

**MODELAMIENTO DE PARTÍCULAS ASFALTÉNICAS EN
HIDROCARBUROS: ESTUDIO DEL MECANISMO DE FORMACIÓN DE
AGREGADOS**

Por

JENNIFER DE LEÓN BARRENECHE

Trabajo presentado como requisito parcial
para optar al título de

Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:
Bibian Hoyos Madrigal, Ph.D.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Sede Medellín

Facultad de Minas

Departamento de Procesos y Energía

Junio de 2013

Este trabajo ha sido apoyado por el Instituto Colombiano del Petróleo - ICP mediante el acuerdo de cooperación No. 2-5211385.

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín por darme la oportunidad de terminar un escalón más y por haber contribuido con formación como profesional y como ser humano. Al profesor Bibian Hoyos Madrigal por haber tenido la paciencia para guiarme en esta empresa. A Wilson Cañas Marín por sus valiosos aportes que enriquecieron este trabajo.

Doy gracias a Dios y a mis padres, Ricardo y Ruby, por su apoyo en este proceso. A mis abuelos y hermanos por haber creído en mí. A mi novio Eduardo Causado Buelvas, que sin su apoyo este logro no habría sido posible. Finalmente, quisiera agradecer a todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido con este sueño.

Resumen

En este trabajo se presenta un modelo de simulación molecular que permite estudiar el mecanismo por el cual se forman agregados asfálticos en hidrocarburos. Se seleccionaron cuatro moléculas obtenidas a partir de análisis experimentales del crudo extraído del Campo Castilla, en el oriente de Colombia. Se realizaron simulaciones en dinámica molecular para calcular el parámetro de solubilidad y las contribuciones energéticas de corto y largo alcance al proceso de agregación de los asfaltenos. Finalmente, se estudió la agregación de las especies con otras especies para determinar la tendencia autoasociativa de las moléculas. Se encontró que para todas las especies, el estado de agregación se encuentra energéticamente favorecido, y que tanto las energías de Van der Waals como las contribuciones electrostáticas son de igual relevancia en los procesos de agregación. Se encontró también que la estructura molecular de las especies determina la magnitud de las energías de interacción de las moléculas. En las estructuras continentales, las ramificaciones extensas crean un impedimento estérico para la agregación, dificultando el proceso. Por otro lado, la flexibilidad característica de las moléculas tipo archipiélago facilita la agregación con otras especies, pero dificulta el proceso de autoasociación. El parámetro de solubilidad de las moléculas se encuentra dentro de los rangos establecidos por la literatura.

Palabras Clave

Asfaleno, simulación molecular, energías de agregación, parámetro de solubilidad.

Abstract

A molecular simulation model to study the mechanism for asphaltene aggregation is presented. Four species were selected, obtained from structural analysis of asphaltenes from the oil extracted from Campo Castilla, in Colombia. Energetic contributions to the aggregation process for each species were studied, and the solubility parameter was evaluated. Finally, the aggregation process between different species was studied in order to determine the tendency of the molecules towards self-association. Results show that for all species, aggregation state is energetically favorable, and that both Van der Waals interactions and electrostatic forces contribute equally to the aggregation process. It was also found that the molecular structure of the substances has a big influence on the manner in which asphaltenes aggregate. For continental structures, long ramifications cause a physical obstacle for aggregation, which makes the process more difficult. On the other hand, the molecular flexibility associated with archipelago structures enables the aggregation with other species, but somehow hinders the process of self-association. The solubility parameter for all four substances was within the range established by literature.

Key Words

Asphaltene, molecular simulation, aggregation energies, solubility parameter.

Introducción

Dada la complejidad de los sistemas de hidrocarburos debido a los numerosos componentes de la mezcla y las condiciones extremas de presión y temperatura a la que se encuentran los yacimientos, resulta pertinente la utilización de técnicas computacionales para contribuir a la descripción y comprensión de los procesos físicos y químicos que tienen lugar en estos sistemas a un nivel más detallado de interacciones energéticas. Para un problema concreto como es la precipitación de asfaltenos al interior del petróleo crudo, donde el desarrollo de pruebas experimentales resulta muchas veces complicado e impreciso para describir los fenómenos que tienen lugar entre las especies, la simulación molecular brinda una alternativa atractiva para realizar la descripción a una escala apropiada de las interacciones que se presentan entre los asfaltenos y el medio, y que desencadenan los fenómenos de aglomeración y precipitación en el petróleo crudo. Un modelo computacional como el que aquí se propone implicaría un avance en el entendimiento de sistemas de hidrocarburos con contenido asfáltico, y, más que eso, una herramienta que permitirá predecir el comportamiento del sistema en distintas condiciones, y en última instancia anticiparse y poder prevenir los problemas de pérdidas de producción asociados a la precipitación de asfaltenos en hidrocarburos.

Índice general

Lista de figuras	vii
Lista de tablas	ix
1. Nociones previas	1
1.1. Asfaltenos en Hidrocarburos	1
1.2. Estado del Arte	5
1.3. Propósito de la Tesis	9
2. Modelo	11
2.1. Modelo de las Especies	11
2.2. Modelo de Interacción Molecular	15
2.3. Detalles Técnicos	18

3. Resultados	21
3.1. Agregación y Parámetro de Solubilidad	21
3.2. Agregación de Monómeros Cruzados	26
4. Conclusiones	31
5. Recomendaciones	33
Bibliografía	35
A. Cargas Parciales	37
B. Monómeros Cruzados	58

Índice de figuras

1.1. <i>Estructura Continental de Asfalteno</i>	3
1.2. <i>Estructura Archipiélago de Asfalteno</i>	3
2.1. <i>Estructura Asfalteno A1</i>	12
2.2. <i>Estructura Asfalteno A2</i>	12
2.3. <i>Estructura Asfalteno A3</i>	12
2.4. <i>Estructura Asfalteno A4</i>	13
2.5. <i>Diagrama de la metodología utilizada</i>	18
3.1. <i>Energías de Agregación para la molécula A1 después de 1400ps de equilibración</i>	22
3.2. <i>Energías de Agregación para la molécula A2 después de 1400ps de equilibración</i>	23
3.3. <i>Energías de Agregación para la molécula A3 después de 1400ps de equilibración</i>	24
3.4. <i>Energías de Agregación para la molécula A4 después de 1400ps de equilibración</i>	25

3.5. Energías de Agregación de A1 en presencia de otras especies de asfalto después de 700 ps de equilibración	27
3.6. Energías de Agregación de A2 en presencia de otras especies de asfalto después de 700 ps de equilibración	28
3.7. Energías de Agregación de A3 en presencia de otras especies de asfalto después de 700 ps de equilibración	29
3.8. Energías de Agregación de A4 en presencia de otras especies de asfalto después de 700 ps de equilibración	29
B.1. Modelo para el agregado A1A2	58
B.2. Modelo para el agregado A1A3	59
B.3. Modelo para el agregado A1A4	59
B.4. Modelo para el agregado A2A3	59
B.5. Modelo para el agregado A2A4	60
B.6. Modelo para el agregado A3A4	60

Índice de Tablas

2.1. Parámetros estructurales de las especies	14
2.2. Parámetros Lennard-Jones de los átomos	16
2.3. Parámetros de enlace	16
2.4. Parámetros de ángulos	17
A.1. Cargas parciales para la especie A1	37
A.2. Cargas parciales para la especie A2	41
A.3. Cargas parciales para la especie A3	45
A.4. Cargas parciales para la especie A4	53

Capítulo 1

Nociones previas

1.1. Asfaltenos en Hidrocarburos

El control de las variables termodinámicas relacionadas con la vida productiva de un pozo es un asunto de vital importancia en todos los proyectos de extracción de hidrocarburos. Ser capaces de predecir el comportamiento de los fluidos de producción implica la posibilidad de modificar las condiciones de producción con el fin de alcanzar un drenado óptimo y máximo de los fluidos presentes en los yacimientos. Esto se vuelve un asunto aún más crítico si se encuentran evidencias de un contenido asfáltico en los fluidos de yacimiento, ya que los asfaltenos presentan una alta tendencia a formar agregados de gran tamaño, los cuales se depositan tanto al interior del medio poroso como en las tuberías y en los equipos de superficie, ocasionando obstrucciones y sobre todo un extenso daño de formación que resulta muy costoso de tratar y muchas veces el tratamiento es poco efectivo.

Los asfaltenos se pueden definir como la fracción más pesada del petróleo, soluble en compuestos aromáticos como el benceno o el tolueno, e insoluble en n-alcanos (típicamente

n-pentano y n-heptano)[6, 8]. Estas especies complejas se encuentran en el petróleo como sólidos suspendidos en una fase fluida, que es una mezcla de hidrocarburos gaseosos y líquidos. Estructuralmente, los asfaltenos son moléculas pesadas, con un gran contenido de anillos aromáticos, cadenas ramificadas y la presencia de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno. También pueden contener metales pesados como vanadio y níquel.

Establecer la estructura exacta y el peso molecular de los monómeros de asfalteno ha representado un reto enorme para la industria. Debido a la alta tendencia de estas especies a formar agregados[8, 14], la dificultad de la experimentación radica en romper eficientemente estos agregados para extraer una unidad monomérica y así realizar los análisis estructurales. Se ha establecido que las moléculas de asfalteno tienen un peso promedio de entre 700 y 1000 g/mol, y presentan una estructura que consiste en numerosos anillos aromáticos con un contenido dado de cadenas parafínicas[20]. Los asfaltenos pueden presentar un núcleo condensado de anillos con ramificaciones externas; en tal caso se habla de un asfalteno tipo continental o isla. La Figura 1.1 muestra una estructura típica para un asfalteno continental. Igualmente, se pueden presentar estructuras en las cuales existen pequeños grupos de tres o cuatro anillos unidos entre sí por cadenas ramificadas; en este caso se habla de una estructura tipo archipiélago. La Figura 1.2 muestra la estructura característica de un asfalteno tipo archipiélago[20, 21].

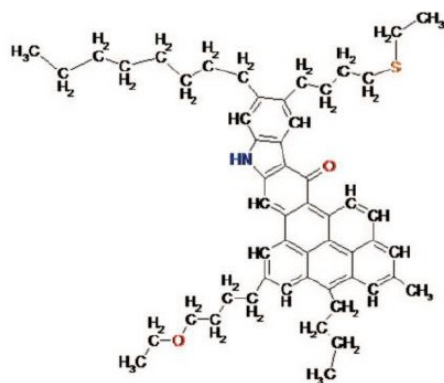


Figura 1.1: *Estructura Continental de Asfalteno*

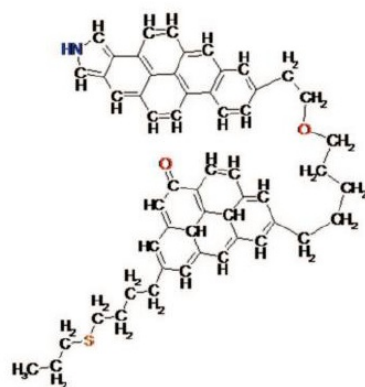


Figura 1.2: *Estructura Archipiélago de Asfalteno*

El comportamiento de los asfaltenos presentes en el petróleo depende en gran medida del tipo de fluido que actúa como fase continua. Debido a que los asfaltenos se clasifican como compuestos aromáticos polinucleares, entre mayor contenido aromático tenga el crudo mayor afinidad tendrá con los asfaltenos presentes en él, luego la cantidad de precipitado será menor. Este comportamiento indica que el problema de precipitación de asfaltenos será mayor en

crudos livianos con mayoría de componentes volátiles que en crudos altamente pesados y viscosos, ya que en este último caso el contenido aromático es mayor.

