



Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

CORRELAÇÃO CEPGN PARA O PESO MOLECULAR DA FRAÇÃO C⁺

Rocha, P.S.R.¹, Alves, D.C.R.², Costa, G.M.N.²

¹ PETROBRAS – Unidade de Negócios da Bahia Av. ACM, 1.113, Itaigara – CEP: 41.859-900 – Salvador – BA,

e-mail: psrocha@petrobras.com.br

² Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural (CEPGN) – Universidade Salvador (UNIFACS) Av. Cardeal da Silva, 132, Federação – CEP: 40.220-141 – Salvador – BA,

e-mail: gloria.costa@unifacs.br

Resumo – Apesar de existirem na literatura correlações para o cálculo do peso molecular de frações de petróleo não está disponível uma correlação para o peso molecular de C⁺. Utilizando como base de dados informações da literatura, sobre composição, temperatura e pressão de saturação para 65 óleos, foi desenvolvida a correlação CEPGN para o peso molecular da fração C⁺. A grande vantagem desta correlação é a conversão da composição mássica em composição molar do óleo, na ausência do valor experimental do seu peso molecular, evitando assim a técnica de tentativa e erro. O desvio médio percentual de 5,04% foi obtido em sua validação, sendo neste caso testados 15 outros óleos da literatura.

Palavras-Chave: pressão de saturação; resíduo; peso molecular; óleo.

Abstract – Although one can find correlations in literature to determine molecular weights of oil fractions, a specific correlation to calculate molecular weight of C⁺ fraction is not available. Using, as data base, literature information on composition, temperature and saturation pressure for 65 oils, it was developed a CEPGN correlation to calculate the molecular weight of the C⁺ fraction. The advantage of this correlation is the mass composition conversion into molar composition of oil when its experimental molecular weight is missing, bypassing this way the trial-and-error procedure. The average error of 5,04% was obtained in validating the correlation by testing 15 other oils from literature.

Keywords: saturation pressure, residua, molecular weight, oil.

1. Introdução

Os dados analíticos de medidas cromatográficas estão disponíveis em termos de frações mássicas. Porém, na utilização de uma equação de estado para o cálculo de qualquer tipo de equilíbrio de fases, as composições das fases devem ser necessariamente expressas em termos de fração molar. O peso molecular do resíduo (C^+) é especialmente importante devido as suas características como mistura indefinida de diferentes componentes. Desde que se tenha disponível o valor experimental do peso molecular do óleo e utilizando as tabelas de Whitson (1983) para o peso molecular das frações, pode-se obter o peso molecular de C^+ e, como consequência, a conversão da fração em peso para fração molar ser rapidamente realizada. Porém, na ausência do valor experimental do peso molecular, uma técnica de tentativa e erro deve ser a opção de cálculo. Neste caso, atribui-se um valor ao peso molecular de C^+ e a conversão de fração mássica em fração molar é realizada. Esta composição molar é o dado de entrada no simulador para o cálculo do ponto de bolha na temperatura do reservatório. A estimativa do peso molecular de C^+ está correta quando o valor da pressão de saturação estimada no simulador estiver o mais próximo possível do valor medido experimentalmente para este óleo. Observa-se que, neste caso, está implícito que o valor do peso molecular de C^+ está intimamente relacionado ao sistema de caracterização do óleo contido no simulador. Ou seja, com simuladores diferentes e técnicas de caracterização diferentes obtém-se valores diferentes de peso molecular de C^+ , os quais são, porém, internamente coerentes com as simulações subseqüentes a este ajuste. Esta etapa de tentativa e erro é, pois, a etapa inicial de simulações PVT, simulações de Pressões Mínimas de Miscibilidades, etc. É importante ressaltar que mesmo nos simuladores que apresentam a fração mássica como opção de composição de entrada, como, por exemplo, o WinProp, é necessária a escolha da fração mais pesada como sendo representativa do resíduo, o que se traduz novamente em termos de tentativa e erro da escolha do peso molecular de C^+ .

