotética de asfaltenos del pozo colorado 76.....	36
Figura 7. Resultado de la molécula $C_{26}H_{54}$ relajada al final de la simulación	38
Figura 8. Análisis de Energía Total vs. Temperatura de la molécula $C_{29}H_{60}$	39
Figura 9. Evaluación de la energía total en diferentes arreglos moleculares.....	40
Figura 10. Flujo de calor de la mezcla de alcanos representativos del crudo 76...	42
Figura 11. Evaluación de la entalpía en diferentes arreglos moleculares	42
Figura 12. Arreglo final de la mezcla de alcanos en presencia de asfaltenos.....	43
Figura 13. Análisis de la Entalpía de la mezcla vs. Entalpía de la mezcla en presencia de asfaltenos	44

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Modelo Broadhurst	50
Anexo B. Nomenclatura para los pseudo-átomos de las cadenas de alcanos	50
Anexo C. Cálculo de densidad de alcanos a las condiciones requeridas	51
Anexo D. Cálculo de la densidad de la mezcla a las condiciones requeridas.....	52
Anexo E. Evaluación del arreglo de menor energía de la mezcla más asfaltenos.	53
Anexo F. Optimización de la geometría de la molécula de asfaltenos.....	54
Anexo G. Archivo CONTROL de la mezcla	55
Anexo H. Archivo CONFIG de una cadena de alcano puro	56
Anexo I. Archivo FIELD de una cadena de alcano puro	57
Anexo J. Archivo FIELD de una asfaltenos – Parte I	59
Anexo K. Análisis de punto de fusión de cada alcano puro	61
Anexo L. Cálculo del área bajo las curvas presentes en la Figura 13.	63

LISTA DE SÍMBOLOS Y TÉRMINOS

CIF: Crystallographic Information File. Tipo de extensión de archivo.

DSC: La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

MATERIALS STUDIO: Software de modelamiento y simulación diseñado para la industria y el desarrollo ingenieril de la ciencia de los materiales.

MC: Método de Monte Carlo.

MD: Dinámica molecular, por sus siglas en inglés.

NPT: Ensamble de simulación en DL-POLY que mantiene el número de partículas (N), la presión (P), y la temperatura (T) constantes.

NVT: Ensamble de simulación en DL-POLY que mantiene el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T) constantes.

PICOSEGUNDO (ps): Es una unidad de tiempo que equivale a la billonésima parte de un segundo. $1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$.

VESTA: (Visualization for Electronic and Structural Analysis). Es un programa de visualización 3D para modelos estructurales.

RESUMEN

TÍTULO: DINÁMICA MOLECULAR APLICADA A PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS*

AUTORES: DARIO ALEJANDRO CHACON MANTILLA, STEPHANIA VÁSQUEZ RODRÍGUEZ**.

PALABRAS CLAVES: Dinámica molecular, parafinas, asfaltenos, punto de cristalización, punto de fusión.

El objetivo de este proyecto fue evaluar el comportamiento de la precipitación de parafinas mediante dinámica molecular, para determinar características termodinámicas tales como puntos de cristalización, punto de fusión y energías involucradas en el proceso. Para lograr este propósito, en primer lugar, se seleccionó el depósito del pozo Col-76 del Campo Colorado, el cual ya había sido evaluado mediante la técnica DSC y sirvió de comparación con los resultados de Dinámica Molecular aplicada en este proyecto. También, se seleccionaron y simularon los alcanos puros que representan las parafinas del Col-76 y una vez elegido el arreglo de menor energía, se simuló la mezcla total de los alcanos puros. Finalmente, se introdujo la molécula hipotética de asfaltenos presente en el Col-76, con el objetivo de determinar su influencia en la precipitación de parafinas.

La simulación se realizó mediante el uso de Materials Studio para el diseño de las moléculas de alcanos, junto con la ayuda del software VESTA; y el software DL POLY-2, el cual cumplió la función de simulador molecular. Se usó el modelo OPLS para describir el comportamiento de los alcanos puros, incluyendo las fuerzas de Van Der Waals que detallan las interacciones intermoleculares de corto rango.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluyó que para el caso específico del depósito del pozo Col-76 la presencia de asfaltenos promueve la precipitación de parafinas, mas no afecta la estructura interna de los cristales durante el enfriamiento.

* Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: MOLECULAR DYNAMICS APPLIED TO WAXES PRECIPITATION*.

AUTORS: DARIO ALEJANDRO CHACON MANTILLA, STEPHANIA VASQUEZ RODRIGUEZ**.

KEY WORDS: Molecular dynamics, waxes, asphaltenes, crystallization point, melting point.

The objective of this project was to evaluate the behavior of precipitation of paraffin using molecular dynamics, to determine thermodynamic characteristics such as crystallization points, melting point, and energies involved in the process. To achieve this purpose, first, the deposit from the well Col-76 from Colorado field, which had already been evaluated by DSC technique, was selected and served as a comparison with the results of Molecular Dynamics applied in this project. In a second step, were selected and simulated pure alkanes representing the Col-76 and once elected lowest energy arrangement, the total mixture of pure alkanes was simulated. Finally, the asphaltene molecule was introduced, in order to determine their influence on the precipitation of paraffin.

The simulation was performed by using Materials Studio to design molecules alkanes, together with the help of software VESTA; and DL POLY-2 software, which played the role of the molecular simulator. the OPLS model was used to describe the behavior of pure alkanes, including Van Der Walls forces detailing short-range intermolecular interactions.

According to the results, it was concluded that for the specific case of the crude 76 of Campo Colorado, the presence of asphaltene does influence on the earlier precipitation of paraffin, but does not affect the internal structure of crystals during cooling.

* Degree Project□

** Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering School. Director: Emiliano Ariza León. Codirector: Gustavo Emilio Ramírez Caballero.

INTRODUCCIÓN

La precipitación y depositación de parafinas es un problema que afecta los procesos de producción y transporte de hidrocarburos; evidencia de este fenómeno se observa en el taponamiento de líneas, disminución en la producción y hasta abandono de pozos.

Durante largo tiempo, se han realizado investigaciones para determinar los factores que inciden en la precipitación de parafinas, teniendo como más relevantes el enfriamiento del fluido, la presión y la composición, sin tener en cuenta aspectos como la presencia de asfaltenos.

Comúnmente, el punto de cristalización y cambios termodinámicos durante el proceso de cristalización de parafinas se determinan usando la técnica DSC; sin embargo, es necesario utilizar otras herramientas que permitan ver en detalle el comportamiento y transición de fases durante la cristalización, y el efecto de la presencia de asfaltenos, lo cual se puede lograr mediante simulación computacional.

Actualmente, gracias al desarrollo tecnológico, la simulación computacional se ha constituido como una herramienta de cálculo esencial, que permite reproducir experimentos de laboratorio, así como probar o refutar modelos teóricos debido a la versatilidad de variar libremente los parámetros usados en rangos imposibles de alcanzar experimentalmente¹. Dentro de los métodos de simulación computacional más utilizados se encuentran el Método de Monte Carlo (MC) y la Dinámica Molecular (MD). Ambos procedimientos tienen bases comunes como son la representación de las moléculas en función de un sistema de coordenadas, la utilización de un potencial intermolecular y la introducción de las condiciones

¹ GUTIÉRREZ, G. Elementos de Simulación Computacional: Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo. Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 2001.

periódicas de contorno. La principal diferencia está en la forma de generar las nuevas configuraciones de las moléculas. En el caso de MD, las nuevas configuraciones y velocidades se generan aplicando las ecuaciones de movimiento de Newton a todas las moléculas simultáneamente para un pequeño intervalo de tiempo (timestep); mientras que en el método MC, las nuevas configuraciones se generan a partir de una partícula aleatoria, trasladándola y rotándola².

Las aplicaciones actuales de la técnica de simulación de MD abarcan una amplia gama de campos de investigación, entre los que se encuentra la química molecular y biomolecular³, Ciencia de los materiales⁴ y en los últimos años abriendo su camino en el campo petrolero.

Respecto al alcance de este trabajo de investigación, es importante aclarar que el objetivo es obtener información sobre las propiedades termodinámicas del crudo en presencia de asfaltenos y proporcionar un acercamiento más real debido a la poca información que se conoce sobre el efecto mutuo en un mismo crudo. Y en cuanto su relevancia, aportará una visión molecular detallada del comportamiento dinámico de las parafinas brindando información, como material de apoyo, para las investigaciones dedicadas al estudio de los factores influyentes en la precipitación y depositación de parafinas.

²CALERO, S. Propiedades dinámicas y termodinámicas de líquidos compuestos por moléculas lineales y complejas a partir de métodos mecano-estadísticos. Trabajo de grado (Doctorado en Ciencias Químicas). Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España, 2000.

³KASPLUS, M., MCCAMMON, A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nature Structural Biology*, 2002. p 646 – 652.

⁴ABRAHAM, F., BRODBECK, D., RUDGE, W., y Xu, X. A molecular dynamics investigation of rapid fracture mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1997. Vol 45(9), p 1595–1605.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El petróleo en su estado natural, es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura y pesos moleculares variados. Sin embargo, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos conocidos colectivamente como SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. De estas fracciones, los asfaltenos y parafinas (saturados) son quienes manifiestan problemas de precipitación y depositación que se presentan en las tuberías de producción, tanques de almacenamiento, equipos o líneas de superficie. La cantidad y tipo de depósitos formados depende de la composición del crudo y las condiciones termodinámicas presentes⁵; mientras que los aromáticos y resinas ayudan en la solubilidad y facilitan la coexistencia de las fases problema para mantener el equilibrio en el crudo bajo ciertas condiciones termodinámicas.⁶

1.1 ESTADO DEL ARTE

Las aplicaciones actuales del modelo de simulación de MD abarcan una amplia gama de investigaciones en química molecular y biomolecular, pero en particular abriendo su camino en el campo petrolero debido a que las mediciones directas a nivel molecular son difíciles.

Las simulaciones de MD proporcionan un medio práctico para la obtención de puntos de vista que no son accesibles de forma experimental en los microscópicos debido a que los procesos que intervienen a nivel atómico de fusión sigue siendo difícil de experimentar o de alto costo monetario. Sin embargo, los estudios que se reportan actualmente sobre MD aplicada a analizar los cambios de fusión son pocos, pero existen; como el caso de “Molecular dynamics simulations of melting of perfect crystalline hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-s-triazine” que utilizan la MD

⁵ACEVEDO, V. Predicción de envoltentes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales. Trabajo de grado. Ciudad Universitaria. México, D.F, 2010.

⁶Revista Fuentes. El reventón Energético. Vol. 9 N°1.

como mecanismo para investigar los cambios de fase que ocurre dentro de una celda cristalina⁷. Dentro de este estudio encontraron la necesidad de describir los movimientos de torsión moleculares para modelar con precisión la transición de fusión. O investigaciones como la de Anwar *et al*⁸, donde demuestra que la cristalización de una solución puede de hecho ser simulada usando el método de MD para un sistema de modelo de soluto/disolvente que consiste en especies atómicas caracterizadas por la función potencial de Lennard-Jones. El modelo ha sido aplicado para mirar a los efectos de la variación de la sobresaturación y de la inclusión de un inhibidor simple en el sistema.

Entre otras investigaciones se encuentra el análisis de los efectos de una estructura de asfalto con el fin de estimar los efectos de la energía libre de asociación y la repulsión estérica en el comportamiento de agregación de los asfaltos mediante MD⁹. Confirmando que las interacciones entre núcleos aromáticos de moléculas de asfaltos son la principal fuerza impulsora para la asociación, así como la energía de asociación aumenta sustancialmente con el número de anillos aromáticos y la longitud y el número de cadenas alifáticas no parecen tener un efecto notable en la dimerización de los asfaltos; sin embargo, sí tienen un profundo efecto en el tamaño de la agregación de asfaltos.

Investigaciones que utilizan el modelo de MD con respecto al comportamiento de la cristalización, cambios de fase, parafinas o incluso asfaltos pueden ser encontrados, como los mencionados anteriormente, sin embargo, ninguno que analice la influencia de los unos sobre los otros, por lo cual nace este proyecto de grado.

⁷The Journal of Chemical Physics 125, 084505 (2006); doi: 10.1063/1.2238860

⁸Journal of American Chemical Society. 1998 vol 120, p. 9600-9604.

⁹Journal of Physical Chemistry, 2013. vol 117, p. 5765-5776.

1.2 ASFALTENOS

Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O¹⁰; sin embargo, su estructura elemental es muy variada y depende del crudo del cual provienen. Según Joshi *et al*,¹¹ la definición de asfaltenos como compuestos que son solubles en aromáticos tales como el tolueno e insolubles en alcanos ligeros se refiere a asfaltenos de laboratorio. Los asfaltenos que se precipitan en el campo debido al proceso de despresurización, son llamados asfaltenos de campo y contienen diferentes constituyentes; aunque tanto los precipitados de laboratorio, como los de campo contienen combinaciones de asfaltenos y resinas.

1.2.1 INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LAS PARAFINAS

Investigaciones sobre la influencia de los asfaltenos en la precipitación de parafinas se han realizado predominantemente en fluidos y mezclas de hidrocarburos con resultados inconclusos y en muchos de los casos contradictorios. En la Tabla 1 se resumen dichos trabajos.