Los principales factores que afectan el comportamiento asociativo de los asfaltenos en el crudo son (1) los cambios de presión en el yacimiento, (2) los cambios composicionales en los fluidos, y (3) la variación de temperatura. La disminución de presión en el yacimiento es un evento que ocurre naturalmente desde el momento en que inicia la producción de un pozo. A medida que la presión disminuye, los componentes de los fluidos experimentan una menor restricción para interactuar entre sí ya que se ven sometidos a un menor esfuerzo externo, ocasionando que las moléculas de asfalteno presentes en el crudo formen agregados de gran tamaño y peso. Igualmente, esta variación de la presión ocasiona que los crudos liberen sus componentes más livianos y volátiles, por lo cual la fase fluida remanente tiene una mayor aromaticidad y por tanto es más compatible con los asfaltenos presentes. Por otro lado, la inyección de fluidos de recobro al yacimiento, como gas natural o CO_2 , tiene el efecto opuesto al hacer el fluido más rico en componentes livianos y por ende menos afín con los asfaltenos. El efecto de la temperatura se observa principalmente en superficie, cuando el fluido se enfría al entrar en contacto con la temperatura del ambiente. Esta disminución en la temperatura acelera el proceso asociativo de las moléculas de asfalteno[14].

La precipitación y depositación de asfaltenos puede tener un gran impacto en la productividad de un yacimiento[14]. En primer lugar, el taponamiento físico de los canales de flujo al interior del medio poroso debido a los agregados suspendidos en el petróleo y el cambio de humectabilidad de la roca yacimiento asociado a la depositación de los agregados reducen en gran medida la movilidad de los fluidos, disminuyendo las tasas de producción. Por

otra parte, la depositación de los agregados en la tubería o en el equipo de superficie puede ocasionar daños graves en las válvulas de seguridad, las bombas y demás equipos de control de pozo. Finalmente, los tratamientos de limpieza y remoción de orgánicos son extremadamente costosos y poco eficientes a largo plazo, por lo que los esfuerzos de la industria deben estar encaminados hacia un mejor entendimiento del proceso de formación de agregados y la manera de prevenir el daño por asfaltenos antes de que se convierta en una realidad que impida el desarrollo de los campos.

1.2. Estado del Arte

Con respecto a la simulación computacional del proceso de agregación de partículas asfálticas, en la literatura es posible encontrar diferentes acercamientos. Entre ellos se pueden destacar tres áreas de interés: (1) el desarrollo de ecuaciones de estado adecuadas para describir sistemas de hidrocarburos con presencia de asfaltenos; (2) modelos de balances de poblaciones para estudiar la evolución de los sistemas en la distribución de tamaños de agregados en función de variables de control; y (3) modelos moleculares que permitan estudiar el comportamiento de los sistemas en los procesos de agregación a una escala molecular.

En cuanto al desarrollo de ecuaciones de estado apropiadas, mucho trabajo se ha hecho recientemente para incorporar ecuaciones diseñadas para macromoléculas y polímeros -como SAFT y sus modificaciones- a un sistema complejo de hidrocarburos con contenido asfáltico [17]. Otros trabajos sugieren expresar el factor de compresibilidad del crudo como la suma de diferentes contribuciones. Otros autores [23, 2] sugieren separar el factor de compresibilidad del crudo en Z de atracción y Z de repulsión; con esta modificación se han encontrado

buenos resultados para el cálculo del factor de compresibilidad y la entalpía para numerosos sistemas hidrocarburo-asfaltenos (HC-asfaltenos). Figuera *et al.* sugieren en cambio una modificación para la ecuación de Peng-Robinson que incluya un estimativo de las propiedades críticas de la fracción precipitada, además de la caracterización habitual de la fracción pesada, C7+. Sin embargo, la dificultad en la obtención de una ecuación de estado que represente adecuadamente el equilibrio complejo de una mezcla de petróleo crudo radica precisamente en el manejo de esta fracción pesada y la obtención de sus propiedades críticas. Para el caso de los asfaltenos, por ejemplo, estos se desintegran mucho antes de alcanzar la temperatura crítica estimada para la fracción pesada. Mientras no se encuentre una manera de incorporar estas macromoléculas a una caracterización adecuada, las ecuaciones de estado tenderán a sobrepredecir -y en escasas ocasiones a subpredecir- las condiciones de precipitación.

Por otro lado, las técnicas de balance de poblaciones se están volviendo una alternativa muy atractiva, ya que son capaces de predecir la distribución de tamaños de agregados en sistemas particulados que se encuentran gobernados por diversos fenómenos -coagulación, ruptura, nucleación, condensación/evaporación, precipitación, etc. Mansoori [13] presentó un modelo para estimar la distribución de concentraciones de tamaños de flóculos para partículas que experimentan el proceso de agregación.

Las técnicas de balance poblacional representan una ventaja desde el punto de vista del costo computacional, en comparación con técnicas de simulación molecular. Sin embargo, con este tipo de técnicas únicamente es posible determinar propiedades dependientes del tamaño de las partículas. Además, el esquema no es sensible a variables como la tasa de flujo de los fluidos o la composición del crudo, las cuales son fundamentales a la hora de evaluar la

estabilidad de la suspensión de los asfaltenos en la fase continua[13]. Sin embargo, la principal desventaja en la utilización de técnicas de balance poblacional para el estudio de la agregación de asfaltenos radica en la obtención de las constantes cinéticas que describen cada uno de los procesos a los que se ve sometido el sistema. Por lo general, estas constantes se determinan de manera experimental, lo cual además de ser muy costoso resulta extremadamente difícil para un sistema tan complejo.

Con estas dificultades en mente, las técnicas de simulación molecular de sistemas HC-asfaltenos se convierten en una alternativa adecuada, ya que permiten el estudio detallado de los sistemas desde las interacciones moleculares entre las moléculas de asfalto, con otras moléculas de asfalto y con el solvente. Esto permite realizar un análisis de las distintas variables que controlan el proceso de agregación y precipitación de los asfaltenos en el crudo. Para este tipo de técnicas por lo general se toman moléculas tipo se asfalto, las cuales pueden provenir del estudio estructural de asfaltenos provenientes de un crudo en particular, o se pueden construir a partir de las características promedio de los asfaltenos, como peso molecular, factor de aromaticidad, contenido de heteroátomos, etc.

Vicente *et al.* [22] desarrollaron un modelo molecular para calcular la miscibilidad de una molécula típica de asfalto en diferentes solventes orgánicos, encontrando una mayor afinidad de la molécula por los solventes aromáticos e hidrocarburos de cadena larga, lo cual concuerda con el comportamiento observado experimentalmente.

LU, *et al.* [12] desarrollaron un modelo de dinámica molecular para estudiar el comportamiento de la energía de interacción de varias moléculas en distintos solventes para estudiar

el efecto de agregación, obteniendo que la temperatura no afecta la tendencia a formar agregados hasta los 500K.

Y. Duda y C. Lira- Galeana [7] proponen un modelo que permite estudiar los fenómenos de agregación en un sistema solvente-asfalteno considerando tanto los asfaltenos como el solvente como partículas esféricas con puntos de interacción aleatoriamente distribuidos en su superficie. En este enfoque la estructura de las moléculas ya no es un factor primordial, sino que se tiene en cuenta la energía de agregación de cada partícula de asfalteno. Sin embargo, obtuvieron resultados contradictorios, ya que se observó un aumento del parámetro de solubilidad con la disminución de la longitud de cadena del solvente, lo cual está en desacuerdo con la evidencia experimental.

M. Barcenas y Y. Duda [3, 4]elaboraron un modelo menos detallado para las partículas, pero que a su vez tiene en cuenta la presencia de resinas y la presencia del solvente. Este modelo está diseñado para un sistema de muchas partículas, con el fin de observar la influencia de la presencia de resinas en el efecto final de agregación y el tamaño final de los agregados. Como era de esperarse, a mayor contenido de resinas en el crudo, se obtuvo una disminución en el tamaño de los agregados.

Más recientemente, F. Frigeiro y M. Molinari[10] desarrollaron un modelo de dinámica molecular para estimar el peso molecular de las moléculas de asfalteno y de sus agregados. Como resultado final presentan la estimación de parámetros de solubilidad para diferentes moléculas en varios solventes, encontrando resultados con una buena aproximación a los valores experimentales. En este sentido, A. N. M. Carauta, P. R. Seidl y J. C. G. Correia

[5] utilizaron dinámica molecular con el fin de calcular el parámetro de solubilidad de una molécula tipo de asfalteno y su dímero, dando buenas aproximaciones que permiten concluir que la herramienta es adecuada para el estudio de estos sistemas complejos.

1.3. Propósito de la Tesis

En este trabajo se utilizará simulación molecular como herramienta para el estudio del comportamiento asociativo de cuatro monómeros de asfalteno con el fin de determinar los mecanismos que intervienen en el proceso de agregación.

Las especies que se seleccionaron para este estudio están basadas en asfaltenos propuestos para el crudo proveniente del Campo Castilla, al oriente de Colombia[15]. El uso de estas moléculas permitirá un mejor entendimiento del comportamiento de los petróleos colombianos. Asimismo, servirá de base para un modelo integral de precipitación y depositación aplicable a nuestro país.

Si bien las moléculas escogidas se limitan a la geografía colombiana y a crudos similares, la técnica aquí empleada se puede replicar para cualquier otra molécula que se conozca en detalle. Así, este es un método muy completo que permite estudiar el fenómeno de agregación desde una escala atomística, asociado a las características estructurales de cada molécula y a la manera cómo estas interactúan átomo a átomo.

Los objetivos de este trabajo son:

1. *Desarrollar un modelo molecular que permita ilustrar el mecanismo por el cual se for-*

man agregados asfálticos en hidrocarburos. Este modelo se realizará usando dinámica molecular para estudiar las fuerzas intermoleculares que actúan sobre las moléculas.

2. *Calcular los parámetros de solubilidad para los diferentes componentes del sistema.* El parámetro de solubilidad es un indicativo importante de la naturaleza química de una sustancia pura. La magnitud del parámetro de solubilidad calculado para las moléculas de asfaleno y comparado con la magnitud del parámetro para diferentes solventes permite establecer la afinidad en las interacciones moleculares soluto-solvente.
3. *Evaluar el modelo molecular con datos de parámetros de solubilidad de asfalenos provenientes de la literatura.* La validación de este modelo molecular consiste en establecer los rangos en los cuáles el parámetro de solubilidad obtenido corresponde a los lineamientos de la literatura reciente para las moléculas tipo de asfaleno.

Capítulo 2

Modelo

A continuación se detalla el modelo utilizado para describir las especies utilizadas en este estudio. Además se muestra el modelo de interacción de las moléculas y los detalles de la simulación.

2.1. Modelo de las Especies

Las Figuras 2.1 a 2.4 muestran los modelos de las especies utilizadas en este estudio. Los esquemas corresponden a un modelo átomo a átomo, en donde los puntos blancos corresponden a átomos de hidrógeno, los puntos grises a átomos de carbono, los puntos rojos a átomos de oxígeno, los puntos azules a átomos de nitrógeno y los puntos amarillos representan átomos de azufre. Se seleccionaron cuatro moléculas para representar los asfaltenos: A1, A2, A3 y A4. Las moléculas A1, A2 y A3 presentan una configuración continental, en la cual los anillos se encuentran condensados en el centro de la molécula, con ramificaciones en la periferia. Por otra parte, la molécula A4 es tipo archipiélago, esto es, los anillos aromáticos se encuentran en pequeños grupos de tres o cuatro anillos, conectados por cadenas de carbono.

