

# Modelo matemático para predecir el comportamiento termodinámico de los orgánicos pesados en el crudo.

Jairo Antonio Sepúlveda G.<sup>1</sup>

Luis Fernando Bonilla C.<sup>2</sup>

Carmen Pinzón T.<sup>3</sup>

Edna Marcela Salas <sup>4</sup>

Andrés Hernando Cardona <sup>5</sup>

*La investigación hace parte del convenio entre la UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA, ECOPETROL-ICP y COLCIENCIAS para obtener un modelo matemático que prediga el comportamiento termodinámico de los orgánicos pesados en el crudo. Se han desarrollado una serie de modelos matemáticos para caracterizar la fracción pesada de los hidrocarburos y predecir el comportamiento de fases (equilibrio líquido-vapor) de los fluidos de yacimientos petrolíferos a partir de ecuaciones de estado cúbicas.*

## 1. Introducción

Es bien reconocida a nivel mundial la necesidad de entender la naturaleza de los compuestos orgánicos pesados del crudo entre ellos las parafinas y los asfaltenos y su incidencia en la producción y procesamiento del petróleo.

El petróleo contenido en el yacimiento antes de su producción se encuentra en estado de equilibrio termodinámico. En el transcurso de la producción de crudo a través de la formación ocurren reducciones de la presión y temperatura, con lo que se pierde el equilibrio y se pueden originar depósitos de asfaltenos y parafinas.

---

<sup>1</sup> Magister en Ingeniería de Petróleos. Universidad Nacional Autónoma de México. Profesor Facultad de Ingeniería Universidad Surcolombiana.

<sup>2</sup> Magister en Ingeniería de Petróleos. Universidad de Oklahoma.

<sup>3</sup> Estudiante Especialización en Sistemas Dinámicos. Universidad Surcolombiana.

<sup>4</sup> Ingeniera de Petróleos. Universidad Surcolombiana.

<sup>5</sup> Ingeniero de Petróleos. Universidad Surcolombiana.

Además, la utilización de métodos de recuperación secundarios y terciarios involucran la introducción de fluidos miscibles al crudo lo cual genera alteraciones en el comportamiento de fases de los hidrocarburos así como en la roca y en la conducción de los fluidos, que originan la precipitación de los compuestos orgánicos pesados.

Los depósitos de parafina incrementan los costos de producción debido a la disminución de la capacidad de flujo, gastos resultantes de la remoción periódica de los depósitos y el tiempo en el cual no se está produciendo.

La depositación de asfaltenos se constituye en un problema debido a las pérdidas económicas ocasionadas por taponamiento de los poros de la formación, reducción de la permeabilidad, formación de emulsiones estables e inversión de la humectabilidad lo que conduce a disminuir la productividad.

La formulación de un modelo matemático para predecir el comportamiento termodinámico de los orgánicos en el crudo permitirá anticiparse a los fenómenos de depositación y consecuentemente su formulación representa una herramienta valiosa para prevenir en primer lugar o remediar los efectos producidos por la floculación o depositación de asfaltenos y parafinas.

## **2. Definición de parafinas y asfaltenos**

La industria del petróleo llama parafinas a los hidrocarburos saturados de moléculas de alcanos superiores a  $C_{18}H_{38}$ . Los depósitos de ceras parafínicas consisten de una mezcla de cadena lineales y ramificadas de hidrocarburos en el rango de  $C_{18}H_{38}$  al  $C_{60}H_{122}$  o superiores, generalmente mezclados con otros materiales orgánicos e inorgánicos como crudo, gomas, resinas, material asfáltico, sal, arena, arcilla y agua (Newberry and Barker, 1985).

Los asfaltenos están presentes en el crudo en forma de partículas coloidales dispersas; su estructura química consiste de cadenas alifáticas con anillos aromáticos que contienen heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre. De acuerdo a la solubilidad, se definen como la fracción del crudo que es soluble en hidrocarburos aromáticos como benceno o tolueno e insoluble en alcanos de cadenas livianas como pentano, hexano o heptano.

### 3. Ecuaciones de estado cúbicas

Una ecuación que relacione datos de presión, volumen y composición, constituye una ecuación de estado. Estas pueden clasificarse en cúbicas y no cúbicas. Cardona y Peña (2000) presentan una recopilación de diferentes ecuaciones de estado, desde la ecuación de Van der Waals en 1873 hasta la ecuación de estado de Jan-Tsai en 1991.