Tabla 1. Resumen de los trabajos de investigación con respecto a la influencia de los asfaltenos en la precipitación de parafinas.

AUTOR	ANÁLISIS	CONCLUSIONES
García y Carbognani, 2001	Asfáltenos de tres fuentes (yacimiento, crudo estable y crudo	El asfálteno floculado actúa como centro de nucleación e incrementan el punto de cristalización.

¹⁰ DÁVILA A. Floculación de Asfaltenos Parte III. Tesis de grado. Universidad de Los Andes. Bogotá, 1997.

¹¹ JOSHI, N.B., MULLINS, O.C., JAMALUDDIN, A. et al. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. Energy Fuels, 2001. Vol 15 (4) p.979-986.

	inestable) adicionado a parafina comercial.	
Venkatesan et al., 2003	Asfáltenos (<0.2% p/p) y parafina pura adicionada a un aceite sintético.	Disminución del punto de fluidez, del punto de gel y de deformación de gel.
Yang y kilpatrick, 2005	Se separaron parafinas y asfáltenos a partir de cinco aceites crudos y se hicieron análisis elementales, FTIR, NMR y otros análisis.	No hay evidencia de la interacción molecular entre asfáltenos y parafinas pero hay sinergia para coprecipitación.
Kriz y Andersen, 2005	Se usaron tres tipos de asfáltenos de diferentes orígenes para evaluar el efecto del tipo de asfálteno en la cristalización de la parafina.	A mayores concentraciones, los asfáltenos actúan como centros de nucleación y se obtiene un incremento significativo en el WAT. El papel de los asfáltenos en la cristalización de parafinas es confuso e incluye una gran cantidad de parámetros.
Mahmoud et al., 2005	Se mezclaron asfáltenos con n-alcanos puros.	La disolución parcial de n-alcanos interactúa con las cadenas laterales alifáticas de los asfáltenos causando nucleación de las parafinas y floculación de los asfáltenos.
Ganeeva et al., 2008	Muestras de aceite crudo y depósitos sólidos de tres pozos en Rusia fueron estudiadas mediante DSC.	Cuando la temperatura se lleva más allá del punto de cristalización de la parafina la aparición de la fase cristalina de los asfáltenos está asociada a la presencia de cadenas alifáticas en su estructura, las cuales interactúan con parafinas microcristalinas presentes en el aceite crudo y contribuyen a la precipitación.

Oh y Deo, 2009	Muestras de asfáltenos en tubería de producción mezcladas con parafinas, aceites minerales, keroseno y tolueno.	A pequeñas cantidades de asfáltenos (<0.1% p/p) el punto de fluidez cae; a grandes concentraciones, el esfuerzo de corte de las parafinas decrece.
Tinsley et al.,2009a	Asfáltenos separados de aceites crudos altamente parafínicos y dos parafinas comerciales.	El WAT, punto de gel y esfuerzo de corte (al cual el gel se destruye) decrecen con el incremento del contenido del tipo de asfáltenos alifáticos.
Zhao et al.,2012	Asfáltenos adicionados a una solución de dodecano con 5% p/p de macro-cristales parafínicos.	El incremento de la concentración de asfáltenos resultó en una disminución del esfuerzo de corte y la tensión superficial de la parafina durante la gelación.
Ganeeva et al.,2014	Asfáltenos tomados de un pozo en el campo Romashkino (Rusia), mezclados con parafinas (<15% p/p) y con aceites crudos parafínicos del mismo campo.	El grado de cristalinidad (entalpía de fusión/entalpía de parafina pura) decrece con la presencia de asfáltenos.
Lei et al.,2014	Se evaluó el efecto de asfáltenos agregados y dispersados, en las propiedades del aceite crudo.	El comportamiento es diferente en cada caso; mientras los asfáltenos dispersos conectaron los cristales de parafina e incrementaron el punto de gel, los asfáltenos agregados fueron centros de nucleación que aceleraron la precipitación de las parafinas, pero disminuyeron el punto de gel.

<p>Y. Lei et al., 2016¹²</p>	<p>Asfaltenos adicionado a crudo parafínico en diferentes concentraciones y posteriormente se agitaron las muestras a diferentes revoluciones por minuto.</p>	<p>La concentración de asfaltenos afecta el grado de dispersión del mismo en el crudo de manera que a mayor concentración la dispersión es mayor. Para concentraciones menores al 0.30 wt%, la presencia de asfaltenos inhibe la precipitación de parafinas.</p>
<p>E. Rogel et al., 2016¹³</p>	<p>Muestras de crudo fueron filtradas, se adicionaron asfaltenos al filtrado de las muestras, se filtraron nuevamente, y el filtrado se analizó por microscopía óptica.</p>	<p>En las muestras obtenidas por medio de filtración-centrifugación, se observó la presencia de los asfaltenos menos solubles, los cuales acompañan los depósitos de parafinas.</p>

Tomada y modificado de Ariza, E; Molina, D, Chaves, Arlex. (2014). Revisión de los estudios sobre interacción asfaltenos y parafinas e incidencia en su cristalización. Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol. 5 (5):39-53.

1.3 DINÁMICA MOLECULAR

En MD la elección del algoritmo es un compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional. Un punto de importancia central es la elección del potencial interatómico del sistema a simular. De la fidelidad con que este represente las interacciones reales entre las partículas dependerá la calidad de los resultados; de ahí la conclusión inmediata que mientras más detalles de la

¹² ROGEL, E. OVALLES, C. VIEN, J. MOIR, M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oils. Fuel, 2016 vol 178 p. 71-76.

¹³ LEI, Y. HAN, S. ZHANG, J. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. Fuel Processing Technology, 2016. vol 146, p. 20–28.

interacción posea el potencial, mejor será la simulación, sin embargo, mientras mayor sea la complejidad funcional del potencial, mayor también será el tiempo de computación requerido¹.

La información que genera una corrida de MD es la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. Y el obtenerlas, significa obtener la trayectoria de un punto Γ del espacio de fase en función del tiempo, esto es, $\Gamma(t)$ ¹.

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

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

Una parte central de todo programa de MD lo constituye el algoritmo de integración. Las ecuaciones de movimiento de Newton dadas por la Ec.(2) son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, no-lineales, de segundo orden.

$$\vec{F}_i(r_1, \dots, r_N) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_1}{dt^2} \quad (\text{Ec. 2})$$

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

Donde m_i y \vec{r}_1 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.

La fuerza que actúa sobre la partícula i viene dada por la expresión:

$$\vec{F} = \sum_{i>j} \vec{F}_{ij} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = \frac{\partial V_{ij}(\vec{r}_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (\text{Ec. 5})$$

La simulación de MD consiste en resolver el sistema de N ecuaciones diferenciales (Ec.2), teniendo en cuenta que la fuerza viene dada por las ecuaciones 4 y 5.

Dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial t_o , la tarea del algoritmo es entregar las posiciones y velocidades al tiempo $t_o + \Delta t$.

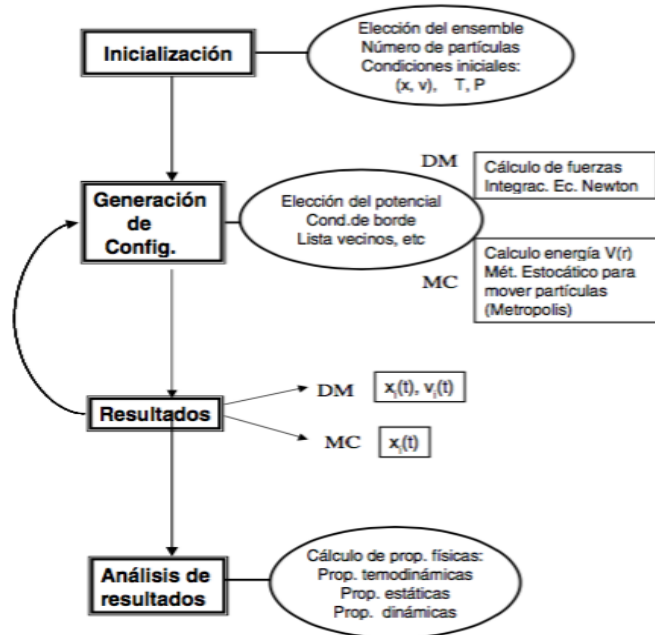
$$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \rightarrow \vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t) \text{ (Ec.6)}$$

Evidentemente la elección de Δt es muy importante. Si $\Delta t \rightarrow 0$ la resolución del sistema de ecuaciones será muy buena, pero también muy lenta. Si $\Delta t \rightarrow \infty$ ocurrirá lo contrario, es decir, será muy fácil de resolver, pero su precisión y exactitud serán muy bajas¹⁴.

En la Figura 1 se observa el esquema típico de una simulación computacional, donde se encuentran las principales consideraciones que se toman en cuenta al momento de configurar la simulación, para conocer los datos que necesario para llevarla a cabo y los datos que se obtendrán de la misma. Entre una de las consideraciones, los efectos ocasionados por los bordes de la caja se eliminan normalmente recurriendo a las condiciones de contorno periódicas. Las N partículas del sistema que se va a simular se colocan en una caja de volumen V y se rodean de infinitas réplicas generadas por translación. Si durante la simulación las partículas pasan a una caja vecina, sus réplicas entrarán por la cara opuesta conservándose constante el número de éstas.

¹⁴ FRAU J. Simulaciones de Dinámica Molecular. Universitat de les Illes Balears

Figura 1. Elementos centrales de un programa típico de simulación computacional



Fuente: Gutiérrez, G. (2001) Elementos de simulación computacional. Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo. Universidad de Santiago de Chile. Santiago, Chile.

Las ventajas de estas simulaciones son el uso de un solo parámetro de entrada en el modelo, ya sea describiendo la interacción interatómica o intermolecular del proceso. Otra de sus ventajas es el no hacer suposiciones acerca del proceso a investigar, ya que puede conducir a nuevos descubrimientos físicos. Sin embargo, la técnica de MD tiene sus limitaciones como lo es la descripción clásica Newtoniana que hace de las interacciones interatómicas y del movimiento atómico, donde los electrones no están presentes de forma explícita, sino que se

introducen a través de la superficie de energía potencial que es una función de las posiciones atómicas (Aproximación de Born-Oppenheimer)¹⁵.

A pesar de ello, existen otras limitaciones con respecto al software DL Poly, por ejemplo, si el sistema molecular se encuentra a temperatura ambiente, los efectos cuánticos no serán significativos si no se rompen los enlaces covalentes³. Por otro lado, la duración de una simulación MD puede extenderse desde unos picosegundos hasta decenas de nanosegundos, dependiendo del tamaño del sistema¹⁶. No obstante, la elección del modelo de interacción o el campo de fuerza que se utilizará, determinará la precisión de los resultados a obtener de la simulación. Así, aunque la simulación resulte una técnica muy poderosa e útil en estos días para estudiar las propiedades de sistemas moleculares, es necesario recordar que está limitada por una serie de supuestos y aproximaciones.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR DE ALCANOS

Se seleccionaron tres potenciales de interacción para describir el movimiento de las moléculas de alcanos puros. Los dos primeros se encargan de regular las interacciones intramoleculares, y el último rige las interacciones intermoleculares. Se seleccionó el modelo OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) ya que en investigaciones previas se han obtenido resultados satisfactorios describiendo el comportamiento de alcanos.^{16, 17, 18}

¹⁵ ZHIGILEI, L. Introduction to Atomistic Simulations. University of Virginia, MSE 4270/6270.

¹⁶SMITH, W. FORESTER, T. TODOROV, I. LESLIE, M.. The DL POLY-2 User Manual. CCLRC Daresbury Laboratory, 2006. Cheshire, UK. Version 2(17).

¹⁷WICK 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.

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,

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde θ_0 es el ángulo de equilibrio y K es la constante de fuerza¹⁹.

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 con la siguiente ecuación 8

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

Donde $a_0, a_2, a_3, y a_3$ son las constantes de fuerza, y ϕ representa el ángulo dihedral¹⁹.

Finalmente, el modelo Lennard-Jones 12-6 (Ec.9) representa las interacciones de Van Der Waals, mediante la ecuación,

$$U(r_{ij}) = 4 \epsilon * \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{Ec. 9})$$

¹⁸SHIRLEY 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

¹⁹POTOFF, J. KAMATH, G. Mie Potentials for Phase Equilibria: Application to Alkenes. *J. Chem. Eng. Data*, 2014. vol 59, p. 3144-3150

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 ¹⁹.

2.2 POTENCIALES DE INTERACCIÓN MOLECULAR DE 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-2 y de Edo *et al* (2009)²⁰.