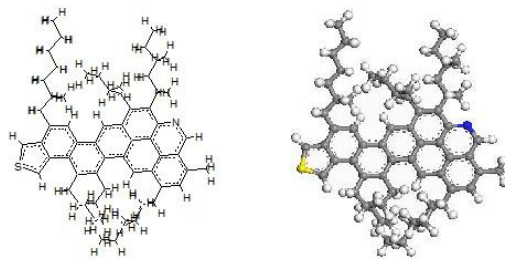


Figura 2.1: *Estructura Asfalteno A1*

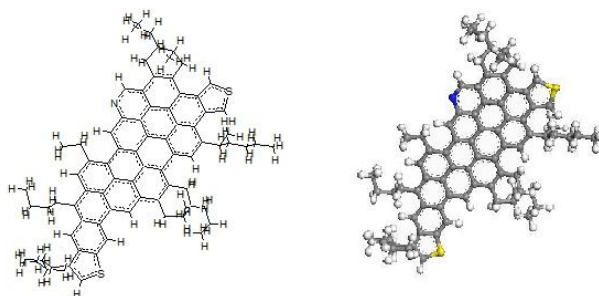


Figura 2.2: *Estructura Asfalteno A2*

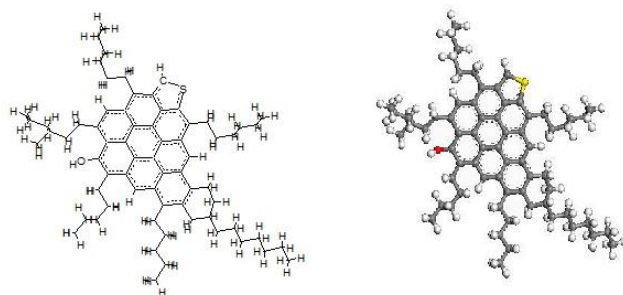


Figura 2.3: *Estructura Asfalteno A3*

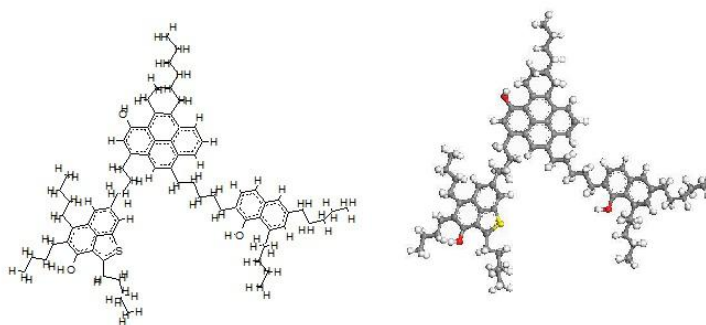


Figura 2.4: *Estructura Asfalteno A4*

Las moléculas utilizadas se construyeron a partir de las moléculas obtenidas por Navarro *et al.* [15], en un análisis estructural y elemental de los asfaltenos derivados del crudo Castilla, en el oriente colombiano. Sin embargo, las tendencias actuales indican que una molécula tipo de asfalteno, ya sea tipo continental o tipo archipiélago, se encuentra en un rango de peso molecular de entre 750 y 1000 g/[20], y la molécula de asfalteno inicialmente propuesta por Navarro *et al.* excede este rango. Por esta razón, se tomó la decisión de dividir la molécula de asfalteno originalmente propuesta en dos moléculas más pequeñas que sí cumplen con los requerimientos de tamaño y peso de asfaltenos dados por la tendencia actual. Adicionalmente, el trabajo original de Navarro *et al.* presenta otras dos estructuras obtenidas a partir análisis estructurales del crudo Castilla y los agregados asfálténicos que este contiene, y que originalmente se clasificaron como Resinas I y II. Sin embargo, estas estructuras se encuentran dentro del rango de peso molecular y contenido de heteroátomos establecidos para una molécula típica de asfalteno, luego para este estudio fueron consideradas como tal. La Tabla 2.1 muestra los análisis de factor de aromaticidad, la relación Hidrógeno-Carbono (H/C) y el porcentaje en peso de nitrógeno, Azufre y Oxígeno (%WN, %WS y %Wo, respectivamente)

para las cuatro sustancias consideradas para este estudio. Dado que se considera que una molécula de asfaleno tiene un factor de aromaticidad de entre 0.45 y 0.7, una relación H/C de entre 0.8 y 1.4, y una presencia de heteroátomos de 0.6 - 2.6 % en peso para el nitrógeno, 0.5 - 10 % para el azufre y 0.3 - 4.8 % para el oxígeno [20], puede observarse que las moléculas seleccionadas cumplen con los requerimientos para una molécula tipo de asfaleno.

Tabla 2.1: Parámetros estructurales de las especies

Especie	fa	H/C	%WN	%WS	%WO	Peso Molecular [g/mol]
A1	0.59	1.03	1.3	6.03	-	899.42
A2	0.43	1.156	1.58	3.61	-	1121.64
A3	0.42	1.35	-	3.31	1.65	958.53
A4	0.49	1.28	-	2.87	4.3	1116.85

Para describir las sustancias estudiadas se utilizó un modelo atomístico detallado, en el cual se describe explícitamente cada átomo de las moléculas, teniendo en cuenta su posición, a qué otros átomos está enlazado, la multiplicidad de estos enlaces (sencillo, doble, aromático, etc.) y la carga parcial que posee. Para asignar estas cargas parciales se utilizó el método de cargas equivalentes [18]. Este método consiste en asignar cargas a los átomos teniendo en cuenta propiedades atómicas como el radio atómico, la afinidad electrónica, el potencial de ionización y la electronegatividad. El método de cargas equivalentes es un método iterativo que a su vez toma en cuenta el tipo de átomos que forman los enlaces para realizar el cálculo de las cargas parciales. Los átomos con sus respectivas cargas parciales se detallan en el anexo 1.

2.2. Modelo de Interacción Molecular

Se calcula la energía de interacción molecular como la suma de las contribuciones de los distintos tipos de energía como sigue:

$$U_{(r_{ij}, q_{ij}, \theta, l)} = \sum_{ij}^{cargas} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum \sum 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \sum_{angulos} \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{enlaces} \frac{k_l}{2} (l - l_{eq})^2 \quad (2.1)$$

donde ϵ y σ son los parámetros del potencial Lennard-Jones, r_{ij} es la distancia de separación de los átomos, q_i y q_j son las cargas de los átomos; k_θ , θ y θ_{eq} son la constante del ángulo, el ángulo entre cada tres átomos y el ángulo de equilibrio, respectivamente; y k_l , l y l_{eq} son la constante del enlace, la longitud del enlace entre cada par de átomos y la longitud de equilibrio, respectivamente. Los parámetros ϵ y σ para las distintas sustancias se muestran en la Tabla 2.2 [11]. Para este estudio se consideraron parámetros de interacción diferentes para los átomos de carbono que pertenecen a los anillos aromáticos, o carbono aromático (cp), y los átomos de carbono que se encuentra en las ramificaciones, o simplemente carbono (c). Igualmente se diferencian los átomos de hidrógeno que se encuentran enlazados a los átomos de carbono (h), y los átomos de hidrógeno enlazados con átomos de oxígeno (ho). Los parámetros para el azufre (sp) y el nitrógeno (np) se escogieron teniendo en cuenta que se encuentran localizados dentro de anillos aromáticos de cinco y seis átomos, respectivamente.

Tabla 2.2: Parámetros Lennard-Jones de los átomos

Elemento	Masa[g/mol]	σ [Å]	ϵ [Kcal/mol]
Carbono Aromático (cp)	12,01115	4,010	0,064
Carbono (c)	12,01115	4,010	0,054
Azufre (sp)	32,06400	4,027	0,071
Nitrógeno (np)	14,00670	3,570	0,041
Hidrógeno (h)	1,00797	2,995	0,020
Oxígeno (oh)	15,9994	3,608	0,274
Hidrógeno enlazado con Oxígeno (ho)	1,00797	1,098	0,013

La Tabla 2.3 muestra los parámetros para el cálculo de las energías de enlace para los distintos pares de átomos. Asimismo, la Tabla 2.4 muestra los parámetros para el cálculo de las energías de ángulos dentro de las moléculas. La lista completa de los distintos parámetros de interacción para todos los tipos de átomos se pueden encontrar en [11].

Tabla 2.3: Parámetros de enlace

Enlace	l_{eq} [Å]	K_l [Kcal/mol]
c-c	1,52	283,09
c-h	1,11	340,62
cp-c	1,51	283,09
cp-cp	1,39	480,00
cp-h	1,08	363,42
cp-sp	1,71	320,00
cp-np	1,35	440,00
cp-oh	1,33	297,49
o-h	0,98	458,46

Tabla 2.4: Parámetros de ángulos

Ángulo	θ_{eq} [grad]	K_{θ} [Kcal/mol]
c-c-h	109,50	44,00
h-c-h	117,02	26,39
c-c-c	115,00	40,00
cp-c-c	115,00	40,00
cp-c-h	109,50	44,00
cp-cp-cp	120,00	65,00
cp-cp-h	120,00	37,00
h cp-cp-sp	114,00	89,00
cp-cp-c	120,00	80,00
cp-sp-cp	92,57	126,51
sp-cp-h	120,00	37,00
cp-cp-np	120,00	102,00
cp-np-cp	120,00	75,00
np-cp-h	120,00	102,00
cp-cp-o	120,00	60,00
cp-o-h	109,50	60,00

Una vez construidas las moléculas y asignados todos los parámetros, es posible calcular las energías de interacción. Con el fin de determinar el mecanismo por el cual se forman los agregados de los asfaltenos, se realizó una discretización de la energía total en sus distintas contribuciones. Específicamente se tomó en cuenta la energía de no-enlace, esto es, la energía de Van der Waals y las contribuciones electrostáticas. Finalmente, se calcula el parámetro de solubilidad de las moléculas, el cual se define como sigue[22]:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_m}} \quad (2.2)$$

donde E_{coh} es la energía de cohesión de cada especie y V_m el volumen molar. La energía de cohesión se define como la diferencia entre la energía de la molécula en el vacío y la energía

de la molécula en el seno de una fase condensada[22]. Para simular estas condiciones, se realizó un análisis energético a cada molécula individualmente, y luego rodeada de sí misma y con condiciones periódicas en las tres dimensiones para recrear el estado condensado. Por último, se realizó el cálculo del volumen molar de cada especie para determinar el parámetro de solubilidad de cada una de las moléculas. La Figura 2.5 esquematiza la metodología utilizada para este trabajo.