Apesar de existirem na literatura correlações para o cálculo do peso molecular de frações de petróleo, Goossens (1996), Pedersen (1988), Riazi e Daubert (1980), norma API 2B2.1 (1987), não existe uma correlação para o peso molecular de C^+ , objetivo deste trabalho.

2. Desenvolvimento da Correlação

Com a utilização de 38 referências bibliográficas foi construído um banco de dados para 80 óleos contendo as seguintes informações: composição molar dos componentes voláteis (C_1 e N_2), composição molar dos componentes intermediários (C_2 , C_3 , C_4 , CO_2 e H_2S), composição molar dos mais pesados variando de C_7 até C_{20} , temperatura, pressão de saturação, densidade e peso molecular da fração mais pesada.

Do total de 80 óleos, 65 foram utilizados no desenvolvimento da correlação e 15 foram empregados para validar a correlação, esta divisão sendo feita aleatoriamente. Para os 65 óleos, 42 possuíam composição detalhada até C_{7+} , 1 até C_{10+} , 10 até C_{11+} , 1 até C_{12+} e 11 até C_{20+} . Para os 15 óleos utilizados na validação, 9 possuíam composição até C_{7+} , 1 até C_{10+} , 1 até C_{11+} e 4 até C_{20+} . Dos dados acima se depreende-se que a correlação não fica restrita a descrição do resíduo a partir de C_{7+} , o corte pode ser realizado em qualquer fração como sendo o resíduo, desde que sejam conhecidos o respectivo peso molecular e densidade.

Para os 80 óleos, a etapa inicial foi a conversão da composição molar em mássica usando os pesos moleculares das frações, com a ajuda das tabelas de Whitson (1983), e para o resíduo, o seu peso molecular contido no banco de dados. A razão desta conversão é que se deseja obter uma correlação explícita para o peso molecular de C^+ , ou seja, utilizando-se a composição mássica conhecida diretamente da análise cromatográfica.

O melhor ajuste dos dados correspondentes a 65 óleos fornece a seguinte relação funcional explícita para o peso molecular da fração C^+ , correlação CEPGN (Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural - UNIFACS):

$$\log(PM(C^+)) = A_0 + A_1 \cdot W_{resid}^{2,1} + A_2 \cdot (DensC^+)^{0,5} + A_3 \cdot (Wvol)^{0,15} + A_4 \cdot (Wint)^{0,65} + A_5 \cdot \log\left(\frac{Psat}{Temp^{0,3}}\right) \quad (1)$$

onde:

$A_0 = 1,0945679$;

$A_1 = -0,52507$;

$A_2 = 2,0680359$;

$A_3 = -0,9474788$;

$A_4 = -0,7949743$;

$A_5 = 0,1640964$.

PM(C⁺): designa o peso molecular da fração C⁺;
 Wvol: denota a composição mássica dos componentes voláteis (C₁ e N₂);
 Wint: denota a composição mássica dos componentes intermediários (C₂, C₃, C₄, CO₂ e H₂S);
 Wresid: a composição mássica do resíduo;
 Temp: temperatura do óleo (°F);
 Psat: designa a pressão de saturação do óleo (Psia);
 Dens C⁺: designa a densidade da fração C⁺.

Para este ajuste o coeficiente de correlação foi de 0,86, sendo o gráfico de dispersão mostrado na Figura 1.