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

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_0))^2; \text{ (Ec. 10)}$$

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

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 + \cos(m * \phi_{jik} - \delta)) \text{ (Ec. 11);}$$

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*)

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 - \cos(\phi_{jik})); \text{ (Ec. 12)}$$

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

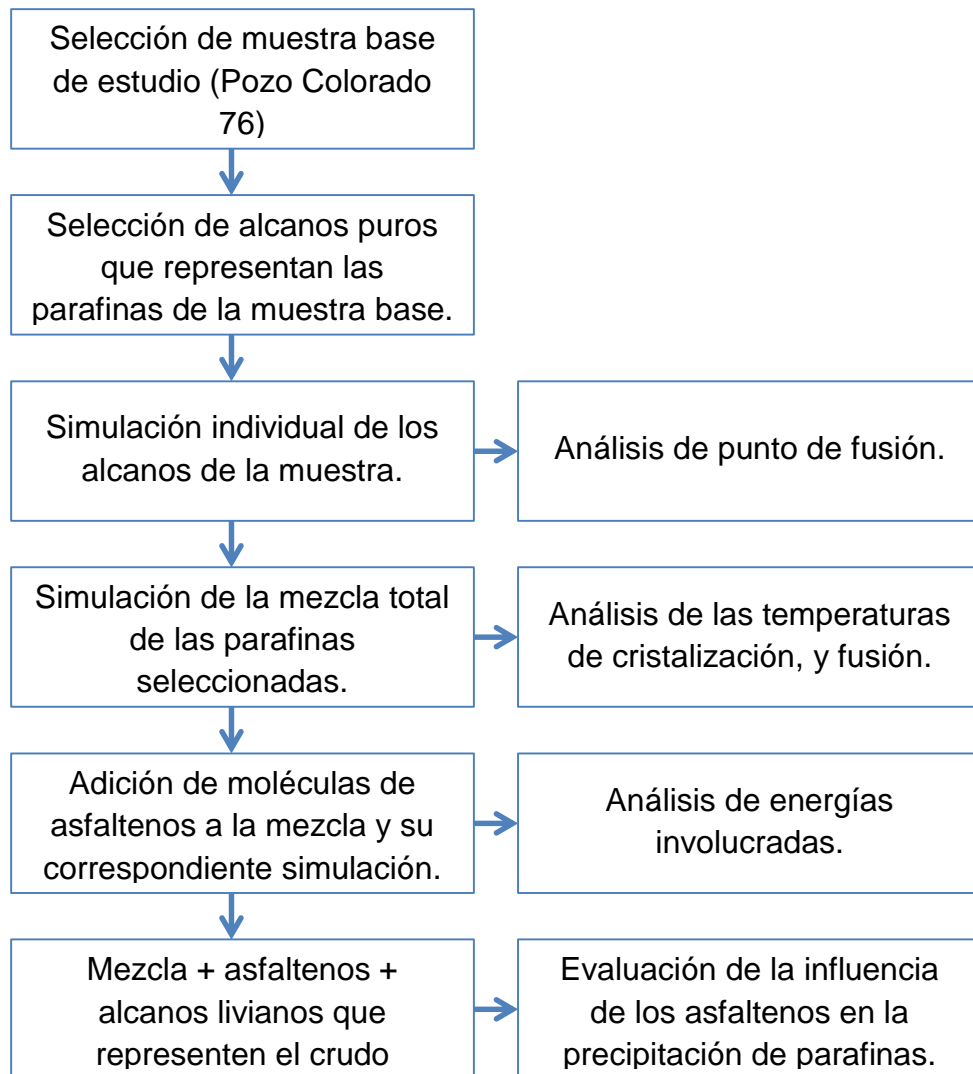
²⁰ BOEK, E. YAKOVLEV, D. HEADEN, F. Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation. *Energy & Fuels*, 2009. vol 23, p. 1209–1219

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.

2.3 DISEÑO MOLECULAR

La metodología experimental desarrollada en el proyecto se esquematiza en el siguiente diagrama de bloques.

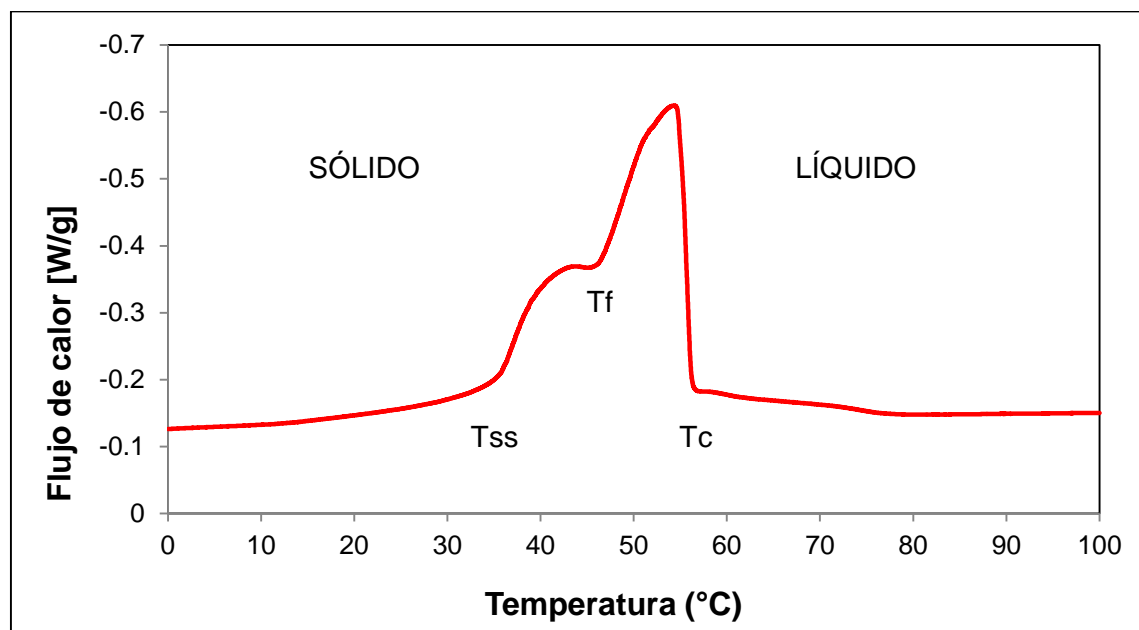
Figura 2. Metodología experimental desarrollada en el proyecto



Para la selección de la muestra base de estudio se utilizó el termograma de la parafina del crudo 76 de Campo Colorado, determinado mediante prueba DSC en los laboratorios de la UIS Guatiguará (Figura 3) del cual se toman las temperaturas de fusión (T_f)²¹, cristalización (T_c) y transición sólido-sólido (T_{ss}) para aplicar en el modelo Broadhurst²² y así obtener las moléculas que representan el crudo (Anexo A).

Una vez aplicado el modelo, las moléculas seleccionadas fueron: Decano ($C_{10}H_{22}$), Nonadecano ($C_{19}H_{40}$), Tricosano ($C_{23}H_{48}$), Hexacosano ($C_{26}H_{54}$), y Nonacosano ($C_{29}H_{60}$).

Figura 3. Termograma de la parafina del crudo 76 de Campo Colorado



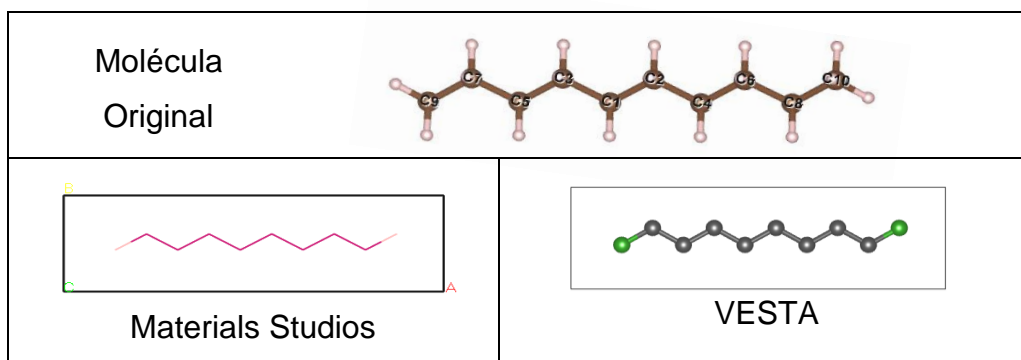
²¹ALCAZAR-VARA, L. BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements, Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, Dr. Amal Ali Elkordy (Ed.), InTech, 2013. DOI: 10.5772/54575.

²² BRIARD, A. BOUROUKBA, M. Models for Estimation of Pure n-Alkanes Thermodynamic Properties as a Function of Carbon Chain Length. J. Chem. Eng. Data, 2003. vol 48, p. 1508-1516.

Se procedió a obtener las moléculas a través de la página web ChemSpider²³ y teniendo en cuenta el tipo de átomos que conforman cada una de las moléculas, la distancia de separación entre los átomos y los ángulos del enlace, se manipula y corrige por medio del programa Materials Studios.

Posteriormente, se calculó la densidad de cada alcano puro (Anexo C) a las condiciones de temperatura requerida con el objetivo de obtener las dimensiones necesarias de la caja. Se exportó la molécula en formato .CIF y se procedió a abrir en el software VESTA con la finalidad de reducir el número de especificaciones necesarias en la construcción del archivo FIELD por medio de la agrupación de átomos a pseudo-átomos, como se puede observar en la Figura 4. Realizado estos pasos, se exportó en el formato DL_Poly.CONFIG con el objetivo de generar el archivo CONFIG.

Figura 4. Ejemplo de molécula original descargada de la página ChemSpider y su visualización desde el programa VESTA y Materials Studio.



Al realizar la mezcla, se siguió el mismo procedimiento de calcular la densidad de la caja (Anexo D) a las condiciones de temperatura requeridas. Sin embargo, se tuvo en cuenta el porcentaje molar de cada alcano para obtener la cantidad de

²³ Royal Society of Chemistry 2015. www.chemspider.com

moléculas totales necesarias para realizar la simulación (Tabla 2), los cuales se tomaron de la tesis de maestría de la ingeniera Diana Poveda.²⁴

Luego de esto, se realizaron simulaciones usando diferentes arreglos de las moléculas (Figura 5) para determinar el de menor energía del sistema, el cual correspondió al arreglo A.

Tabla 2 Cromatografía de la parafina de Campo Colorado

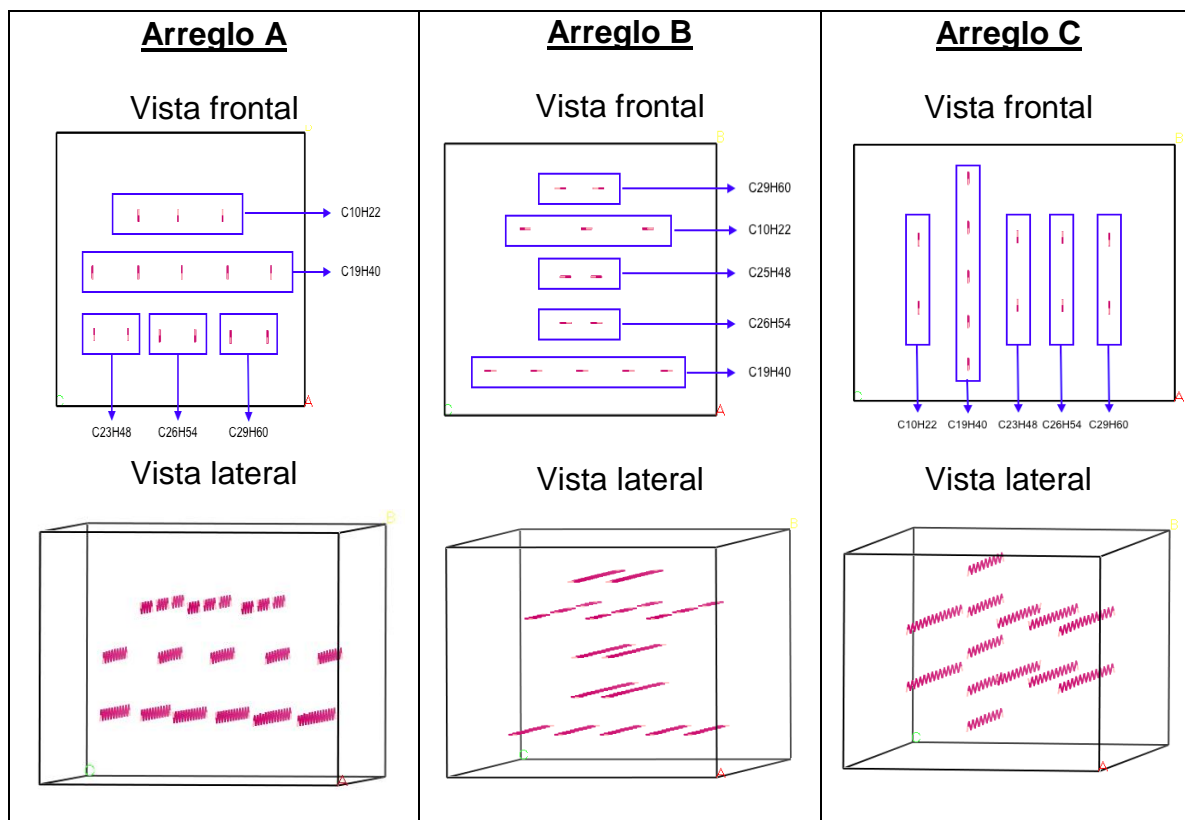
Número de Carbono	Molécula	Contenido total de Alcanos [88.2%]	Contenido total de Alcanos [100%]	
C10-C15	C ₁₀ H ₂₂	6.9	25.7	
C16-C20	C ₁₉ H ₄₀	7.4	27.7	
C21-C28	C ₂₃ H ₄₈ C ₂₆ H ₅₄	7.7	14.4	14.4
C29-C36	C ₂₉ H ₆₀	4.8	17.8	

A partir de información de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis elemental y pesos molecular suministrada por el MSc. Emiliano Ariza León²⁵ como parte de su investigación, la cual no ha sido publicada, se estructuró la molécula hipotética de asfaltenos en el software *ChemSketch* (Figura 6). Se utilizó como modelo la configuración presentada en el ejemplo 20 de DL POLY-2¹⁶, el cual estructura los anillos aromáticos del dibenceno enlazado como moléculas rígidas; y la investigación del autor Edo *et al* (2009)²⁰ que sirvió como fuente para establecer los potenciales a usar en el archivo FIELD.