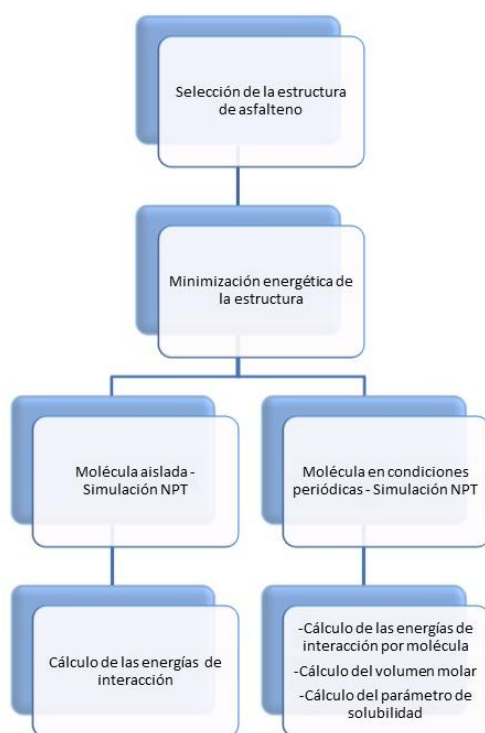


Figura 2.5: *Diagrama de la metodología utilizada*

2.3. Detalles Técnicos

Con el fin de replicar las condiciones de yacimiento, y a su vez poder comparar los resultados con trabajos anteriores, se seleccionó una temperatura de trabajo de 300 K y una presión de

200 atm. Para este estudio se utilizó el paquete LAMMPS, con el campo de fuerza CVFF [16]. Para cada especie, se construyó una caja de simulación NPT, en la cual se mantienen constantes el número de átomos, la presión y la temperatura [1, 9].

El radio de corte para cada especie se estableció como el largo de la molécula, con el fin de garantizar una buena interacción entre las moléculas. Las interacciones por pares se calcularon con un potencial Lennard-Jones. Para el cálculo de las energías de enlace y de ángulo se utilizó un potencial armónico, y para las interacciones de largo alcance se utilizó el método de sumas de Ewald. Se utilizó el algoritmo SHAKE para garantizar la longitud de los enlaces[9].

Para cada especie se realizó inicialmente una minimización energética, con el fin de encontrar la geometría y la distribución espacial ideal, en la cual la molécula es más estable. Esta minimización consiste en llevar la molécula a una temperatura de 0 K y permitir que la molécula se relaje y encuentre la configuración más adecuada. Se considera que la molécula ha alcanzado el estado de mínima energía cuando la energía calculada en el paso actual es igual a la energía calculada en el paso anterior, con una tolerancia de $1,0 \times 10^{-6}$ Kcal/mol. Una vez minimizada cada molécula, se realizaron dos simulaciones : la primera consiste en establecer condiciones aisladas, para lo cual se diseñó una caja de simulación con paredes reflectivas. Esto es con el objetivo de simular las condiciones de gas ideal en el cual la molécula no se ve afectada por interacciones externas. La segunda simulación consiste en emular el estado condensado, para lo cual en una caja de simulación se ubicaron doce moléculas y se rodearon con condiciones periódicas en las tres dimensiones. Esta última simulación permite calcular las energías de las moléculas en la fase condensada. Adicionalmente, permite calcular

el volumen molar de las especies a la presión y temperatura de trabajo.

Se realizaron simulaciones en Dinámica Molecular de 2 ns a un paso de tiempo de 1 fs, en la cual se puede ver la evolución energética del sistema. Se calcularon las energías de no-enlace (Van der Waals y electrostáticas), el volumen molar y el parámetro de solubilidad para cada molécula.

Una vez determinadas las propiedades para las sustancias puras, se procedió a analizar la interacción de cada una de las especies con las otras especies estudiadas. Para tal fin, se construyeron dímeros de las sustancias en todas las combinaciones posibles: A1A2, A1A3, A1A4, A2A3, A2A4 y A3A4. Se construyeron cajas de simulación NPT, a 300K y 200atm. Se analizaron las energías totales de agregación con el fin de determinar la afinidad de las moléculas de asfalto con su misma especie y con moléculas de las otras especies.

Capítulo 3

Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos para las cuatro moléculas de asfalteno utilizadas. Además se muestran los resultados de parámetro de solubilidad para cada especie y la agregación de los monómeros cruzados de las moléculas.

3.1. Agregación y Parámetro de Solubilidad

Se realizaron simulaciones de 2 ns para las especies A1, A2, A3 y A4 en estado aislado y luego rodeadas de réplicas de sí mismas con condiciones periódicas. Se muestran los últimos 600 ps. La Figura 3.1 muestra los resultados para las energías de no-enlace de la molécula A1 luego de un período de equilibración de 1400ps. Como puede verse de la figura, la energía de la molécula en condiciones aisladas se estabiliza en un valor de aproximadamente $-27Kcal/mol$. Esta energía obedece a fuerzas de Van der Waals. La energía total por molécula para la molécula A1 rodeada por réplicas de sí misma y en condiciones periódicas se estabiliza alrededor de $-140Kcal/mol$. Esta energía es significativamente menor que el valor obtenido para la molécula aislada. Esto sugiere que para la molécula, estar rodeada de

réplicas de sí misma es un estado energéticamente más favorable que el estado aislado. Este resultado muestra que la fase condensada es un "estado" energéticamente favorable para las moléculas de asfalto.

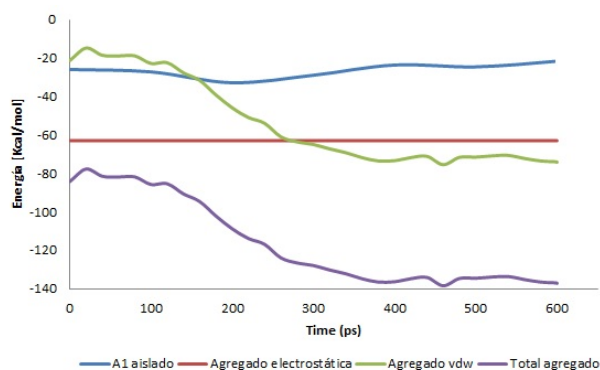


Figura 3.1: Energías de Agregación para la molécula A1 después de 1400ps de equilibración

Con respecto al mecanismo de agregación, se puede observar que, una vez alcanzado el equilibrio, las fuerzas de Van der Waals son solo levemente mayores en magnitud que las contribuciones electrostáticas. esto indica que para esta molécula el proceso de agregación está gobernado por ambas contribuciones. Es decir que el efecto de la estructura continental de la molécula A1 (principal responsable de la energía Van der Waals) y el aporte electrostático (debido principalmente a los heteroátomos ubicados en la periferia de la molécula), son prácticamente equivalentes y ninguna de las dos contribuciones se puede despreciar.

Para la especie A1 se obtuvo una energía de cohesión de $111,13 \text{ Kcal/mol}$ y un volumen molar de $1826,16 \text{ \AA}^3$, lo cual resulta en un valor para el parámetro de solubilidad de $20,573 \text{ MPa}^{1/2}$, el cual coincide con los resultados experimentales reportados para las moléculas de asfalto [20, 22, 19]. Esta concordancia del resultado obtenido utilizando simulación molecular y

los resultados experimentales sugiere que sugiere que el trabajo experimental realizado al implementar la simulación molecular fue exitoso.

La Figura 3.2 muestra las energías de agregación para la especie A2. Se puede observar que la energía para la molécula aislada se estabiliza alrededor de -50Kcal/mol , menor que el valor de energía observado para la molécula A1. Esta diferencia se debe a que la especie A2 presenta un núcleo aromático condensado formado por un mayor número de anillos que el núcleo de la molécula A1. Por esta razón, la molécula A2 presenta un potencial de agregación mayor en magnitud que la molécula A1. Igual que para la especie anterior, el valor de la energía total de interacción para la molécula rodeada de réplicas de ella misma y en condiciones periódicas es menor que el valor de energía registrado para la molécula aislada -alrededor de -150Kcal/mol . Nuevamente esto sugiere que el sistema se encuentra energéticamente favorecido en estado de agregación.

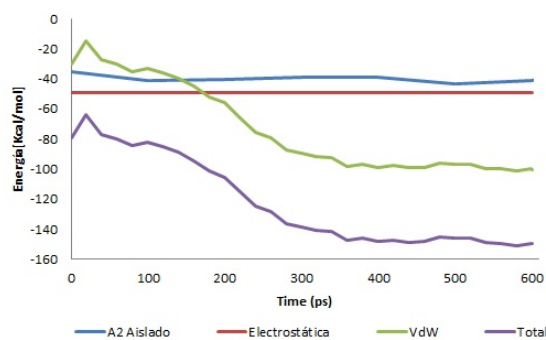


Figura 3.2: *Energías de Agregación para la molécula A2 después de 1400ps de equilibración*

Para la especie A2 se puede observar que la contribución electrostática es menor que para el caso anterior. Esto esto se debe a que A2 presenta cambios estructurales importantes,

tanto en la distribución y naturaleza de los heteroátomos como en el tamaño del núcleo aromático. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, la contribución electrostática no es despreciable.

Para la especie A2 se obtuvo un volumen molar de $2074,99\text{\AA}^3$ y una energía de cohesión de 110.38 Kcal/mol . El parámetro de solubilidad calculado por simulación molecular para la especie A2 fue de $19,52\text{MPa}^{1/2}$. Igual que en el caso anterior, este valor se encuentra dentro del rango esperado para una molécula tipo de asfalteno. El volumen molar de la molécula A2 es mayor que la molécula A1, lo cual explica la diferencia en los valores del parámetro y es consecuencia directa de las diferencias estructurales entre las dos moléculas.

La Figura 3.3 muestra los resultados obtenidos para las energías de la molécula A3. Igual que para los casos anteriores, el estado de agregación para esta especie se encuentra energéticamente favorecido. Para la molécula A3, las contribuciones electrostáticas son menores. Esto nuevamente es consecuencia de las diferencias estructurales entre las moléculas, al tener la molécula A3 una estructura con un centro rígido pero con ramificaciones de mayor longitud que las de las moléculas anteriormente consideradas. Esto genera un impedimento estérico para la formación de agregados.

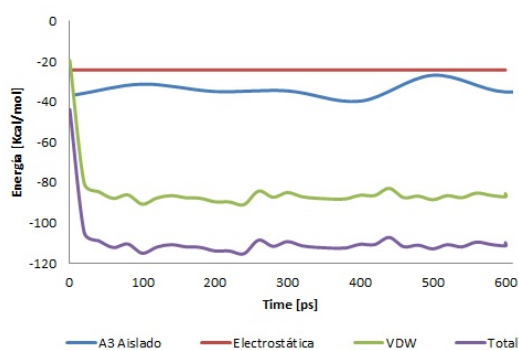


Figura 3.3: *Energías de Agregación para la molécula A3 después de 1400ps de equilibración*

Para la molécula A3 se obtuvo un volumen molar de $1934,66\text{\AA}^3$ y una energía de cohesión de 76.08 Kcal/mol . El parámetro de solubilidad obtenido para la molécula A3 fue de $16,54\text{MPa}^{1/2}$. Para esta molécula la diferencia energética entre el estado aislado y la molécula en el estado condensado simulado no es tan marcada como en los casos anteriores, por lo que el parámetro de solubilidad es menor.

La Figura 3.4 muestra los resultados obtenidos para las energías de interacción de la molécula A4. Nuevamente, los resultados obtenidos corroboran la tendencia a la agregación de los asfaltenos observada experimentalmente, siendo el sistema más estable energéticamente cuando la molécula se encuentra rodeada por réplicas de sí misma. La energía de Van der Waals para esta especie en estado aislado se estabiliza alrededor de -35Kcal/mol , y la energía total de interacción está alrededor de -170Kcal/mol . Estructuralmente, esta molécula presenta tres átomos de oxígeno y un átomo de azufre, por lo cual la contribución electrostática es alta. Adicionalmente, debido a que la especie A4 tiene una estructura archipiélago, la flexibilidad de la molécula permite una mayor movilidad en el espacio para compensar posibles impedimentos estéricos.