La principal fortaleza de las ecuaciones de estado es la evaluación simultánea termodinámicamente consistente de las propiedades del líquido y del vapor cuando existen las dos fases. Usan el principio de los estados correspondientes, las propiedades críticas de los componentes puros y el factor acéntrico para caracterizar un componente dado. Se pueden extender a mezclas de fluidos usando reglas de mezclas apropiadas.

La ecuación de estado de Peng Robinson es la ecuación cúbica más utilizada en la industria del petróleo. A continuación se presentan las expresiones más generales utilizadas en la Ecuación de Estado de Peng Robinson que es la ecuación empleada en el modelo para predecir el comportamiento de fases de los hidrocarburos (Firoozabadi, 1999).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha}{V(V+b) - b(V-b)} \quad (1)$$

Donde

$$a_c = 0.457235R^2 T_c^2/P_c \quad (2)$$

$$b = 0.077796RT_c/P_c \quad (3)$$

$$a = [1 + m(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.5422 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (5)$$

P = Presión absoluta del sistema

P<sub>c</sub> = Presión crítica

R = Constante universal de los gases

T<sub>c</sub> = Temperatura crítica

T<sub>r</sub> = Temperatura reducida

ω = Factor acéntrico

T = Temperatura absoluta del sistema

V = Volumen molar del sistema

#### **4. Modelamiento matemático**

Para formular el modelo matemático es necesario primero describir el comportamiento del crudo y posteriormente adicionarle la presencia de asfaltenos y parafinas.

Los pasos para describir el comportamiento del crudo son :

- a. Fraccionamiento del componente C7+ en el número de pseudocomponentes deseados.
- b. Equilibrio líquido-vapor.
- c. Equilibrio líquido-sólido

##### **4.1. Caracterización de la fracción C7+**

La descripción apropiada de los componentes del crudo es necesaria para modelar con exactitud el comportamiento de fases. La exactitud de la descripción PVT (Presión - Volumen - Temperatura) se mejora usando un gran número de componentes. Sin embargo, los requerimientos de memoria y el tiempo del computador limitan el número de compuestos que pueden usarse para representar la fracción C7+. Rubiano, J.F. y Botero, O.F. (2000) presentan los métodos de fraccionamiento y agrupamiento de la fracción C<sub>7+</sub> existentes en la literatura con sus respectivos planteamientos matemáticos y bases teóricas.

La caracterización de la fracción C7+ se hizo con base en la termodinámica continua. Es un procedimiento donde la composición de una mezcla multicomponente se representa a través de una función de distribución continua de alguna propiedad característica tal como el peso molecular. Las fracciones molares de los pseudocomponentes y los pesos moleculares son determinados usando cuadratura Gaussiana.

Las propiedades críticas y los factores acéntricos de los pseudocomponentes se necesitan para el cálculo del comportamiento de fases usando la ecuación de estado. En este modelo se usan las correlaciones de Twu para el cálculo de las propiedades críticas, y para el factor acéntrico se utiliza la correlación de Edmister.

##### **4.2. Equilibrio líquido-vapor**

Los cálculos de equilibrio líquido-vapor de especial importancia en Ingeniería de Petróleos son : separación instantánea o Flash (Figura 1) y

presiones de saturación (presiones de burbuja y de rocío), Figura 2  
Diagrama P-T.

#### 4.2.1. Separación Flash o Instantánea

Los cálculos flash se efectúan con el objeto de encontrar la fracción de vapor, la fracción de líquido y las composiciones molares en equilibrio en las fases presentes de cada uno de los componentes, conociendo la composición global de los componentes en la mezcla.

En la figura 1, se presenta un esquema de separación instantánea (flash) a temperatura y presión constante.

La separación instantánea se describe mediante cuatro tipos de ecuaciones: balance de materia total, balance de materia por componente, ecuaciones restrictivas de las composiciones de las fases y ecuaciones termodinámicas del equilibrio de fases. Se asume como base de cálculo una mol de hidrocarburo:

- Balance de materia total:

$$L + V = F \quad (6)$$

Donde

L = Número de moles en la fase líquida

V = Número de moles en la fase vapor

- Balance de materia por componente:

$$Fz_i = x_iL + y_iV \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (7)$$

Donde

$z_i$  = Fracción molar del componente  $i$

$x_i$  = Fracción molar del componente  $i$  en la fase líquido

$y_i$  = Fracción molar del componente  $i$  en la fase vapor

$N$  = Número total de componentes

- Ecuaciones restrictivas:

$$\sum_{i=1}^N z_i = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (8)$$

• Ecuaciones termodinámicas del equilibrio de fases. La ecuación fundamental es:

$$f_i^L = f_i^V \quad (9)$$

Donde

$f_i^L$  = Fugacidad del componente i en la fase líquida

$f_i^V$  = Fugacidad del componente i en la fase vapor

La relación de equilibrio para un componente se define como :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \quad (10)$$

Donde

$K_i$  = Constante de equilibrio del componente i

$\Phi_i^L$  = Coeficiente de fugacidad líquido del componente i

$\Phi_i^V$  = Coeficiente de fugacidad vapor del componente i

Resolviendo para  $x_i$  se tiene :

$$x_i = \frac{z_i}{L + K_i V} \quad (11)$$

Resolviendo para  $y_i$  se tiene :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{L + K_i V} \quad (12)$$

Sustituyendo las ecuaciones 11 y 12 en 8 se tiene :

$$g(v) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1.0)}{1 + V (K_i - 1.0)} = 0.0 \quad (13)$$

El coeficiente de fugacidad,  $\Phi_i$ , de la ecuación 10 puede relacionarse con propiedades que se pueden evaluar usando relaciones termodinámicas :

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (14)$$

Donde

$\Phi_i$	=	Coeficiente de fugacidad componente i
R	=	Constante universal de los gases
T	=	Temperatura del sistema
V	=	Volumen
P	=	Presión del sistema
n	=	Número de moles del sistema
Z	=	Factor de compresibilidad

El coeficiente de fugacidad de la ecuación 14 se puede evaluar con una ecuación de estado cúbica.

Los pasos más generales para la realización de los cálculos flash son :

• Se calcula un  $K_i$  inicial a una temperatura y presión específicas usando la correlación de Wilson :

$$K_i = \frac{P_{c_i}}{P} \exp \left[ 537 (1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \right] \quad (15)$$

Donde

$K_i$	=	Constante de Equilibrio del componente i
$P_{c_i}$	=	Presión crítica del componente i
$T_{c_i}$	=	Temperatura crítica del componente i
P	=	Presión del sistema
T	=	Temperatura del sistema
$\omega$	=	Factor acéntrico del componente i

- Se resuelve la ecuación de Rachford-Rice (ecuación 13) mediante el método iterativo de Newton Raphson con el objeto de determinar el número de moles en la fase vapor.
- Se calculan los  $x_i$  y  $y_i$  de las ecuaciones 11 y 12 respectivamente; con lo anterior se evalúan los parámetros de la ecuación de estado cúbica y de esta manera se hallan los factores de compresibilidad de la fase líquida y vapor.
- Se calculan los coeficientes de fugacidad de cada uno de los componentes en la fase líquida y vapor.
- Se evalúan los  $K_i$  a partir de los coeficientes de fugacidad.

- Se realiza un test de convergencia; se comparan los  $K_i$  calculados mediante la ecuación de Wilson con los calculados con la ecuación de estado de Peng Robinson; si se logra la convergencia se ha llegado a la solución final, de lo contrario se hacen los  $K$  iniciales igual a los calculados con la ecuación de estado cúbica y se repiten los cálculos flash hasta alcanzar la convergencia.

#### 4.2.2. Presiones de saturación

La presión a la cual se encuentra en equilibrio el líquido con una cantidad infinitesimal de gas se denomina presión de burbuja

- **Presión de burbuja:** encontrar  $P, y_1, y_2, \dots, y_N$  a una  $T, x_1, x_2, \dots, x_N$ . (16)

Por otro lado, la presión a la cual se encuentra en equilibrio una cantidad infinitesimal de líquido se llama presión de rocío.

- **Presión de rocío:** encontrar  $P, x_1, x_2, \dots, x_N$  a una  $T, y_1, y_2, \dots, y_N$ . (17)

Para el punto de burbuja, el criterio de equilibrio debe satisfacerse mediante la siguiente ecuación :

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N K_i x_i = 1 \quad (18)$$

Para el punto de rocío se tiene similarmente :

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i k_i = 1 \quad (19)$$

Las ecuaciones 18 y 19 deben resolverse mediante un método iterativo. En el programa desarrollado dentro de la investigación se utilizó el método acelerado de sustitución sucesiva (Xu, Danesh y Todd, 1992).