²⁴ 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.

²⁵ Pruebas De Laboratorio, Emiliano Ariza León, Profesor planta de la Escuela de Ingeniería de Petróleos UIS, Bucaramanga, marzo 29 de 2016.

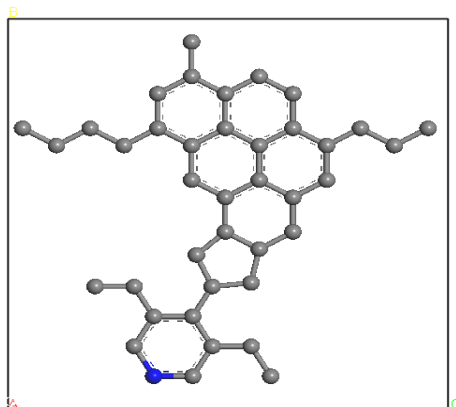
Figura 5. Evaluación del arreglo de menor energía de la mezcla total de los alcanos



Para el diseño de la molécula hipotética de asfaltenos se estructuró a través del programa ChemSketch, luego se exportó a Materials Studio y en el módulo Forcite GeomOpt se optimizó la estructura y se llevó a su mínima energía (Anexo E). Posterior a esto, se calcularon las medidas de la caja usando la metodología aplicada para mezclas de alcanos puros, utilizando la densidad del asfaltenos de 1.18 [g/cm³] tomada de E. Rogel y L. Carboognani²⁶, y teniendo en cuenta la relación H/C. El resultado final (Figura 6) se exporta a VESTA para obtener el archivo CONFIG.

²⁶ ROGEL, E. CARBOGNANI, L. Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. Energy & Fuels, 2003. vol 17, p. 378-386.

Figura 6. Molécula hipotética de asfaltenos del pozo colorado 76



El archivo FIELD del asfaltenos se determinó dividiendo la estructura de la molécula hipotética en tres secciones. La primera sección son las cadenas alifáticas que se comportaran de igual manera a las sustancias puras usadas en la etapa anterior, por lo que en ésta se usaron los mismos potenciales. La segunda sección es la estructura compuesta por ciclo alcanos y bencenos que, debido a su estructura cerrada y la firmeza de su geometría, se trabaja como una estructura rígida. Y la tercera sección, que está compuesta por la unión entre las cadenas alifáticas y la estructura rígida; las cadenas alifáticas se mueven sin que se pierda la estructura de la molécula, por lo que se usaron nuevos potenciales que permiten regular estas interacciones.

Las interacciones de Van Der Waals usadas en la construcción del archivo FIELD se describieron por el medio del modelo de Lennard Jones; y los valores de las constantes σ y ϵ para el átomo del Nitrógeno se obtuvieron de la literatura¹⁷; mientras que las constantes de interacción entre los diferentes pseudoátomos presentes del asfaltenos, se determinaron por medio de la regla de mezcla de Lorentz-Berthelot²⁷.

²⁷ LORENTZ, H. "Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase" AdPp-.

2.2 SIMULACIÓN

El software utilizado fue DL POLY-2, el cual tiene licencia gratuita para las instituciones académicas que persiguen la investigación científica de carácter no comercial. 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.¹⁶

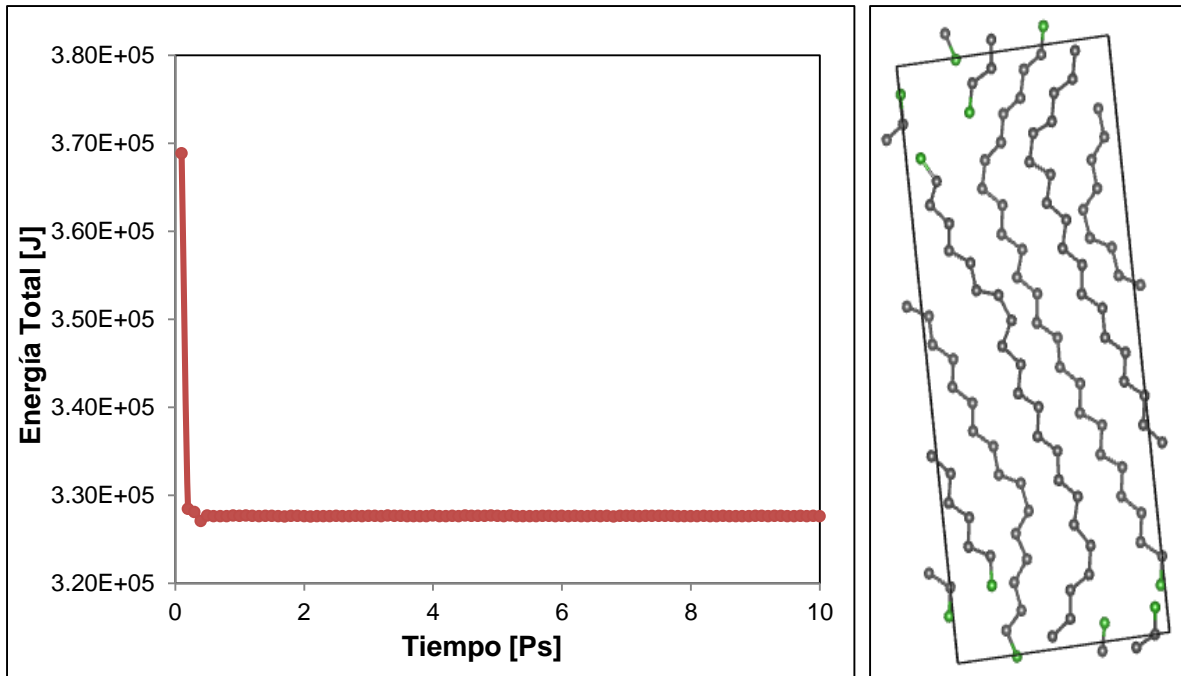
Los datos de entrada se agrupan en tres archivos necesarios para realizar la simulación: CONTROL, CONFIG y FIELD. El archivo CONTROL contiene la información general que el sistema requiere para realizar la simulación, duración, temperatura, ensamble, y cutoff, entre otros. El archivo CONFIG contiene las dimensiones de la caja, la clave para las condiciones de contorno periódicas, el número de átomos totales contenido en la caja y sus coordenadas. Mientras que el archivo FIELD, contiene la información de los campos de fuerza que están presentes en la molécula. Estos campos de fuerza son definidos por el usuario y se escogen dependiendo del objetivo de la simulación.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 ALCANOS PUROS

El comportamiento de la energía total en función del tiempo a 353 K para la molécula $C_{26}H_{54}$ se presenta en la Figura 7. Una vez el equilibrio ha sido alcanzado, los alcanos puros simulados se relajan y se procede a realizar un barrido de temperatura en el rango de 500 K a 200 K.

Figura 7. Resultado de la molécula $C_{26}H_{54}$ relajada al final de la simulación



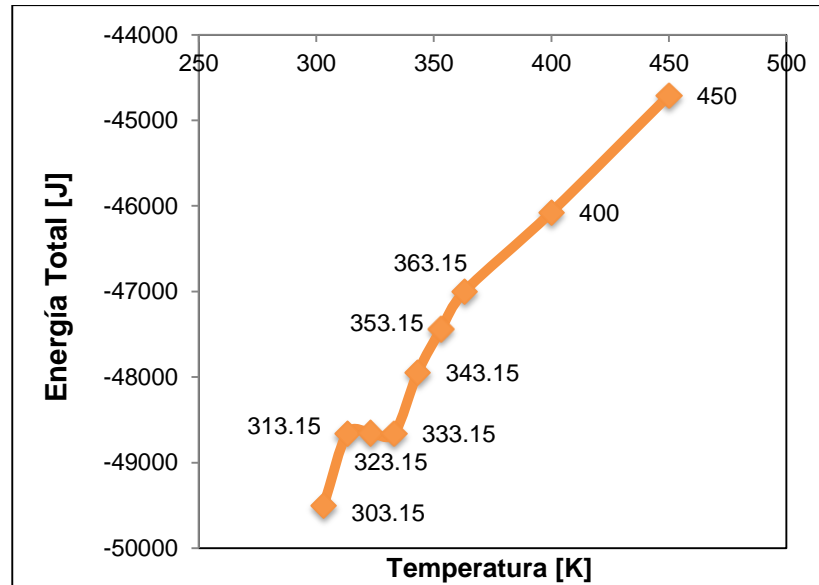
En la Figura 8 se observa el perfil de barrido de temperatura de la molécula $C_{29}H_{60}$ con el objetivo de analizar donde se presenta el cambio de estado.

Para el caso de la molécula $C_{29}H_{60}$ se observa que en el rango de 303.15 K a 313.15 K, la molécula se encuentra en estado sólido ya que la energía cinético-molecular media es bastante baja. Hacia la derecha, en 313.15 K el calor añadido aumenta la energía potencial separando las moléculas de su posición en los patrones de baja energía potencial, mientras que la energía cinética permanece invariable mientras se va añadiendo calor en el rango de 313.15 – 333.15 K lo cual nos permite concluir que entre ese rango se encuentra el punto de fusión de la molécula $C_{29}H_{60}$. A partir de 333.15 K el compuesto puro está completamente fundido, confirmando ese punto como la temperatura de fusión para esta molécula cuyo valor es cercano al rango de temperatura de fusión reportado en la literatura²³ (336-339 K). Una nueva adición de calor aumenta nuevamente la

energía cinética de las moléculas a lo largo de 343.15 a 450 K, donde estaría en fase líquida.

En el Anexo K se detalla el perfil de barrido de temperatura de cada molécula.

Figura 8. Análisis de Energía Total vs. Temperatura de la molécula C₂₉H₆₀



Siguiendo la misma metodología utilizada en el C₂₉H₆₀ para los demás alcanos puros se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultado de las temperaturas de fusión de los alcanos puros determinados por MD vs. Literatura.

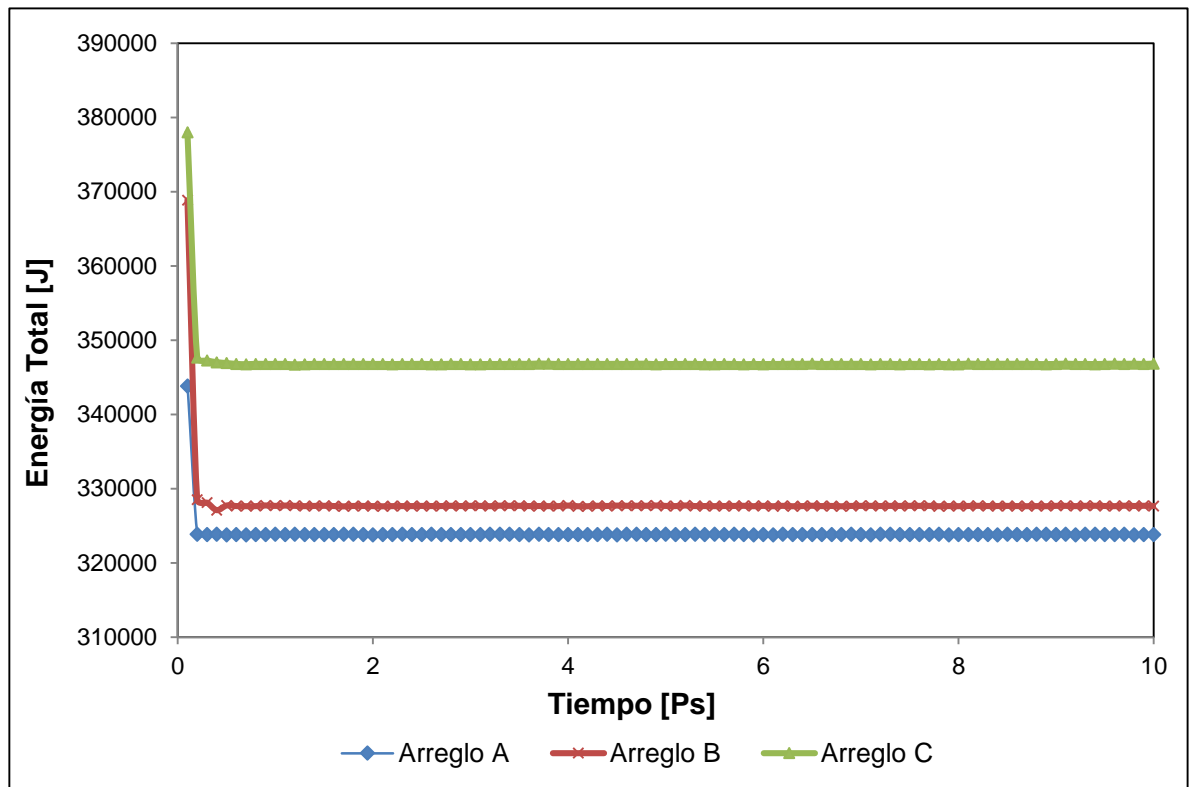
Moléculas	T. Fusión S/MD	T. Fusión S/literatura
C ₁₀ H ₂₂	239.15 K	243 K
C ₁₉ H ₄₀	298.15 K	305-307 K
C ₂₃ H ₄₈	328.15 K	321-323 K
C ₂₆ H ₅₄	336.15 K	329-331 K
C ₂₉ H ₆₀	333.15 K	336-339 K

3.2 MEZCLA DE ALCANOS PUROS

Como se observó previamente en la Figura 5, se analizaron las energías totales de cada uno de los sistemas propuestos. Para esto, se tomó el promedio de la energía luego de alcanzado el equilibrio (alrededor de los 0.3 [Ps]), y se seleccionó la menor de ellas.