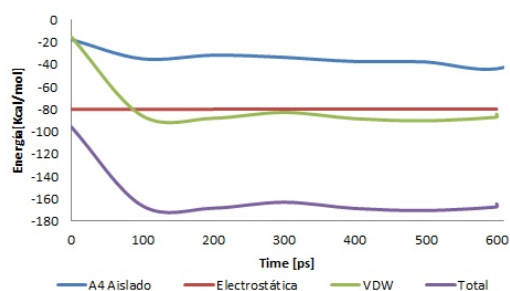


Figura 3.4: *Energías de Agregación para la molécula A4 después de 1400ps de equilibración*

Como resultado de las simulaciones se obtuvo un volumen molar para la molécula A4 de $2239,45\text{\AA}^3$ y una energía de cohesión de 135.47 Kcal/mol . El parámetro de solubilidad para la molécula A4 fue de $20,5\text{MPa}^{1/2}$. De nuevo, este valor del parámetro de solubilidad está dentro del rango de parámetros de solubilidad para las moléculas de asfalto.

3.2. Agregación de Monómeros Cruzados

Se realizaron simulaciones de 1 ns para las especies cruzadas y se compararon los resultados con la energía de agregación obtenida para la molécula rodeada de réplicas de sí misma. Se muestran los últimos 300 ps. Los esquemas de los monómeros cruzados se detallan en el Apéndice B.

La Figura 3.5 muestra las energías de agregación para la especie A1 en presencia de otras especies. La curva denotada A1A1 indica la energía total de no-enlace de la molécula A1 rodeada de réplicas de sí misma; la curva denotada A1A2 representa la energía total de agregación de la molécula A1 cuando está en presencia de la especie A2; análogamente se definen las curvas A1A3 y A1A4. De la figura se puede observar que la molécula A1 no muestra una preferencia de agregación marcada por ninguna de las especies. Sin embargo, parece tener menor energía con las moléculas A2 y A4. Este comportamiento se debe a dos fenómenos distintos, pero igualmente relevantes; por un lado, la molécula A2 presenta una estructura continental de mayor tamaño, lo cual genera una fuerte atracción debido a las fuerzas de Van der Waals asociadas a los anillos aromáticos. Por otra parte, la molécula A4

posee mayor libertad de movimiento al ser una estructura flexible, y además posee mayor cantidad de heteroátomos, por lo que puede distribuir las cargas en el espacio de una manera más óptima.

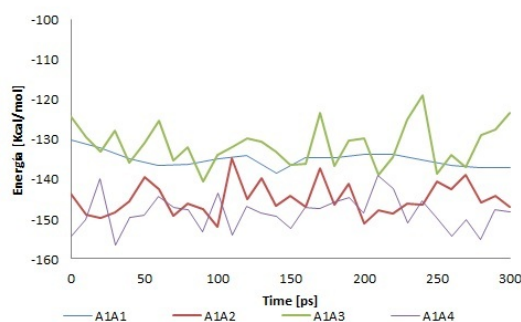


Figura 3.5: Energías de Agregación de A1 en presencia de otras especies de asfalto después de 700 ps de equilibración

La Figura 3.6 muestra las energías de agregación para la especie A2 en presencia de otras especies. La descripción de las curvas es análoga al caso anterior. Esta molécula exhibe un comportamiento similar a la especie A1, salvo que su energía en presencia de la especie A1 es la que brinda la configuración más estable. Aunque la especie A3 es similar en tamaño a la molécula A1, la presencia de oxígeno en la estructura rígida causa cierto efecto repulsivo que hace que la energía sea menor en magnitud que para el caso A2A1. De las Figuras 3.5 y 3.6 se puede ver que las configuraciones A1A2 y A2A1 son las que presentan menor energía para las moléculas A1 y A2. Si bien en el trabajo inicial de Navarro *et. al.* [15] las moléculas A1 y A2 se presentan como una sola estructura, surge la inquietud de si este era efectivamente el caso o si la fuerte de agregación que existe entre las dos especies originó un agregado de estabilidad tal que las pruebas experimentales lo consideraron como una gran molécula. Cabe resaltar

que la decisión de estudiar las dos especies por separado se tomó considerando parámetros como el peso molecular de las especies, lo cual sugiere que se trata de dos moléculas de asfalteno con una fuerza de atracción de gran magnitud actuando entre ellas.

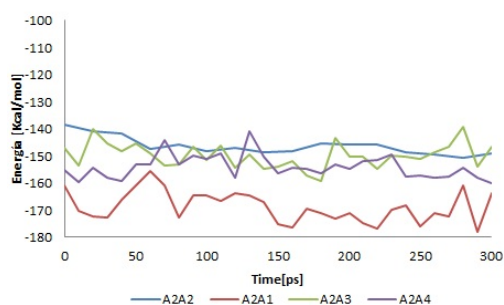


Figura 3.6: *Energías de Agregación de A2 en presencia de otras especies de asfalteno después de 700 ps de equilibración*

La Figura 3.7 muestra las energías de agregación para la especie A3 en presencia de otras especies. La descripción de las curvas es análoga a los casos anteriores. La energía de interacción por molécula observada para esta especie cuando está en presencia de sí misma es mayor que la energía por molécula cuando la molécula A3 está en presencia de otras especies. Esto nuevamente es evidencia del impedimento estérico ocasionado por las ramificaciones largas de esta molécula. Con las especies A1 y A2 presenta un comportamiento similar, con un estado energético más estable debido a la ausencia de oxígeno en la estructura de estas dos especies. Con la molécula A4 muestra una menor energía, lo cual indica un agregado más estable. Esto se debe a la estructura relajada de la molécula A4, que le permite distribuirse mejor en el espacio para equilibrar las cargas.

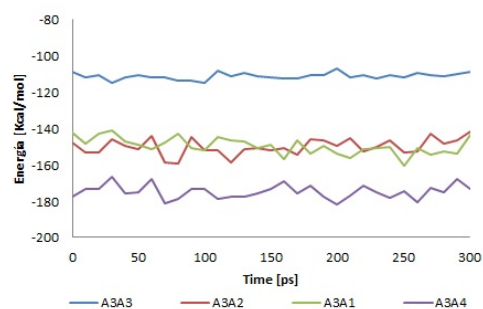


Figura 3.7: Energías de Agregación de A3 en presencia de otras especies de asfalteno después de 700 ps de equilibración

La Figura 3.8 muestra las energías de agregación para la especie A4. La descripción de las curvas es análoga a los casos anteriores. Esta especie exhibe mayor potencial asociativo que las moléculas con estructura tipo continental; sin embargo, muestra menor asociación con su propia especie. El comportamiento de la molécula A4 es similar frente a la presencia de A1, A2 y A3, siendo la energía en presencia de A3 ligeramente mayor.

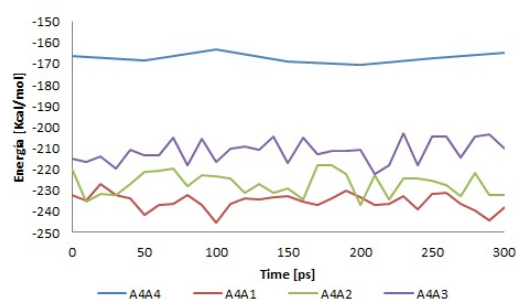


Figura 3.8: Energías de Agregación de A4 en presencia de otras especies de asfalteno después de 700 ps de equilibración

Debido a la estabilidad observada en los agregados de las moléculas, no es posible marcar pre-

ferencias sobre la asociación de las moléculas con otras de su misma especie en comparación con la asociación con moléculas de otras especies. Sin embargo, la composición elemental y la organización de la estructura de la molécula -tipo archipiélago o tipo continental- sí tienen un marcado efecto sobre los procesos de agregación. La presencia de heteroátomos cargados, en especial el oxígeno, contribuye en menor medida al proceso de agregación para moléculas rígidas, pero tiene el efecto contrario en moléculas tipo archipiélago que tienen mayor libertad de movimiento y pueden equilibrar espacialmente las cargas. Para las moléculas tipo continental, una mayor concentración de anillos en el núcleo de la estructura implica una menor energía de agregación, es decir, agregados más estables.

Capítulo 4

Conclusiones

Al finalizar este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

- *Las moléculas de asfalto tienden a formar agregados.* Para las cuatro moléculas de asfalto aquí estudiadas se encontró que las sustancias alcanzan un estado energético más favorable cuando se encuentran rodeadas de réplicas de sí mismas o de otros asfaltos en lugar de permanecer aisladas. Esto permite concluir que el modelo planteado reproduce de una manera adecuada el comportamiento asociativo de los asfaltos observado en la experiencia.
- *La energía de Van der Waals y las contribuciones electrostáticas son igualmente importantes en el proceso de agregación.* Para las cuatro especies consideradas en este estudio, los resultados de las simulaciones permiten concluir que las energías de Van der Waals asociadas a la presencia de anillos aromáticos y las contribuciones electrostáticas relacionadas con la presencia de heteroátomos son de igual relevancia en los procesos de agregación. Sin embargo, estos resultados no se pueden generalizar para todos los asfaltos, ya que para otras moléculas con una proporción diferente de

heteroátomos/anillos se pueden generar resultados diferentes.

- *Las ramificaciones largas en asfaltenos continentales (de centros rígidos) tienden a dificultar el proceso de agregación.* Debido al núcleo aromático condensado de gran tamaño característico de las moléculas tipo continental, la presencia de ramificaciones extensas ofrece un impedimento físico para el acercamiento de otras moléculas.
- *La flexibilidad de las estructuras tipo archipiélago facilita la agregación con otros asfaltenos pero de alguna manera impide la agregación consigo misma.* Debido a la presencia de numerosos heteroátomos en la estructura de la molécula tipo archipiélago, es posible que la flexibilidad propia de la molécula y que le permite asociarse bien con otros asfaltenos de menor contenido de heteroátomos, sea la que entorpezca la formación de auto-agregados.
- *Las técnicas de simulación molecular son adecuadas para el estudio del comportamiento de asfaltenos.* Los cálculos del parámetro de solubilidad muestran que las moléculas se encuentran dentro del rango establecido para las moléculas de asfalteno. Esto evidencia la capacidad del modelo de predecir de manera favorable el comportamiento de las especies.

Capítulo 5

Recomendaciones

El estudio de la agregación de asfaltenos en un ambiente aislado es un excelente punto de partida hacia una mejor comprensión de los fenómenos a los que obedece este fenómeno en los hidrocarburos. Sin embargo, este sistema dista mucho de las condiciones reales a las que se encuentran los asfaltenos. En este sentido, se proponen las siguientes temáticas de investigación:

- Se propone el estudio de la agregación de asfaltenos en presencia de un medio que presente la fase continua de hidrocarburos. La presencia de los distintos componentes del petróleo crudo puede afectar significativamente la agregación de asfaltenos. Particularmente, se propone analizar el efecto de la aromaticidad del crudo y de la presencia de gas disuelto en solución.
- Como continuación de este trabajo se propone estudiar la agregación bajo condiciones dinámicas y las propiedades macroscópicas de las sustancias que se ven afectadas en estas condiciones, como la viscosidad de los monómeros y de los agregados.

- Adicionalmente, se recomienda el estudio de la interacción de las moléculas de asfalto con las distintas superficies con las que tiene contacto, como son la roca yacimiento y las paredes de tubería. Esta interacción molécula-superficie es la que tiene lugar en el proceso de depositación de asfaltos.
- Finalmente, una vez comprendido el proceso de agregación de asfaltos, se propone la búsqueda de un mecanismo que permita inhibir la formación de agregados teniendo en cuenta las fuerzas que intervienen en este proceso.