En estos momentos se está trabajando en el desarrollo del modelo para simular el comportamiento del equilibrio líquido-sólido, con el objeto de predecir el comportamiento termodinámico de los orgánicos pesados en crudo (asfaltenos y parafinas).



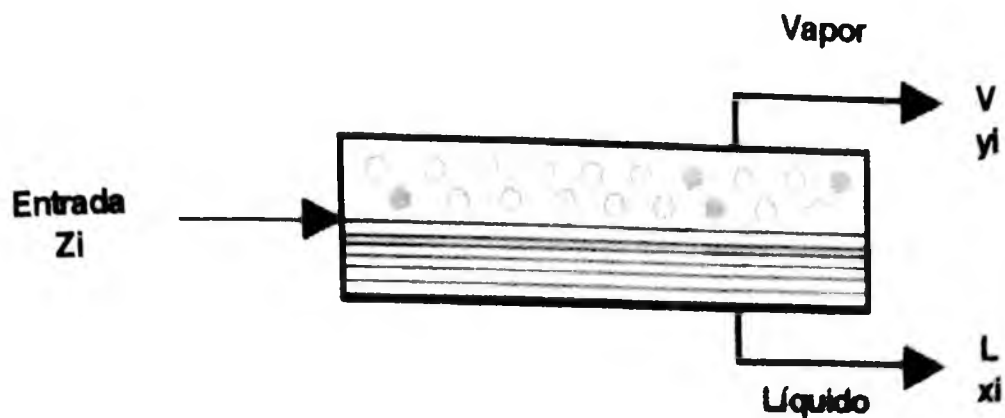


Figura 1. Esquema de separación instantánea

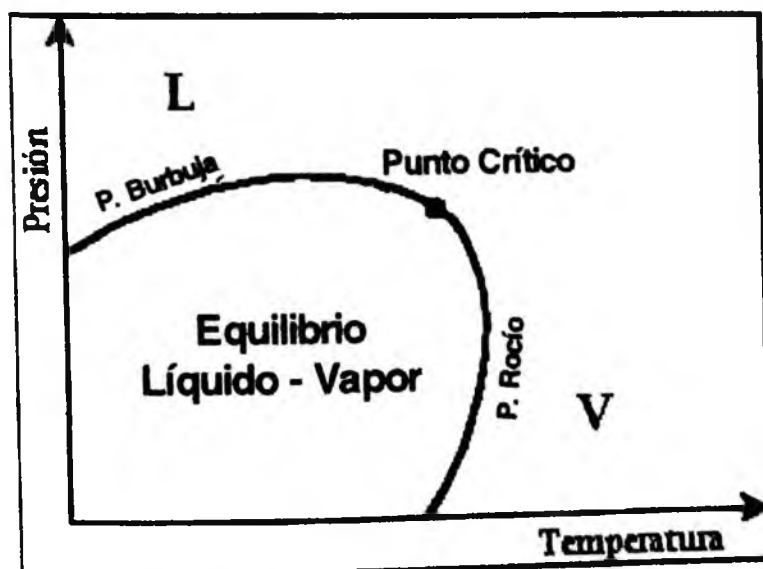


Figura 2. Diagrama Presión Vs Temperatura

## **Bibliografía**

CARDONA, Andrés H. y PENA, Lenin. Tesis Desarrollo de un Software Orientado a la descripción de las condiciones de Equilibrio Líquido-Vapor para sistemas multicomponentes de hidrocarburos. Universidad Surcolombiana, Neiva, Marzo, 2000

DANESH, Ali. PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1998.

DANESH, A., XU, D. y TODD, A.C. An accelerated successive substitution method for calculation of saturation pressure of multicomponent fluids. Publicado en Fluid Phase Equilibria. Elsevier Science Publishers, Vol. 72 No. 15. Amsterdam, 1992.

FIROOZABADI, Abbas. Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs McGrawHill, United States, 1999.

NEWBERRY, M.E. and BARKER, K. M., Formation Damage Prevention Through The Control of Paraffin and Asphaltene Deposition. SPE 13796, March, 1985.

RUBIANO, Jhon Fernando y BOTERO, Oscar Fabian. Desarrollo de un software orientado a la caracterización de la fracción pesada  $C_{7+}$  de sistemas multicomponentes de hidrocarburos. Universidad Surcolombiana, Neiva, Marzo, 2000.