En la Figura 9, se muestran las energías de los tres arreglos. Por medio del procedimiento mencionado, se pudo concluir que el arreglo de menor energía es el A, donde se encuentran organizados en láminas horizontales según el número de carbonos que componen la mezcla, y las moléculas se encuentren paralelas unas con las otras.

Figura 9. Evaluación de la energía total en diferentes arreglos moleculares.



En la Figura 10 se puede observar los resultados de la simulación completa de los 5 tipos de moléculas escogidas por el modelo Broadhurst. Se observa un comportamiento similar al obtenido por medio de la técnica DSC, lo cual confirma que la simulación representa la cristalización de la parafina del crudo del Col-76. La figura no es exactamente igual puesto que el termograma de la técnica DSC determina todas las moléculas de carbonos que componen dicha muestra, mientras que para el caso trabajado sólo se usaron 5 tipos de moléculas, que representan las temperaturas características de la cristalización.

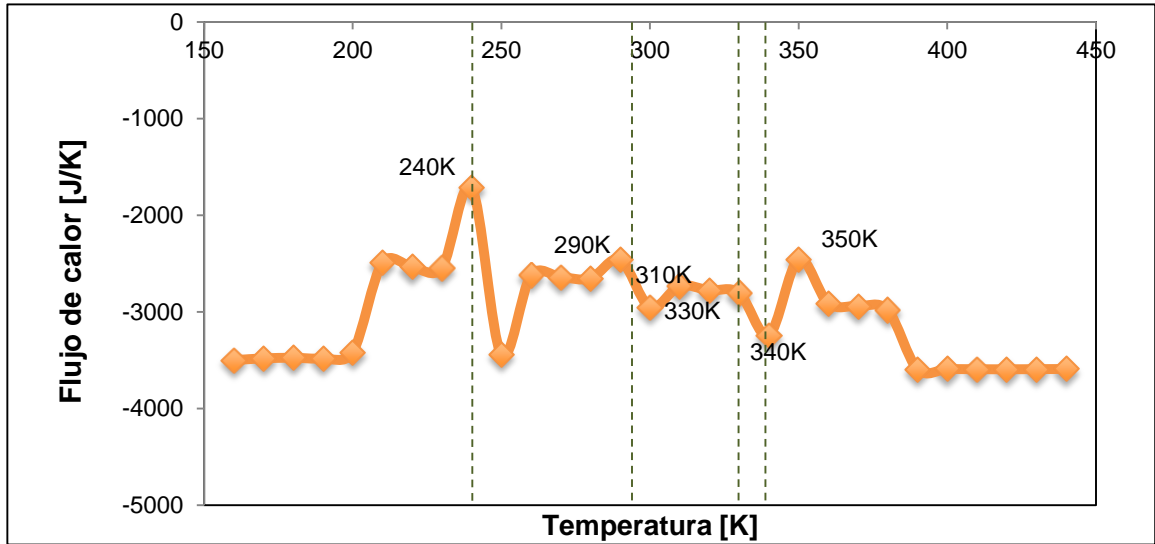
Se observa que las temperaturas donde están los picos del flujo de calor son similares a las temperaturas de fusión de los alcanos puros utilizados para la simulación, esto se muestra en la Figura 10 por medio de las líneas a trazos.

Se puede concluir que el cambio de fase de la mezcla ocurre entre 310 K y 360 K. A una temperatura entre 360 K y 350 K inicia la cristalización de parafina y pasa a la fase sólida (punto de fusión) aproximadamente a una temperatura 310 K. A temperaturas inferiores los cambios se deben probablemente a la transición sólido-sólido.²⁸

Se usó el flujo de calor para evidenciar mejor los cambios de entalpía que suceden en el sistema, ya que no son perceptibles utilizando la metodología aplicada con las sustancias puras. Estos cambios de energía representan el calor latente que se liberó para que sucediera el cambio de fase.

²⁸ DIRAND, M. BOUROUKBA, M. CHEVALLIER, V. PETITJEAN, D. Normal Alkanes, Multialkane Synthetic Model Mixtures, and Real Petroleum Waxes: Crystallographic Structures, Thermodynamic Properties, and Crystallization. J. Chem. Eng. Data, 2002. vol 47, p. 115-143.

Figura 10. Flujo de calor de la mezcla de alcanos representativos del Col-76



3.3 MEZCLA DE ALCANOS EN PRESENCIA DE ASFALTENOS

Para el arreglo de parafinas en presencia de asfaltenos se realizó un estudio de diferentes tipos de arreglos moleculares (Anexo E) con el objetivo de determinar el de menor energía; como se muestra en la Figura 11, donde se evidencia el análisis comparativo asegurando el arreglo D (Figura 12) como el indicado.

Figura 11. Evaluación de la entalpía en diferentes arreglos moleculares

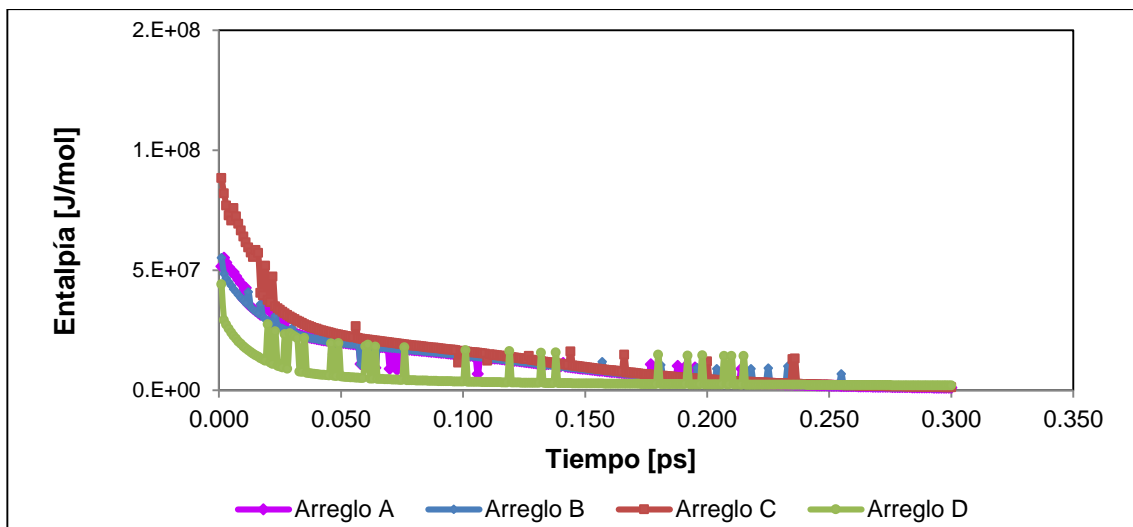
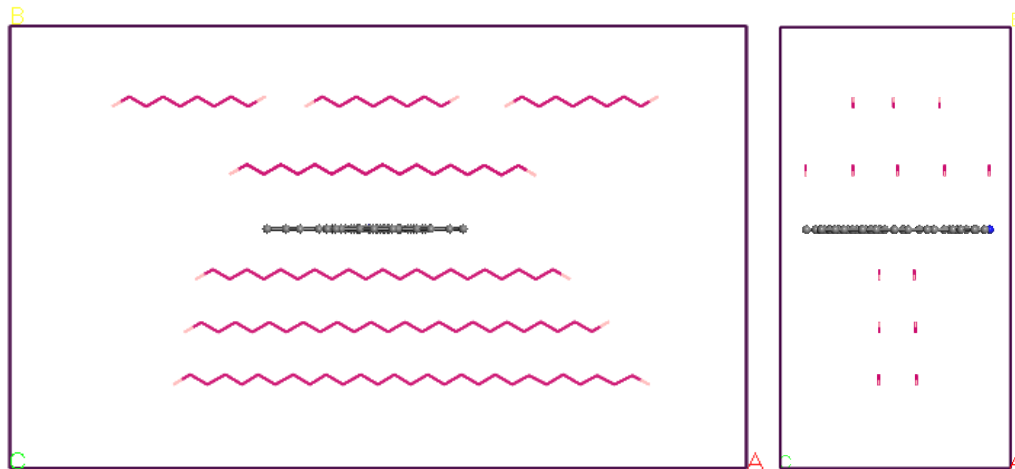


Figura 12. Arreglo final de la mezcla de alcanos en presencia de asfaltenos



Para el análisis de la influencia de los asfaltenos sobre las parafinas, se utilizaron las mismas temperaturas con las que se simuló la mezcla de alcanos, por lo cual se puede observar en la Figura 13 que los asfaltenos actúan como promotor a la precipitación de las parafinas, ya que la temperatura de cristalización para este caso aparece entre 360 K y 370 K, aproximadamente 10 K más arriba que en la mezcla de alcanos. Y el punto de fusión se presenta cerca 320 K.

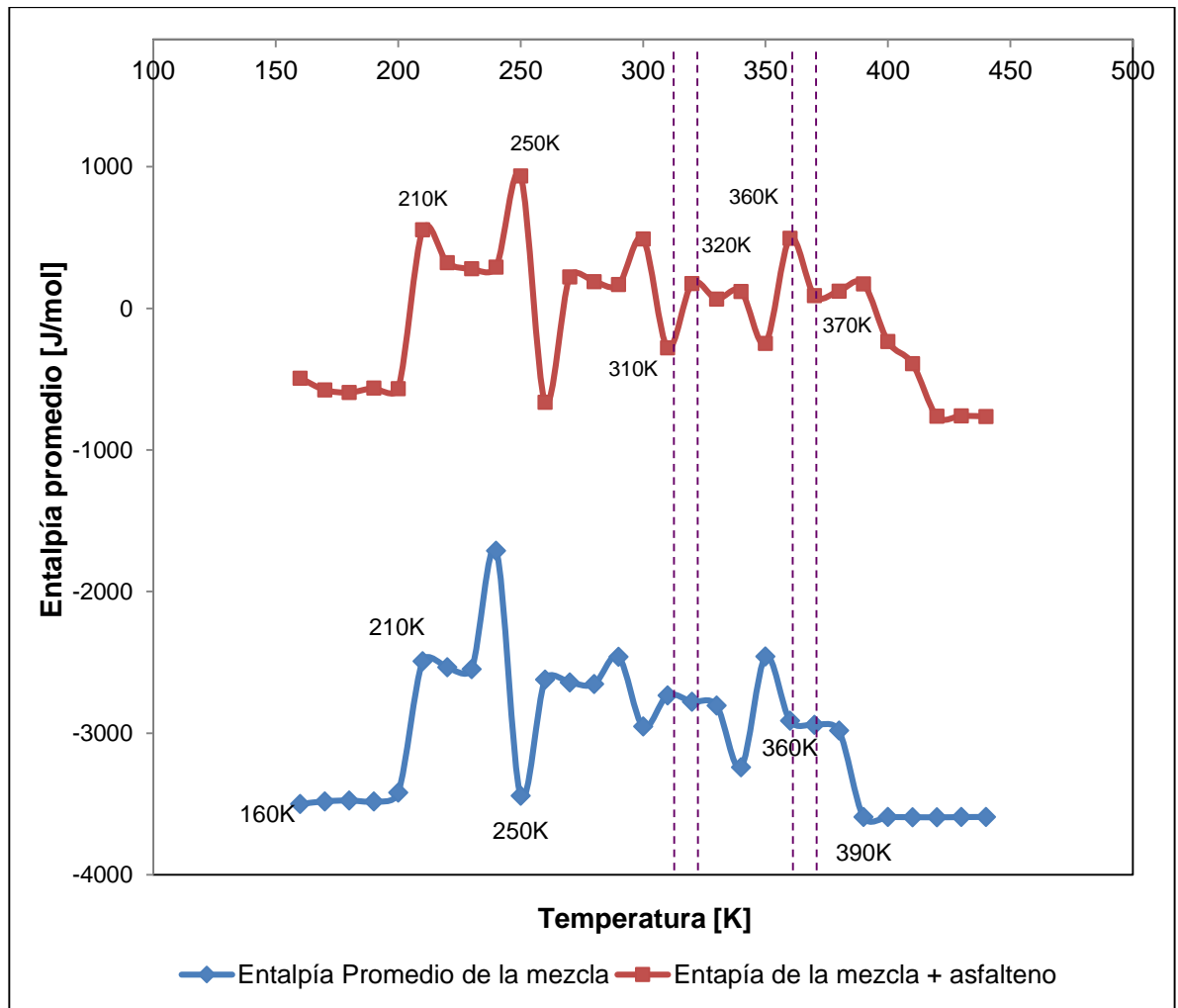
Adicionalmente se hizo necesario el cálculo del área bajo la curva, ya que en un termograma ésta es proporcional a la energía que se libera durante la cristalización.²⁹

Los cálculos del área bajo la curva (Anexo L) tanto para la mezcla de alcanos (151,470 J/mol) como para la mezcla de éstos en presencia de asfaltenos

²⁹ ALCAZAR-VARA, L. BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements. Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry.