Bibliografía

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science Publications, 2005.
- [2] P. Artola, F. E. Pereira, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. Müller, G. Jackson and A. J. Haslam, *Understanding the fluid phase behaviour of crude oil: Asphaltene precipitation*, Fluid Phase Equilibria, 306, 2011, 129-136.
- [3] M. Barcenas and Y. Duda, *Irreversible colloidal agglomeration in presence of associative inhibitors: Computer simulation Study*, Physics Letters A, 365, 2007, 454-457.
- [4] M. Barcenas and Y. Duda, *Inhibition of irreversible cluster-cluster aggregation of colloids*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 334, 2009, 137-141.
- [5] A. N. M. Carauta, P. R. Seidl and J. C. G. Correia, *Computational simulation of asphaltene aggregation*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
- [6] M. S. Diallo, T. Cagin, J. L. Faulon and W. A. Goddard III, *Thermodynamic properties of asphaltenes: a predictive approach based on computer assisted structure elucidation and atomistic simulations*, Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science, 40B, Elsevier Science B. V., 2000.
- [7] Y. Duda and C. Lira-Galeana, *Thermodynamics of asphaltene structure and aggregation*, Fluid Phase Equilibria, 241, 2006, 257-267.
- [8] A. Firoozabadi, *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*, McGraw-Hill, 1999.
- [9] D. Frenkel, M. Klein, M. Parrinello and B. Smit, *Understanding molecular simulation. From algorithms to applications*, Academic Press, 2002.
- [10] F. Frigerio and D. Molinari, *A multiscale approach to the simulation of asphaltenes*, Computational and Theoretical Chemistry, 975, 76-82, 2011.
- [11] M. Levitt, M. Hirshberg, R. Sharon and V. Dagget, *Potential energy function and parameters for simulations of the molecular dynamics of protein and nucleic acids*, Computer Physics Communications, 91 (1995), 215-231.
- [12] G. Lu, Y. Li, H. Song, Y. Yu and C. Wang, *Micromechanism of petroleum asphaltene aggregation*, Petrol. Explor. Develop., 2008, 35(1), 67-72.

- [13] G. A. Mansoori, *A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids*, Int. J. Oil, Gas and Coal Technology, Vol. 2, No 2, 2009.
- [14] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami and A. G. Marshal, *Asphaltenes, heavy oils and petroleomics*, Springer Science+Business Media, LLC, 2007.
- [15] L. Navarro, M. Álvarez, J. Grosso and U. Navarro, *Caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo Castilla. Evaluación de su interacción molecular*, CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol. 2, No 5, 2004.
- [16] S. Plimpton, *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, Journal of Computational Physics, Vol. 117, 1995, 1-19.
- [17] S. Punnapala, F. M. Vargas, *Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction*, Fuel, Vol. 108, 2013, 417-429.
- [18] A. K. Rappé and W. A. Goddard III, *Charge equilibration for Molecular Dynamics Simulations*, J. Phys. Chem., 1991, 95, 3358-3363.
- [19] E. Rogel, *Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 104, 1995, 85-93.
- [20] A. K. Tharanivasan, *Asphaltene precipitation from crude oil blends, conventional oils and oils with emulsified water*, Doctorate Thesis, Calgary, Alberta, Canada, 2012.
- [21] J. J. Verstraete, Ph. Schnongs, H. Dulot and D. Hudebine, *Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions*, Chemical Engineering Science, Vol. 65, 2010, 304-312
- [22] L. Vicente, C. Soto, H. Pacheco-Sánchez, J. Hernández-Trujillo and J. M. Martínez-Magadán, *Application of molecular simulation to calculate the miscibility of a model asphaltene molecule*, Fluid Phase Equilibria, 239, 2006, 100-106.
- [23] J. Wu, J. M. Prausnitz and A. Firoozabadi, *Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria*, AIChE Journal, Vol 4, No 5, 1998.

Apéndice A

Cargas Parciales

Detalle de las cargas parciales asignadas utilizando el método de Cargas Equivalentes.

Tabla A.1: Cargas parciales para la especie A1

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C1	cp	C	0,0340
C2	cp	C	0,0010
C3	cp	C	-0,1160
C4	cp	C	0,0020
C5	cp	C	-0,0100
C6	cp	C	0,0250
C7	cp	C	0,0040
C8	cp	C	0,0040
C9	cp	C	0,0210
C10	cp	C	0,0200
C11	cp	C	0,0020
C12	cp	C	0,0060
C13	cp	C	-0,1350
C14	cp	C	0,0210
C15	cp	C	0,0160
C16	cp	C	-0,0040
C17	cp	C	0,0000
C18	cp	C	0,0130
C19	cp	C	0,1330
C20	cp	C	-0,1340
C21	cp	C	-0,0030
C22	cp	C	-0,0030
C23	cp	C	0,0280
N1	np	N	-0,3650
C24	cp	C	-0,1170

Continued on next page

Tabla A.1 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C25	cp	C	0,0150
C26	cp	C	0,0150
S1	sp	S	-0,4120
C27	cp	C	0,0080
C28	c	C	-0,4050
C29	c	C	-0,2530
C30	c	C	-0,2270
C31	c	C	-0,2190
C32	c	C	-0,1070
C33	c	C	-0,2190
C34	c	C	-0,2930
C35	c	C	-0,4460
C36	c	C	-0,2370
C37	c	C	-0,1170
C38	c	C	-0,2550
C39	c	C	-0,3770
C40	c	C	-0,2660
C41	c	C	-0,2690
C42	c	C	-0,3100
C43	c	C	-0,4280
C44	c	C	-0,2250
C45	c	C	-0,1170
C46	c	C	-0,2680
C47	c	C	-0,4240
C48	c	C	-0,3890
C49	c	C	-0,1020
C50	c	C	-0,2410
C51	c	C	-0,1020
C52	c	C	-0,2720
C53	c	C	-0,4350
C54	c	C	-0,3770
C55	c	C	-0,3510
C56	c	C	-0,1210
C57	c	C	-0,3830
C58	c	C	-0,2170
C59	c	C	-0,0990
C60	c	C	-0,2110
C61	c	C	-0,2880
C62	c	C	-0,4190
C63	c	C	-0,3930
C64	cp	C	0,0260
H1	h	H	0,0840
H2	h	H	0,0560
H3	h	H	0,0600
H4	h	H	0,0830
H5	h	H	0,1000

Continued on next page

Tabla A.1 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H6	h	H	0,1280
H7	h	H	0,1440
H8	h	H	0,1070
H9	h	H	0,0980
H10	h	H	0,1130
H11	h	H	0,0950
H12	h	H	0,1190
H13	h	H	0,1360
H14	h	H	0,1640
H15	h	H	0,1520
H16	h	H	0,1490
H17	h	H	0,1490
H18	h	H	0,1360
H19	h	H	0,1450
H20	h	H	0,1250
H21	h	H	0,1120
H22	h	H	0,1560
H23	h	H	0,1280
H24	h	H	0,1400
H25	h	H	0,1400
H26	h	H	0,1310
H27	h	H	0,0980
H28	h	H	0,1360
H29	h	H	0,1480
H30	h	H	0,1470
H31	h	H	0,1510
H32	h	H	0,1520
H33	h	H	0,1640
H34	h	H	0,1280
H35	h	H	0,1510
H36	h	H	0,1170
H37	h	H	0,0890
H38	h	H	0,1190
H39	h	H	0,1730
H40	h	H	0,1290
H41	h	H	0,1470
H42	h	H	0,1250
H43	h	H	0,1130
H44	h	H	0,1470
H45	h	H	0,1180
H46	h	H	0,1460
H47	h	H	0,1320
H48	h	H	0,1610
H49	h	H	0,1380
H50	h	H	0,1150
H51	h	H	0,1490
Continued on next page			

Tabla A.1 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H52	h	H	0,1610
H53	h	H	0,1310
H54	h	H	0,1360
H55	h	H	0,1330
H56	h	H	0,1060
H57	h	H	0,1090
H58	h	H	0,1600
H59	h	H	0,1350
H60	h	H	0,1140
H61	h	H	0,1080
H62	h	H	0,1070
H63	h	H	0,1240
H64	h	H	0,0960
H65	h	H	0,1340
H66	h	H	0,1400
H67	h	H	0,1340
H68	h	H	0,1240
H69	h	H	0,1410
H70	h	H	0,1190
H71	h	H	0,1120
H72	h	H	0,1500
H73	h	H	0,1330
H74	h	H	0,1340
H75	h	H	0,1260
H76	h	H	0,1330
H77	h	H	0,1190
H78	h	H	0,1380
H79	h	H	0,1210
H80	h	H	0,0920
H81	h	H	0,1280
H82	h	H	0,1260
H83	h	H	0,1140
H84	h	H	0,0930

Tabla A.2: Cargas parciales para la especie A2

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C1	c	C	-0,421
C2	c	C	-0,251
C3	c	C	-0,29
C4	c	C	-0,234
C5	cp	C	-0,002
C6	cp	C	-0,109
C7	cp	C	0,141
C8	cp	C	0,032
C9	cp	C	-0,132
C10	cp	C	0,023
C11	cp	C	0,016
C12	cp	C	0,002
C13	cp	C	0,003
C14	cp	C	0,001
C15	cp	C	-0,127
C16	cp	C	0,003
C17	cp	C	0,026
C18	cp	C	0,004
C19	cp	C	-0,004
C20	cp	C	-0,104
S1	sp	S	-0,43
C21	cp	C	-0,018
C22	cp	C	-0,008
C23	cp	C	-0,008
C24	cp	C	0,006
C25	cp	C	0,006
C26	cp	C	-0,017
C27	cp	C	0,001
C28	cp	C	-0,006
C29	cp	C	0,008
C30	c	C	-0,229
C31	c	C	-0,086
C32	c	C	-0,233
C33	c	C	-0,232
C34	cp	C	0,023
C35	cp	C	0,026
C36	cp	C	0,023
C37	cp	C	-0,127
C38	cp	C	-0,011
C39	cp	C	-0,016
C40	cp	C	0,024
C41	cp	C	0,019
C42	cp	C	0,01
C43	cp	C	-0,004

Continued on next page

Tabla A.2 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C44	cp	C	0,159
N1	np	N	-0,335
C45	cp	C	-0,003
C46	cp	C	0,007
C47	cp	C	0,006
C48	cp	C	-0,014
C49	cp	C	-0,112
C50	cp	C	0,026
C51	cp	C	-0,006
S2	sp	S	-0,424
C52	cp	C	0,024
C53	cp	C	-0,033
C54	c	C	-0,239
C55	c	C	-0,09
C56	c	C	-0,104
C57	c	C	-0,382
C58	c	C	-0,403
C59	c	C	-0,42
C60	c	C	-0,205
C61	c	C	-0,259
C62	c	C	-0,27
C63	c	C	-0,418
C64	c	C	-0,132
C65	c	C	-0,406
C66	c	C	-0,264
C67	c	C	-0,271
C68	c	C	-0,284
C69	c	C	-0,433
C70	c	C	-0,259
C71	c	C	-0,434
C72	c	C	-0,061
C73	c	C	-0,21
C74	c	C	-0,108
C75	c	C	-0,221
C76	c	C	-0,247
C77	c	C	-0,283
C78	c	C	-0,424
C79	c	C	-0,382
C80	cp	C	0,024
H1	h	H	0,133
H2	h	H	0,144
H3	h	H	0,157
H4	h	H	0,137
H5	h	H	0,148
H6	h	H	0,142
H7	h	H	0,127

Continued on next page

Tabla A.2 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H8	h	H	0,119
H9	h	H	0,108
H10	h	H	0,041
H11	h	H	0,084
H12	h	H	0,082
H13	h	H	0,11
H14	h	H	0,111
H15	h	H	0,103
H16	h	H	0,122
H17	h	H	0,107
H18	h	H	0,129
H19	h	H	0,106
H20	h	H	0,112
H21	h	H	0,065
H22	h	H	0,087
H23	h	H	0,079
H24	h	H	0,119
H25	h	H	0,117
H26	h	H	0,122
H27	h	H	0,154
H28	h	H	0,152
H29	h	H	0,175
H30	h	H	0,128
H31	h	H	0,156
H32	h	H	0,131
H33	h	H	0,123
H34	h	H	0,137
H35	h	H	0,134
H36	h	H	0,123
H37	h	H	0,124
H38	h	H	0,143
H39	h	H	0,125
H40	h	H	0,125
H41	h	H	0,135
H42	h	H	0,138
H43	h	H	0,139
H44	h	H	0,134
H45	h	H	0,145
H46	h	H	0,139
H47	h	H	0,134
H48	h	H	0,139
H49	h	H	0,116
H50	h	H	0,153
H51	h	H	0,138
H52	h	H	0,155
H53	h	H	0,153

Continued on next page

Tabla A.2 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H54	h	H	0,147
H55	h	H	0,152
H56	h	H	0,173
H57	h	H	0,152
H58	h	H	0,143
H59	h	H	0,14
H60	h	H	0,133
H61	h	H	0,136
H62	h	H	0,14
H63	h	H	0,14
H64	h	H	0,137
H65	h	H	0,133
H66	h	H	0,099
H67	h	H	0,111
H68	h	H	0,123
H69	h	H	0,106
H70	h	H	0,104
H71	h	H	0,129
H72	h	H	0,124
H73	h	H	0,141
H74	h	H	0,142
H75	h	H	0,134
H76	h	H	0,137
H77	h	H	0,142
H78	h	H	0,151
H79	h	H	0,11
H80	h	H	0,131
H81	h	H	0,086
H82	h	H	0,134

Tabla A.3: Cargas parciales para la especie A3

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C1	cp	C	-0,124
C2	cp	C	0,015
C3	cp	C	0,231
C4	cp	C	0,008
C5	cp	C	0,002
C6	cp	C	-0,008
C7	cp	C	-0,029
C8	cp	C	0,036
C9	cp	C	0,004
C10	cp	C	-0,019
C11	cp	C	0,024
C12	cp	C	0,013
C13	cp	C	-0,009
C14	cp	C	0,027
S1	sp	S	-0,44
C15	cp	C	0,004
C16	cp	C	0,124
C17	cp	C	-0,002
C18	cp	C	-0,002
C19	cp	C	0,013
C20	cp	C	-0,119
C21	cp	C	-0,001
C22	cp	C	0,014
C23	cp	C	0,006
C24	cp	C	-0,119
C25	cp	C	0,002
C26	cp	C	0,043
C27	cp	C	0,022
C28	cp	C	-0,001
C29	c	C	-0,226
C30	c	C	-0,283
C31	c	C	-0,285
C32	c	C	-0,25
C33	c	C	-0,288
C34	c	C	-0,437
C35	c	C	-0,238
C36	c	C	-0,27
C37	c	C	-0,282
C38	c	C	-0,247
C39	c	C	-0,288
C40	c	C	-0,438
C41	c	C	-0,234
C42	c	C	-0,205
C43	c	C	-0,152

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C44	c	C	-0,226
C45	c	C	-0,276
C46	c	C	-0,441
C47	c	C	-0,401
O1	oh	O	-0,719
C48	c	C	-0,221
C49	c	C	-0,285
C50	c	C	-0,274
C51	c	C	-0,449
C52	c	C	-0,267
C53	c	C	-0,278
C54	c	C	-0,253
C55	c	C	-0,273
C56	c	C	-0,291
C57	c	C	-0,453
C58	c	C	-0,232
C59	c	C	-0,253
C60	c	C	-0,105
C61	c	C	-0,206
C62	c	C	-0,272
C63	c	C	-0,268
C64	c	C	-0,279
C65	c	C	-0,279
C66	c	C	-0,265
C67	c	C	-0,286
C68	c	C	-0,438
H1	h	H	0,065
H2	h	H	0,102
H3	h	H	0,06
H4	h	H	0,063
H5	h	H	0,159
H6	h	H	0,139
H7	h	H	0,141
H8	h	H	0,142
H9	h	H	0,149
H10	h	H	0,133
H11	h	H	0,153
H12	h	H	0,151
H13	h	H	0,154
H14	h	H	0,149
H15	h	H	0,136
H16	h	H	0,144
H17	h	H	0,149
H18	h	H	0,119
H19	h	H	0,13
H20	h	H	0,138

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H21	h	H	0,14
H22	h	H	0,134
H23	h	H	0,146
H24	h	H	0,151
H25	h	H	0,144
H26	h	H	0,15
H27	h	H	0,152
H28	h	H	0,146
H29	h	H	0,144
H30	h	H	0,137
H31	h	H	0,11
H32	h	H	0,113
H33	h	H	0,159
H34	h	H	0,225
H35	h	H	0,146
H36	h	H	0,143
H37	h	H	0,126
H38	h	H	0,15
H39	h	H	0,146
H40	h	H	0,143
H41	h	H	0,136
H42	h	H	0,142
H43	h	H	0,137
H44	h	H	0,136
H45	h	H	0,12
H46	ho	H	0,254
H47	h	H	0,117
H48	h	H	0,166
H49	h	H	0,144
H50	h	H	0,13
H51	h	H	0,129
H52	h	H	0,16
H53	h	H	0,137
H54	h	H	0,163
H55	h	H	0,134
H56	h	H	0,153
H57	h	H	0,148
H58	h	H	0,141
H59	h	H	0,148
H60	h	H	0,125
H61	h	H	0,121
H62	h	H	0,15
H63	h	H	0,147
H64	h	H	0,159
H65	h	H	0,137
H66	h	H	0,168

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H67	h	H	0,118
H68	h	H	0,143
H69	h	H	0,103
H70	h	H	0,14
H71	h	H	0,111
H72	h	H	0,116
H73	h	H	0,143
H74	h	H	0,083
H75	h	H	0,114
H76	h	H	0,122
H77	h	H	0,144
H78	h	H	0,142
H79	h	H	0,136
H80	h	H	0,141
H81	h	H	0,144
H82	h	H	0,142
H83	h	H	0,145
H84	h	H	0,148
H85	h	H	0,149
H86	h	H	0,151
H87	h	H	0,15
H88	h	H	0,143
H89	h	H	0,144
H90	h	H	0,136
H91	h	H	0,127
C69	cp	C	-0,093
C70	cp	C	0,244
C71	cp	C	0,001
C72	cp	C	-0,02
C73	cp	C	0,031
C74	cp	C	-0,019
C75	cp	C	0,011
C76	cp	C	0,027
C77	cp	C	0,02
C78	cp	C	0,049
C79	cp	C	-0,096
H92	h	H	0,063
C80	cp	C	-0,114
H93	h	H	0,107
C81	cp	C	-0,109
H94	h	H	0,095
C82	cp	C	0,015
C83	cp	C	0,004
C84	cp	C	-0,112
C85	c	C	-0,241
C86	c	C	-0,273

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C87	c	C	-0,275
H95	h	H	0,13
H96	h	H	0,134
H97	h	H	0,145
H98	h	H	0,146
H99	h	H	0,149
H100	h	H	0,154
C88	c	C	-0,247
H101	h	H	0,125
H102	h	H	0,134
C89	cp	C	-0,089
H103	h	H	0,116
C90	cp	C	0,137
C91	cp	C	0,005
C92	cp	C	0,012
C93	cp	C	-0,1
H104	h	H	0,067
C94	cp	C	0,004
C95	cp	C	0,246
C96	cp	C	0,042
C97	cp	C	-0,001
C98	cp	C	-0,015
C99	cp	C	0,113
S2	sp	S	-0,468
C100	c	C	-0,212
C101	c	C	-0,271
C102	c	C	-0,282
H105	h	H	0,146
H106	h	H	0,178
H107	h	H	0,203
H108	h	H	0,173
H109	h	H	0,156
H110	h	H	0,165
C103	c	C	-0,423
C104	c	C	-0,278
H111	h	H	0,159
H112	h	H	0,153
H113	h	H	0,154
H114	h	H	0,166
H115	h	H	0,166
O2	oh	O	-0,68
H116	ho	H	0,289
C105	c	C	-0,251
C106	c	C	-0,238
C107	c	C	-0,297
C108	c	C	-0,416

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H117	h	H	0,127
H118	h	H	0,128
H119	h	H	0,116
H120	h	H	0,2
H121	h	H	0,158
H122	h	H	0,161
H123	h	H	0,161
H124	h	H	0,161
H125	h	H	0,152
C109	c	C	-0,255
C110	c	C	-0,261
C111	c	C	-0,291
C112	c	C	-0,43
H126	h	H	0,131
H127	h	H	0,133
H128	h	H	0,153
H129	h	H	0,155
H130	h	H	0,163
H131	h	H	0,162
H132	h	H	0,148
H133	h	H	0,15
H134	h	H	0,154
C113	c	C	-0,255
C114	c	C	-0,276
C115	c	C	-0,286
C116	c	C	-0,278
H135	h	H	0,131
H136	h	H	0,139
H137	h	H	0,155
H138	h	H	0,143
H139	h	H	0,155
H140	h	H	0,154
H141	h	H	0,153
H142	h	H	0,144
C117	c	C	-0,251
H143	h	H	0,144
H144	h	H	0,12
C118	cp	C	-0,122
H145	h	H	0,093
C119	cp	C	-0,129
H146	h	H	0,109
C120	cp	C	0,006
C121	cp	C	0,056
C122	cp	C	0,223
C123	cp	C	0,022
C124	cp	C	0,017

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C125	cp	C	-0,113
C126	cp	C	0,006
C127	cp	C	-0,099
C128	c	C	-0,241
C129	c	C	-0,275
C130	c	C	-0,264
H147	h	H	0,125
H148	h	H	0,137
H149	h	H	0,146
H150	h	H	0,142
H151	h	H	0,152
H152	h	H	0,159
C131	c	C	-0,422
C132	c	C	-0,273
H153	h	H	0,151
H154	h	H	0,157
H155	h	H	0,155
H156	h	H	0,162
H157	h	H	0,151
C133	c	C	-0,218
C134	c	C	-0,238
C135	c	C	-0,257
H158	h	H	0,103
H159	h	H	0,216
H160	h	H	0,136
H161	h	H	0,148
H162	h	H	0,189
C136	c	C	-0,426
C137	c	C	-0,285
H163	h	H	0,151
H164	h	H	0,156
H165	h	H	0,153
H166	h	H	0,162
H167	h	H	0,155
O3	oh	O	-0,747
H168	ho	H	0,298
H169	h	H	0,064
H170	h	H	0,1
H171	h	H	0,089
C138	c	C	-0,248
C139	c	C	-0,203
C140	c	C	-0,113
C141	c	C	-0,228
C142	c	C	-0,272
C143	c	C	-0,261
C144	c	C	-0,287