(151,233 J/mol) presentaron valores similares, lo cual indica que los asfaltenos no afectan la estructura interna de los cristales durante el enfriamiento.

Figura 13. Análisis de la Entalpía de la mezcla vs. Entalpía de la mezcla en presencia de asfaltenos



4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La menor energía de un sistema de moléculas de alcanos se presenta cuando estos se encuentran organizados en láminas horizontales según el número de carbonos que componen la mezcla, y que las moléculas se encuentren paralelas unas con otras.
- Mediante Dinámica Molecular fue posible representar el comportamiento termodinámico de las parafinas, como lo es la temperatura de inicio de la cristalización de éstas y la energía liberada durante el enfriamiento.
- Los asfaltenos agregados a la mezcla de moléculas de parafina donde se alcanzó la menor energía, promueven el inicio de la cristalización a una temperatura mayor que la temperatura de cristalización de los alcanos puros, pero la energía de cristalización no se vio afectada.
- Se recomienda a los futuros trabajos, que una vez escogido el arreglo de menor energía inicial y se proceda a realizar el barrido de temperatura, se trabaje con el archivo REVCON que va generando cada simulación.
- Se recomienda realizar simulaciones de mezcla de alcanos teniendo en cuenta mayor cantidad de alcanos intermedios entre la temperatura de cristalización y fusión. Además, utilizar asfaltenos con otra configuración estructural.

REFERENCIAS

ABRAHAM, F., BRODBECK, D., RUDGE, W., y Xu, X. (). A molecular dynamics investigation of rapid fracture mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1997. Vol 45(9), p 1595–1605.

ACEVEDO, V. Predicción de envoltantes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales. Trabajo de grado. Ciudad Universitaria. México, D.F, 2010

ALCAZAR-VARA, L. BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements, *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*, Dr. Amal Ali Elkordy (Ed.), InTech, 2013. DOI: 10.5772/54575.

ARIZA, E. Pruebas De Laboratorio, , Profesor planta de la Escuela de Ingeniería de Petróleos UIS, Bucaramanga, marzo 29 de 2016.

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

BRIARD, A. BOUROUKBA, M. Models for Estimation of Pure n-Alkanes Thermodynamic Properties as a Function of Carbon Chain Length. *J. Chem. Eng. Data*, 2003. vol 48, p. 1508-1516.

CALERO, S. Propiedades dinámicas y termodinámicas de líquidos compuestos por moléculas lineales y complejas a partir de métodos mecanoestadísticos. Trabajo de grado (Doctorado en Ciencias Químicas). Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España, 2000.

DÁVILA A. Floculación de Asfaltenos Parte III. Tesis de grado. Universidad de Los Andes. Bogotá, 1997.

DIRAND, M. BOUROUKBA, M. CHEVALLIER, V. PETITJEAN, D. Normal Alkanes, Multialkane Synthetic Model Mixtures, and Real Petroleum Waxes: Crystallographic Structures, Thermodynamic Properties, and Crystallization. J. Chem. Eng. Data, 2002. vol 47, p. 115-143.

FRAU J. Simulaciones de Dinámica Molecular. Universitat de les Illes Balears

GUTIÉRREZ, G. Elementos de Simulación Computacional: Dinámica Molecular y Método de Monte Carlo. Departamento de Física, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile, 2001.

JOSHI, N.B., MULLINS, O.C., JAMALUDDIN, A. et al. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. Energy Fuels, 2001. Vol 15 (4) p.979-986.

Journal of American Chemical Society. 1998 vol 120, p. 9600-9604.

Journal of Physical Chemistry, 2013. vol 117, p. 5765–5776.

Journal of Chemical Physics 125, 084505 (2006); doi: 10.1063/1.2238860

KASPLUS, M., MCCAMMON, A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nature Structural Biology*, 2002. p 646 – 652..

LEI, Y. HAN, S. ZHANG, J. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. *Fuel Processing Technology*, 2016. vol 146, p. 20–28.

LORENTZ, H. "Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase" *AdPp-*.

POTOFF, J. KAMATH, G. Mie Potentials for Phase Equilibria: Application to Alkenes. *J. Chem. Eng. Data*, 2014. vol 59, p. 3144–3150

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.

Revista Fuentes. El reventón Energético. Vol. 9 N°1.

ROGEL, E. CARBOGNANI, L. Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, 2003. vol 17, p. 378-386.

ROGEL, E. OVALLES, C. VIEN, J. MOIR, M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oils. *Fuel*, 2016 vol 178 p. 71-76.

Royal Society of Chemistry 2015. www.chemspider.com

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

SMITH, W. FORESTER, T. TODOROV, I. LESLIE, M.. The DL POLY-2 User Manual. CCLRC Daresbury Laboratory, 2006. Cheshire, UK. Version 2(17).

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.

ZHIGILEI. L. Introduction to Atomistic Simulations. University of Virginia, MSE 4270/6270.

ANEXOS

Anexo A. Modelo Broadhurst

Broadhurst's model





$$T_{\text{fus}}/K = T_0 \frac{n_c + a}{n_c + b}$$

	CTES	T° fusión [°C]	T° fusión [K]	No. Carbonos	Hidrogénos
a	-0.725	-30	243.15	10	22
b	5.754	30	303.15	19	40
To	410	45	318.15	23	48
		53	326.15	26	54
		60	333.15	29	60

Rango de To: (407.15 - 411.65) K

To prom: 409.4

Anexo B. Nomenclatura para los pseudo-átomos de las cadenas de alcanos

Átomos en la molécula	Nombre de Pseudo-átomos	Convención Materials Studio	Convención VESTA
CH ₃	B		
CH ₂	Lr		

Anexo C. Metodología de cálculo de la densidad de cada alcano a las condiciones de temperatura que se requiera

Thermophysical Properties - Carl L. Yaws

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

Molécula	Nombre	A	B	C	n	T Emb [K]	T° Prueba [°C]	T° prueba [K]	Densidad prueba [Kg/m3]
C10H22	Decane	0.2359	0.2566	618.45	0.2857	243.49	80	353.15	686.41
C19H40	Nonadecane	0.2446	0.26265	773.76	0.28571	298.15	80	353.15	752.10
C23H48	Tricosane	0.2329	0.24968	830.21	0.28571	531.22	80	353.15	761.31
C26H54	Hexacosane	0.2273	0.24326	868.21	0.28571	553.16	80	353.15	768.15
C29H60	Nonacosane	0.2327	0.24835	903.26	0.2871	572.73	80	353.15	778.86
C44H90	Tetratetracontane	0.2499	0.23854	1048.29	0.28571	649.77	80	353.15	893.87

MEDIDAS DE LA CAJA

Molécula	No. Moléculas	Densidad a T prueba	No. Avogrado [moléculas/mol]	No. moles	PM [Kg/Kmol]	Masa [Kg]	Volumen [Å ^3]	Longitud [Å]	Alto [Å]	Área [Å ^2]	MEDIDAS DE LA CAJA		
											Largo	Alto	Ancho
											a	b	c
C10H22	1	686.41	6.022E+23	1.66058E-24	142.29	2.36284E-25	344.23	10.394	1.3	33.12	14	4	6.1
C19H40	1	752.10	6.022E+23	1.66058E-24	268.521	4.459E-25	592.87	20.745	1.317	28.58	23	4	6.4
C23H48	1	761.31	6.022E+23	1.66058E-24	324.627	5.39068E-25	708.08	25.398	1.342	27.88	29	4	6.1
C26H54	1	768.15	6.022E+23	1.66058E-24	366.707	6.08946E-25	792.75	28.832	1.330	27.50	31	4	6.4
C29H60	1	778.86	6.022E+23	1.66058E-24	408.787	6.78823E-25	871.56	32.261	1.338	27.02	35	4	6.2
C44H90	1	893.87	6.022E+23	1.66058E-24	619.185	1.0282E-24	1150.29	37.242	1	30.89	39	4	7.4

Anexo D. Metodología de cálculo de la densidad de la mezcla a las condiciones de temperatura que se requiera

Molécula	Porcentaje molar	Densidad [Kg/m3]	Gravedad específica	Gravedad específica por porcentaje molar	No. de moles	PM [Kg/Kmol]	Masa de cada componente de la mezcla	No. Avogrado [molécula/mol]	No. Moléculas
C10H22	0.257	686.53	0.687	0.176	8.79E-25	142.3	1.251E-25	6.022E+23	9
C19H40	0.277	752.19	0.752	0.208	9.48E-25	268.5	2.545E-25	6.022E+23	5
C23H48	0.144	761.39	0.761	0.110	4.93E-25	324.6	1.600E-25	6.022E+23	2
C26H54	0.144	768.23	0.768	0.111	4.93E-25	366.7	1.807E-25	6.022E+23	2
C29H60	0.179	778.93	0.779	0.139	6.13E-25	408.8	2.504E-25	6.022E+23	2

Propiedades de la mezcla	
Numero total de moles	3.42E-24
Temperatura	353
Gravedad específica	0.74448757
Densidad	744.4875702
Masa	9.7076E-25
Volumen	1303.93