Continued on next page

Tabla A.3 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C145	c	C	-0,421
H172	h	H	0,146
H173	h	H	0,14
H174	h	H	0,148
H175	h	H	0,156
H176	h	H	0,163
H177	h	H	0,162
H178	h	H	0,156
H179	h	H	0,157
H180	h	H	0,154
O4	oh	O	-0,664
H181	ho	H	0,277
H182	h	H	0,146
H183	h	H	0,116
H184	h	H	0,166
H185	h	H	0,118
H186	h	H	0,155
H187	h	H	0,124
H188	h	H	0,11
H189	h	H	0,223

Tabla A.4: Cargas parciales para la especie A4

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H1	h	H	0,127
C1	cp	C	-0,093
C2	cp	C	0,244
C3	cp	C	0,001
C4	cp	C	-0,02
C5	cp	C	0,031
C6	cp	C	-0,019
C7	cp	C	0,011
C8	cp	C	0,027
C9	cp	C	0,02
C10	cp	C	0,049
C11	cp	C	-0,096
H2	h	H	0,063
C12	cp	C	-0,114
H3	h	H	0,107
C13	cp	C	-0,109
H4	h	H	0,095
C14	cp	C	0,015
C15	cp	C	0,004
C16	cp	C	-0,112
C17	c	C	-0,241
C18	c	C	-0,273
C19	c	C	-0,275
H5	h	H	0,13
H6	h	H	0,134
H7	h	H	0,145
H8	h	H	0,146
H9	h	H	0,149
H10	h	H	0,154
C20	c	C	-0,247
H11	h	H	0,125
H12	h	H	0,134
C21	cp	C	-0,089
H13	h	H	0,116
C22	cp	C	0,137
C23	cp	C	0,005
C24	cp	C	0,012
C25	cp	C	-0,1
H14	h	H	0,067
C26	cp	C	0,004
C27	cp	C	0,246
C28	cp	C	0,042
C29	cp	C	-0,001
C30	cp	C	-0,015

Continued on next page

Tabla A.4 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C31	cp	C	0,113
S1	sp	S	-0,468
C32	c	C	-0,212
C33	c	C	-0,271
C34	c	C	-0,282
H15	h	H	0,146
H16	h	H	0,178
H17	h	H	0,203
H18	h	H	0,173
H19	h	H	0,156
H20	h	H	0,165
C35	c	C	-0,423
C36	c	C	-0,278
H21	h	H	0,159
H22	h	H	0,153
H23	h	H	0,154
H24	h	H	0,166
H25	h	H	0,166
O1	oh	O	-0,68
H26	ho	H	0,289
C37	c	C	-0,251
C38	c	C	-0,238
C39	c	C	-0,297
C40	c	C	-0,416
H27	h	H	0,127
H28	h	H	0,128
H29	h	H	0,116
H30	h	H	0,2
H31	h	H	0,158
H32	h	H	0,161
H33	h	H	0,161
H34	h	H	0,161
H35	h	H	0,152
C41	c	C	-0,255
C42	c	C	-0,261
C43	c	C	-0,291
C44	c	C	-0,43
H36	h	H	0,131
H37	h	H	0,133
H38	h	H	0,153
H39	h	H	0,155
H40	h	H	0,163
H41	h	H	0,162
H42	h	H	0,148
H43	h	H	0,15
H44	h	H	0,154

Continued on next page

Tabla A.4 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
C45	c	C	-0,255
C46	c	C	-0,276
C47	c	C	-0,286
C48	c	C	-0,278
H45	h	H	0,131
H46	h	H	0,139
H47	h	H	0,155
H48	h	H	0,143
H49	h	H	0,155
H50	h	H	0,154
H51	h	H	0,153
H52	h	H	0,144
C49	c	C	-0,251
H53	h	H	0,144
H54	h	H	0,12
C50	cp	C	-0,122
H55	h	H	0,093
C51	cp	C	-0,129
H56	h	H	0,109
C52	cp	C	0,006
C53	cp	C	0,056
C54	cp	C	0,223
C55	cp	C	0,022
C56	cp	C	0,017
C57	cp	C	-0,113
C58	cp	C	0,006
C59	cp	C	-0,099
C60	c	C	-0,241
C61	c	C	-0,275
C62	c	C	-0,264
H57	h	H	0,125
H58	h	H	0,137
H59	h	H	0,146
H60	h	H	0,142
H61	h	H	0,152
H62	h	H	0,159
C63	c	C	-0,422
C64	c	C	-0,273
H63	h	H	0,151
H64	h	H	0,157
H65	h	H	0,155
H66	h	H	0,162
H67	h	H	0,151
C65	c	C	-0,218
C66	c	C	-0,238
C67	c	C	-0,257

Continued on next page

Tabla A.4 – continued from previous page

Identificador	Tipo	Elemento	Carga
H68	h	H	0,103
H69	h	H	0,216
H70	h	H	0,136
H71	h	H	0,148
H72	h	H	0,189
C68	c	C	-0,426
C69	c	C	-0,285
H73	h	H	0,151
H74	h	H	0,156
H75	h	H	0,153
H76	h	H	0,162
H77	h	H	0,155
O2	oh	O	-0,747
H78	ho	H	0,298
H79	h	H	0,064
H80	h	H	0,1
H81	h	H	0,089
C70	c	C	-0,248
C71	c	C	-0,203
C72	c	C	-0,113
C73	c	C	-0,228
C74	c	C	-0,272
C75	c	C	-0,261
C76	c	C	-0,287
C77	c	C	-0,421
H82	h	H	0,146
H83	h	H	0,14
H84	h	H	0,148
H85	h	H	0,156
H86	h	H	0,163
H87	h	H	0,162
H88	h	H	0,156
H89	h	H	0,157
H90	h	H	0,154
O3	oh	O	-0,664
H91	ho	H	0,277
H92	h	H	0,146
H93	h	H	0,116
H94	h	H	0,166
H95	h	H	0,118
H96	h	H	0,155
H97	h	H	0,124
H98	h	H	0,11
H99	h	H	0,223

Apéndice B

Monómeros Cruzados

A continuación se muestran los esquemas de partida para los monómeros cruzados.

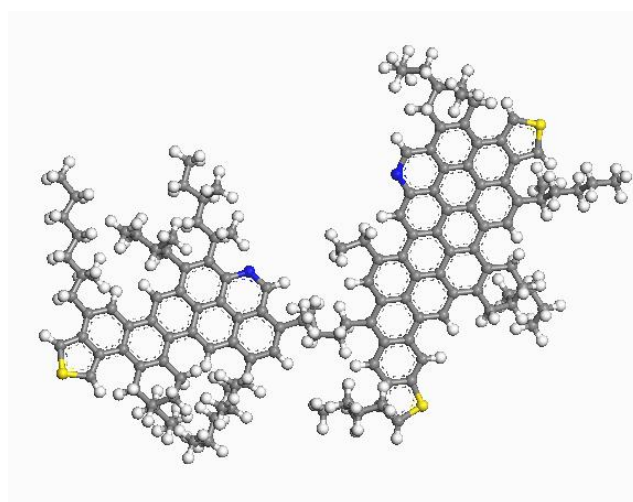


Figura B.1: *Modelo para el agregado A1A2*

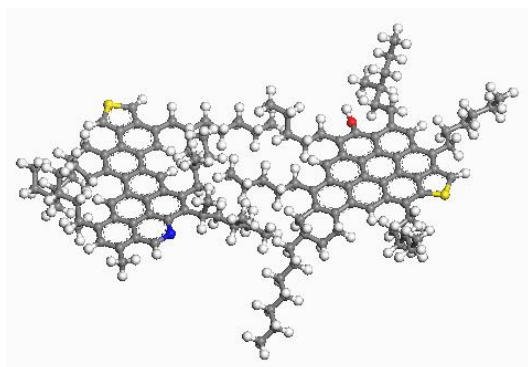


Figura B.2: *Modelo para el agregado A1A3*

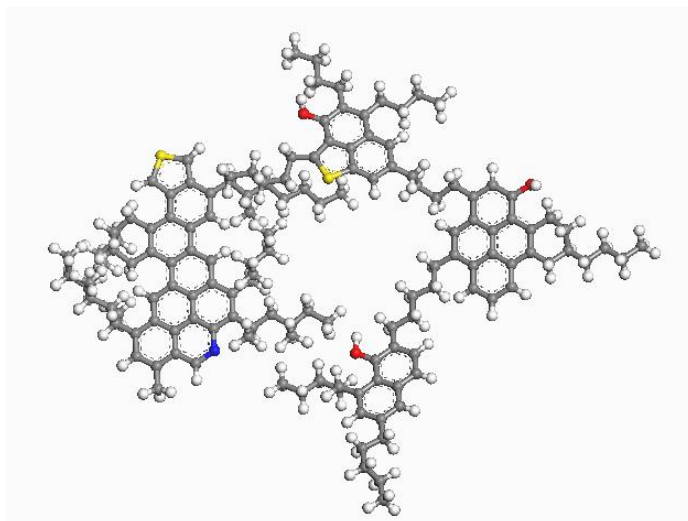


Figura B.3: *Modelo para el agregado A1A4*

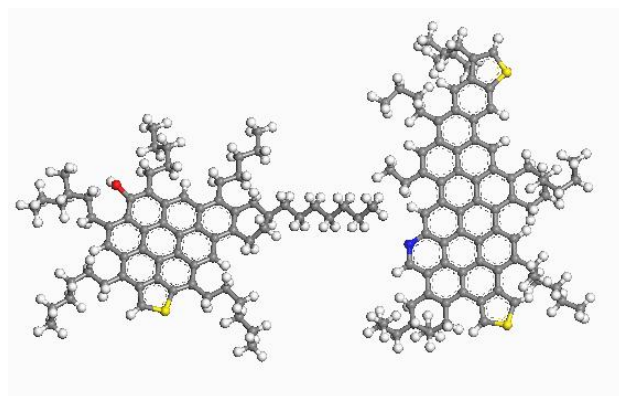


Figura B.4: *Modelo para el agregado A2A3*

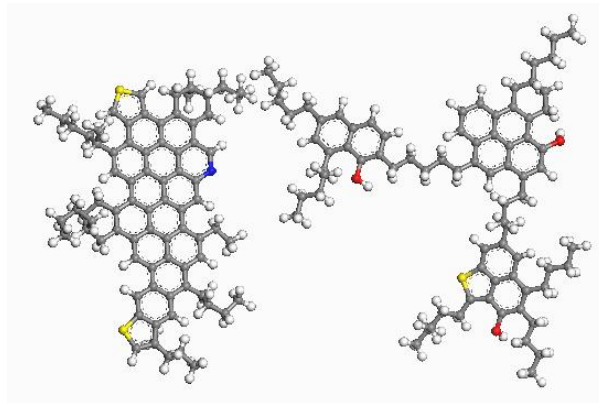


Figura B.5: *Modelo para el agregado A2A4*

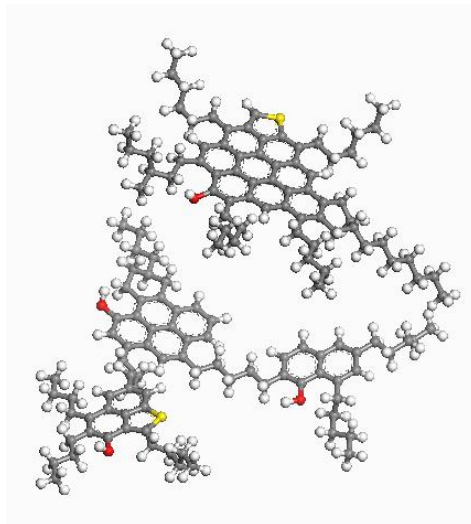


Figura B.6: *Modelo para el agregado A3A4*