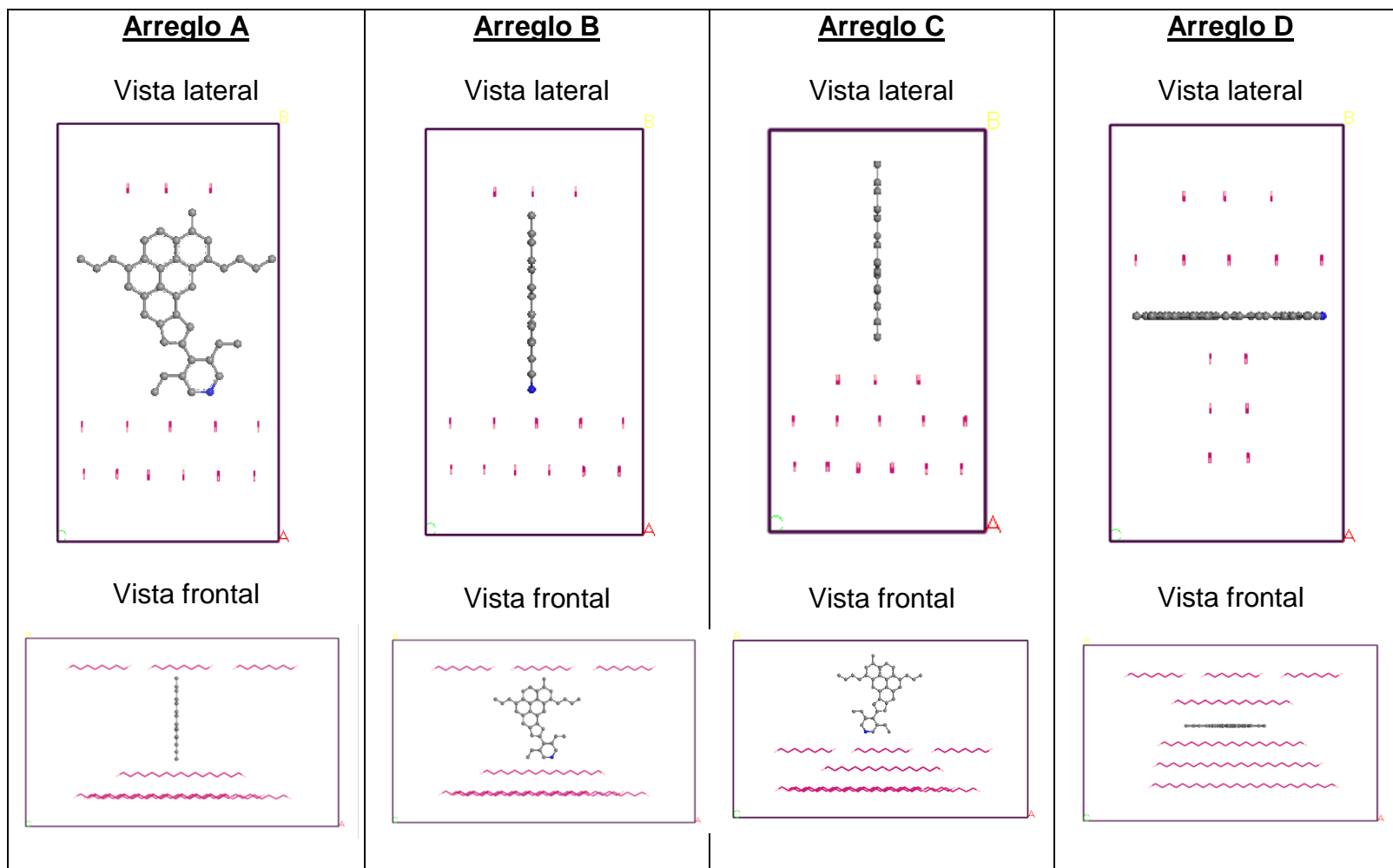
Largo	Alto	Ancho
A	B	C
40	6	5.4

MEDIDAS DE LA CAJA

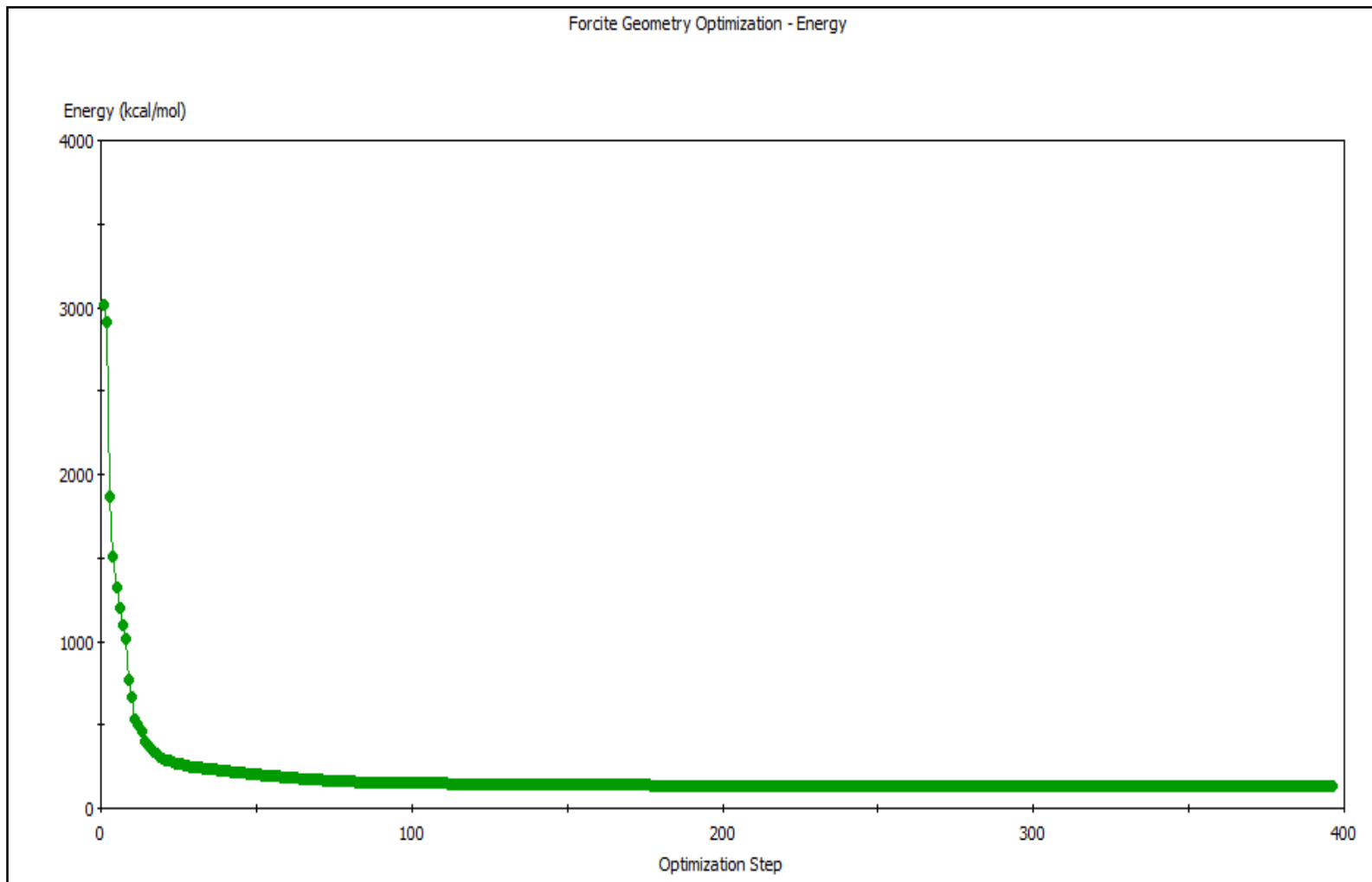


Cantidad de moléculas necesarias de cada alcano puro para la mezcla.

Anexo E. Evaluación del arreglo de menor energía de la mezcla de alcanos en presencia de asfaltenos



Anexo F. Optimización de la geometría de la molécula de asfaltenos



Anexo G. Archivo CONTROL de la mezcla

```
MEZCLA
temperature          300 K
ensemble nyt ber 0.4

integrator velocity
steps                10000000
timestep             0.0001 ps
scale                1
equilibration        30000000
stats                1000
rdf                 10
print rdf
print                1000
zden

cutoff                7.0 angstrom
delr width          0.5 angstrom
rvdw cutoff        7.0 angstrom

traj 0 100 0

ewald precision 1.d-6
shake tolerance 1.e-6

job time      6000000000 seconds
close time    1000000000 seconds

finish|
```

DEFINICIÓN DE VARIABLES

Línea 1: Titulo del archivo, que debe coincidir con el suministrado en el CONFIG y FIELD.

Segmento 1: Se define la temperatura de trabajo, el tipo de ensamble a usar, el tiempo necesario para que la corrida sea representativa, y los archivos y el step de recolección de datos que requiere el usuario.

→ Segmento 2: Con respecto a la naturaleza de las moléculas usadas y el tamaño de la caja que las contiene, se determina la distancia para que actúen las condiciones de frontera.

Segmento 3: Se especifican los valores de tolerancia de las ecuaciones que usará el software según sea el nivel de precisión que requiera el usuario. También se determina el tiempo máximo de la simulación en caso de errores como loops infinitos.

Última línea: el comando *finish* marca el final del archivo y es necesario incluirlo siempre.

Anexo H. Archivo CONFIG de una cadena de alcano puro

Nonacosane			
	0	3	19
	23.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
	0.0000000000	4.0000000000	0.0000000000
	0.0000000000	0.0000000000	6.4000000954
Lr	1		
	-9.255200043	0.512000084	0.075519944
Lr	2		
	-8.114169955	-0.151800036	0.075519944
Lr	3		
	-6.952439860	0.512000084	0.075519944
Lr	4		
	-5.811640084	-0.151800036	0.075519944
Lr	5		
	-4.649910331	0.512000084	0.075519944
Lr	6		
	-3.508879900	-0.151800036	0.075519944
Lr	7		
	-2.347150147	0.512000084	0.075519944
Lr	8		
	-1.206350029	-0.151800036	0.075519944
Lr	9		
	-0.044620275	0.512000084	0.075519944
Lr	10		
	1.117109478	-0.151800036	0.075519944
Lr	11		
	2.258139908	0.512000084	0.075519944
Lr	12		
	3.419869661	-0.151800036	0.075519944
Lr	13		
	4.560669780	0.512000084	0.075519944
Lr	14		
	5.722399533	-0.151800036	0.075519944
Lr	15		
	6.863429964	0.512000084	0.075519944
Lr	16		
	8.025159717	-0.151800036	0.075519944
Lr	17		
	9.165959835	0.512000084	0.075519944
B	18		
	10.327689588	-0.151800036	0.075519944
B	19		
	-10.416929968	-0.151800036	0.075519944

DEFINICIÓN DE VARIABLES

Línea 1: Título del archivo, que debe coincidir con el suministrado en el CONTROL y FIELD.

Segmento 1: El 0 representa que las coordenadas se incluye en el archivo. El 3 las condiciones de contorno (paralelepípedo) y la cantidad total de átomos presentes en la caja.*

→ Los números 23, 4 y 6.4 representan el tamaño de la caja.

Segmento 2: Se compone de la posición en X, Y y Z de cada átomo individual dentro de la caja.

* En el manual de DL POLY-2 (página 120) se presentan las múltiples opciones que existen para escribir el segmento 1, en caso de que la caja sea de una configuración diferente.

Anexo I. Archivo FIELD de una cadena de alcano puro

```

FIELD
Nonadecane
UNITS kcal
MOLECULES 1
Decane
nummols 1
atoms 10
B 15.2500 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
Lr 14.1700 0
B 15.2500 0
CONSTRAINTS 9
1 2 1.540
2 3 1.540
3 4 1.540
4 5 1.540
5 6 1.540
6 7 1.540
7 8 1.540
8 9 1.540
9 10 1.540
ANGLES 8
harm 8 9 10 62.50 114.00
harm 7 8 9 62.50 114.00
harm 6 7 8 62.50 114.00
harm 5 6 7 62.50 114.00
harm 4 5 6 62.50 114.00
harm 3 4 5 62.50 114.00
harm 2 3 4 62.50 114.00
harm 1 2 3 62.50 114.00
DIHEDRALS 7
opls 7 8 9 10 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 6 7 8 9 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 5 6 7 8 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 4 5 6 7 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 3 4 5 6 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 2 3 4 5 0.00 710.06 -68.19 791.32
opls 1 2 3 4 0.00 710.06 -68.19 791.32
FINISH
VDW 3
Lr Lr lj 46.0 3.950
Lr B lj 98.0 3.750
B B lj 98.0 3.750
CLOSE

```

DEFINICIÓN DE VARIABLES

Línea 1: Título del archivo, que debe coincidir con el suministrado en el CONTROL y CONFIG.

Segmento 1: Se define las unidades para los datos de entrada y de salida, el número de los diferentes tipos de moléculas presentes, la cantidad de veces que se encuentra la molécula dentro de la caja y el número de átomos que componen la molécula.

Segmento 2: Se escribe el pseudo-átomo presente, su peso molecular y la carga correspondiente.

Segmento 3: *CONSTRAINTS*, donde se define el número de enlaces rígidos que están presentes en la molécula y la distancia del enlace, medida en Ångström.

Segmento 4: *ANGLES*, donde define el modelo del ángulo, y el ángulo de valencia presente entre cada grupo de tres átomos.

harm: modelo armónico

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \quad (\text{Ec. 7})$$

Segmento 5: DIHEDRALS, los ángulos dihedrales describen las fuerzas de torsión presentes entre tres planos que se representan mediante un grupo de cuatro átomos.

Ops: (Ec. 8)

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

donde a_0, a_2, a_3 , y a_3 son los parámetros, y ϕ representa el ángulo dihedral.

Segmento 6: FINISH para cerrar esa molécula y continuar con otra, o con las interacciones de Van Der Waals.

Segmento 7: Las interacciones de Van Der Waals hacen parte de los potenciales de interacción de corto rango. Para este caso se usó la correlación de Lennard-Jones que se expresa de forma matemática como:

$$U(r_{ij}) = 4 \epsilon * \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ (Ec. 9)}$$

Última línea: el comando *CLOSE* marca el final del archivo y es necesario incluirlo siempre.

Anexo J. Archivo FIELD de una asfaltenos – Parte I

FIELD							
Asfalteno							
UNITS	kcal						
MOLECULES	1						
Asfal							
NUMMOLS	1						
ATOMS							
	40						
C	12.0111500	0.00142753					
CH2	14.1700000	0.00601800					
CH3	15.2500000	-0.01467300					
CH	13.0190000	0.06407140					
N	14.0067000	-0.36396700					
CONSTRAINS							
	12						
7	6	1.140	0.00000000	0.00000000			
1	2	1.140	0.00000000	0.00000000			
2	3	1.54	0.00000000	0.00000000			
3	4	1.54	0.00000000	0.00000000			
4	5	1.54	0.00000000	0.00000000			
8	9	1.140	0.00000000	0.00000000			
9	10	1.54	0.00000000	0.00000000			
10	11	1.54	0.00000000	0.00000000			
21	27	1.140	0.00000000	0.00000000			
27	28	1.54	0.00000000	0.00000000			
25	29	1.140	0.00000000	0.00000000			
29	30	1.54	0.00000000	0.00000000			
ANGLES							
	17						
hcos.	38	1	2	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	36	1	2	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	38	6	7	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	37	6	7	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	32	8	9	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	33	8	9	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	23	25	29	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	26	25	29	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	22	21	27	133.333333	120.000000	0.00000000	
hcos.	23	21	27	133.333333	120.000000	0.00000000	
harm	5	4	3	62.50	114.00	0.00000000	
harm	4	3	2	62.50	114.00	0.00000000	
harm	3	2	1	62.50	114.00	0.00000000	
harm	8	9	10	62.50	114.00	0.00000000	
harm	9	10	11	62.50	114.00	0.00000000	
harm	25	29	30	62.50	114.00	0.00000000	
harm	21	27	28	62.50	114.00	0.00000000	
DIHEDRALS							
	21						
Cos	3	2	1	38	1.25000000	180.000000	2.00000000
		0.00000000	0.00000000				
Cos	3	2	1	36	1.25000000	180.000000	2.00000000
		0.00000000	0.00000000				
Cos	2	1	38	6	1.25000000	180.000000	2.00000000
		0.00000000	0.00000000				
Cos	2	1	36	34	1.25000000	180.000000	2.00000000
		0.00000000	0.00000000				
Cos	7	6	38	1	1.25000000	180.000000	2.00000000
		0.00000000	0.00000000				
Cos	7	6	37	39	1.25000000	180.000000	2.00000000

DEFINICIÓN DE VARIABLES

Los primeros segmentos no difieren de la construcción que se realiza para el caso de alcanos, exceptuando la sección de las cargas que se obtienen ejecutando el programa Materials Studio en el módulo CASTEP, que optimiza la geometría de la molécula, y calcula las cargas de cada átomo; sin embargo como son pseudo-átomos, se deben sumar las cargas de los átomos que lo componen.

→ Segmento 4: ANGLES, el modelo cambia al armónico coseno (*hcos*)

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} * (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_0))^2; \text{ (Ec. 10)}$$

Segmento 5: DIHEDRALS, el modelo cambia al el potencial coseno (*cos*)

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 + \cos(m * \phi_{jik} - \delta)) \text{ (Ec. 11);}$$

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

Archivo FIELD de una asfatenos – Parte II

```

FIELD
cos 41 11 24 23 1.25000000 180.000000 2.00000000 0.00000000
0.00000000
cos 41 11 25 12 11.25000000 180.000000 2.00000000 0.00000000
0.00000000
INVERSIONS
      21
plan 1 2 5 8 40.0000000 0.00000000
plan 2 1 16 18 40.0000000 0.00000000
plan 3 4 18 29 40.0000000 0.00000000
plan 4 3 5 6 40.0000000 0.00000000
plan 5 4 1 19 40.0000000 0.00000000
plan 6 4 38 21 40.0000000 0.00000000
plan 7 8 10 17 40.0000000 0.00000000
RIGID 1
30 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16
17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 43 44
FINISH
VDW      28
C        C      lj  30.00  3.700  0.00000000
C        CH     lj  38.92  3.700  0.00000000
C        CH2    lj  37.15  3.830  0.00000000
C        CH3    lj  54.22  3.730  0.00000000
C        N      lj  41.35  3.450  0.00000000
C        O      lj  45.83  3.150  0.00000000
C        S      lj  68.85  3.630  0.00000000
CH       CH     lj  50.50  3.700  0.00000000
CH       CH2    lj  48.20  3.820  0.00000000
CH       CH3    lj  70.35  3.720  0.00000000
CH       N      lj  53.65  3.450  0.00000000
CH       O      lj  59.46  3.150  0.00000000
CH       S      lj  89.33  3.620  0.00000000
CH2      CH2    lj  46.0  3.950  0.00000000
CH2      CH3    lj  67.14  3.850  0.00000000
CH2      N      lj  51.21  3.580  0.00000000
CH2      O      lj  56.75  3.280  0.00000000
CH2      S      lj  85.25  3.750  0.00000000
CH3      CH3    lj  98.0  3.750  0.00000000
CH3      N      lj  74.74  3.480  0.00000000
CH3      O      lj  82.38  3.180  0.00000000
CH3      S      lj  124.43  3.650  0.00000000
N        N      lj  57.0  3.20  0.00000000
N        O      lj  63.17  2.90  0.00000000
N        S      lj  94.90  3.38  0.00000000
O        O      lj  70.00  2.6  0.00000000
O        S      lj  105.17  3.08  0.00000000
S        S      lj  158.00  3.55  0.00000000
CLOSE

```

Segmento 6: *INVERSIONS*, las interacciones inversas describen la fuerza que un plano constituido por tres átomos ejerce sobre un cuarto átomo. Se usa el modelo potencial planar (*plan*)

$$U(\phi_{jik}) = A * (1 - \cos(\phi_{jik})); \text{ (Ec. 12)}$$

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

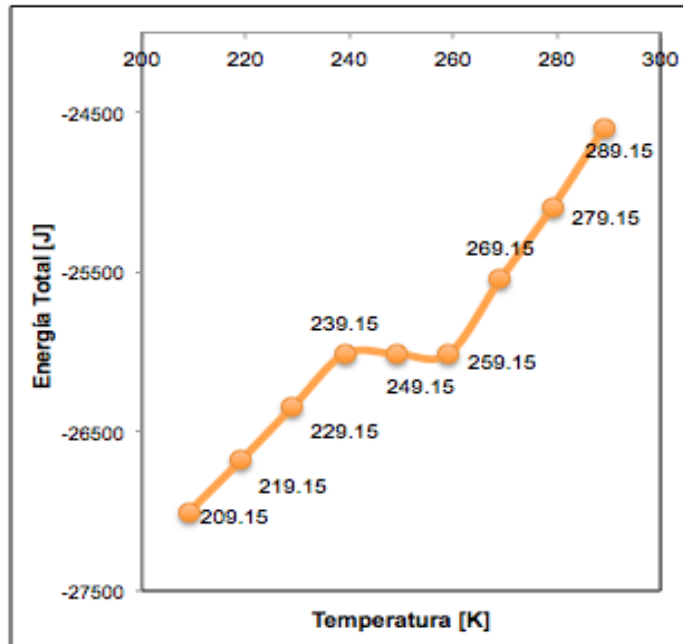
→ Segmento 7: *RIGID*, define el número de unidades que permanecerán rígidas durante la simulación, entendiéndose por unidades las agrupaciones de átomos con características similares como cadenas de bencenos.

Los segmentos siguientes no difieren a la construcción hecha para los alcanos puros.

Anexo K. Análisis de punto de fusión de cada alcano puro

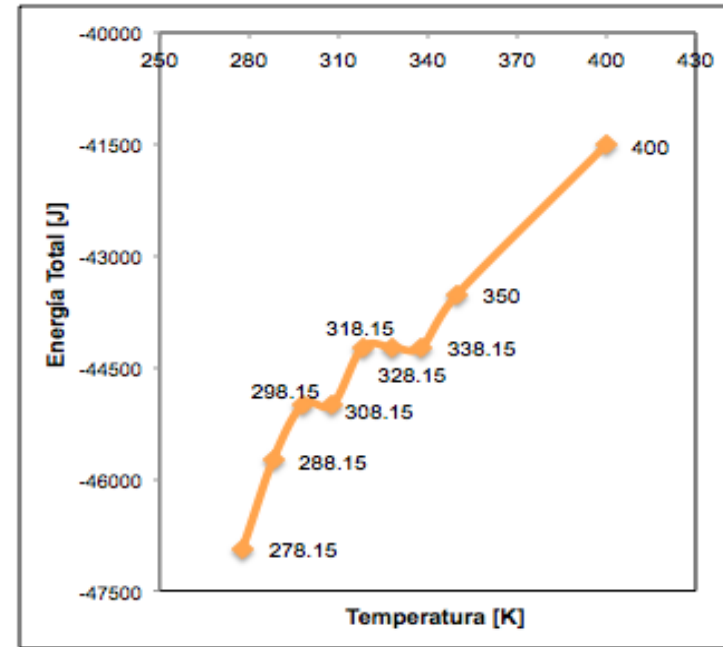
Energía total de la molécula Decano ($C_{10}H_{22}$)

Temperatura [K]	E.Total Prom [J]	Δ
209.15	-27003.63	323.41
219.15	-26680.22	335.17
229.15	-26345.05	329.37
239.15	-26015.68	0.85
249.15	-26014.83	1.28
259.15	-26013.55	466.74
269.15	-25546.81	450.87
279.15	-25095.94	500.07
289.15	-24595.87	



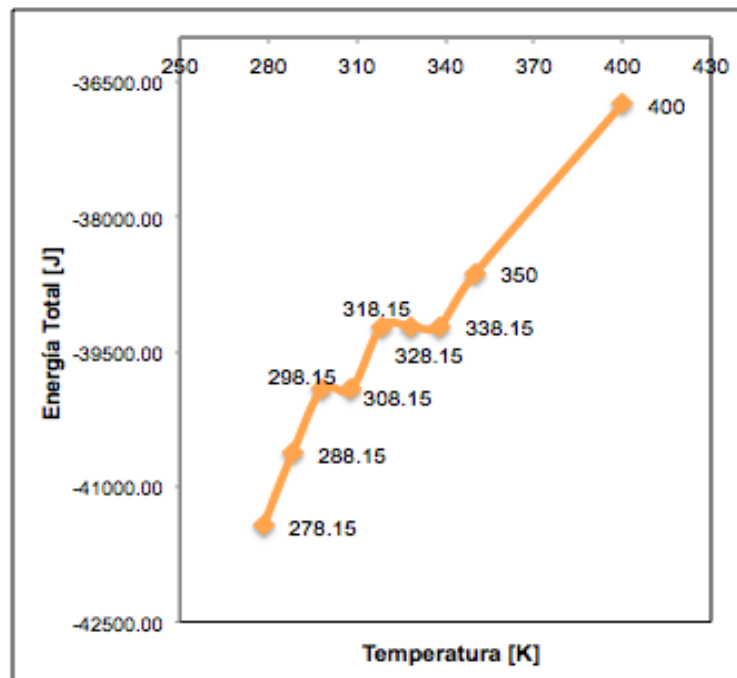
Energía total de la molécula Nonadecano ($C_{19}H_{40}$)

Temperatura [K]	E.Total Prom [J]	Δ
278.15	-46927.19	1187.48
288.15	-45739.71	740.44
298.15	-44999.27	1.58
308.15	-44997.69	766.68
318.15	-44231.01	2.01
328.15	-44229	4.53
338.15	-44224.47	709.38
350	-43515.09	2008.52
400	-41506.57	



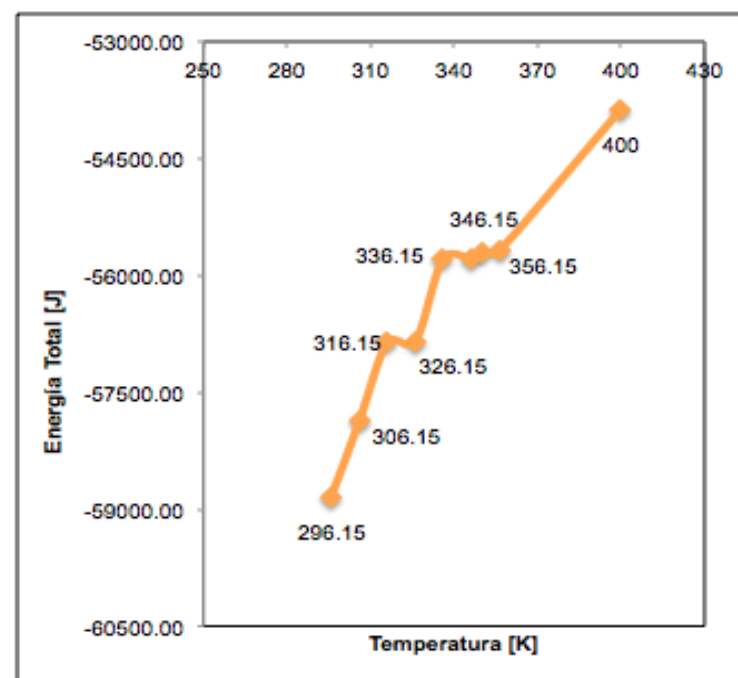
Energía total de la molécula Tricosano (C₂₃H₄₈)

Temperatura [K]	E.Total Prom [J]	Δ
278.15	-41423.58	800
288.15	-40623.58	709.21
298.15	-39914.37	4.88
308.15	-39909.49	686.46
318.15	-39223.03	11.08
328.15	-39211.95	2.91
338.15	-39209.04	582.86
350	-38626.18	1885.55
400	-36740.63	



Energía total de la molécula Hexacosano(C₂₆H₅₄)

Temperatura [K]	E.Total Prom [J]	Δ
296.15	-58843.89	990
306.15	-57853.89	992.1
316.15	-56861.79	11.04
326.15	-56850.75	1066.11
336.15	-55784.64	1.51
346.15	-55783.13	78.24
350	-55704.89	16.97
356.15	-55687.92	1819.35
400	-53868.57	



Anexo L. Cálculo del área bajo las curvas presentes en la Figura 13.

Sin asfaltenos		Con asfaltenos
151,469.37	Área bajo la curva (J/mol)	151,233.94
504.66		1070.00
694.66		240.00
754.66		60.00
694.66		370.00
1300.00		340.00
10597.76		10550.00
10155.56		9240.00
10039.98		8800.00
18390.93		8930.00
1085.78		15350.00
9295.50		-630.00
9090.39		8230.95
8968.40		7900.00
10898.18		7680.00
5972.24		10920.00
8174.72		3220.00
7726.55		7760.00
7469.22		6670.00
3087.98		7210.00
10915.02		3540.00
6385.85		10960.00
6105.56		6912.99
5681.23		7230.00
-420.02		7740.00
-412.02		3660.00
-428.02		2110.00
-434.02		-1610.00
-420.02		-1590.00
-406.02		-1630.00