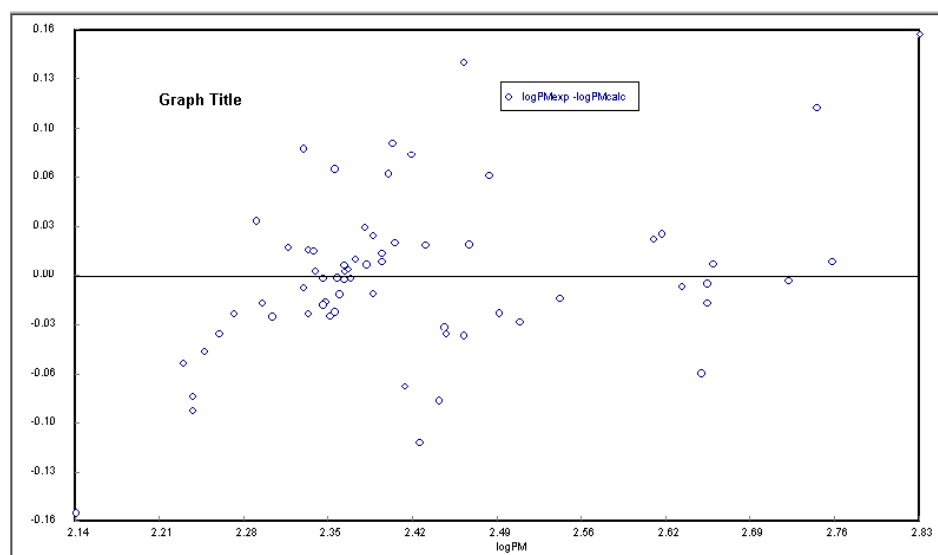


Figura 1. Gráfico de dispersão para a nova correlação

3. Resultados e Discussões

Para validar a correlação foram empregados dados experimentais obtidos na literatura para outros 15 óleos, apresentados na Tabela 1, mantendo-se a notação da Equação (1).

Tabela 1. Base de dados usada para a validação da correlação CEPGN proposta

Óleo	PM(C ⁺)	Psat (Psia)	Dens C ⁺	Temp (°F)	Wvol	Wint	Wresid	Referência
1	223	1554,700	0,880	103,000	0,039	0,080	0,824	Rathmell et al. (1971) Yarborough e Smith
2	312	2625,180	0,886	269,600	0,054	0,087	0,648	(1970)
3	230	1000,000	0,870	105,000	0,020	0,083	0,837	Gardner et al. (1979)
4	474	3707,160	0,925	237,560	0,090	0,097	0,351	Mansoori et al. (1993)
5	190	1708,000	0,830	130,000	0,056	0,145	0,728	Creek e Sheffield (1993)
6	186	1950,000	0,839	225,000	0,042	0,095	0,807	Jaubert et al. (2001)
7	190	3250,700	0,814	257,000	0,097	0,096	0,723	Jaubert et al. (2001)
8	442	2507,700	0,938	230,000	0,060	0,094	0,370	Turek et al. (1988)
9	199	3736,150	0,822	210,290	0,123	0,115	0,700	Jaubert et al. (2001)
10	263	1128,000	0,851	173,000	0,013	0,022	0,926	Jaubert et al. (2001)
11	560	1405,420	0,951	215,060	0,027	0,072	0,471	Jong et al.
12	177,05	320,000	0,780	160,000	0,005	0,046	0,887	Andrew et al.
13	188	4394,620	0,801	189,950	0,222	0,228	0,472	Jaubert et al. (2001)
14	450	3563,580	0,927	213,080	0,093	0,092	0,358	Turek et al. (1988)
15	195	6712,070	0,824	336,920	0,801	0,181	0,004	Jaubert et al. (2001)

Na Tabela 2 são apresentados os desvios percentuais resultantes da aplicação da correlação CEPGN expressa pela Equação (1), bem como explicitada a fração mais pesada considerada como resíduo, valor este também fornecido pela referência bibliográfica, utilizada como fonte de dados experimentais. Observa-se na Tabela 2 que o desvio percentual não está condicionado à fração na qual é realizada, ou seja, a caracterização não precisa estar restrita à C₇⁺. O

diagrama da Figura 2, compara os valores experimentais *versus* os valores calculados obtidos pela Equação (1) para os 15 óleos cujas propriedades são mostradas na Tabela 1.

Tabela 2. Resultados da aplicação da correlação CEPGN para o peso molecular da fração C⁺

Óleo	Desvio %	Fração mais pesada
1	5,91	7
2	0,64	11
3	2,38	7
4	3,68	20
5	3,67	7
6	11,68	7
7	7,67	7
8	8,74	20
9	1,80	7
10	8,21	7
11	8,53	20
12	6,63	7
13	2,59	7
14	1,75	20
15	1,62	10
Desvio médio	5,04	

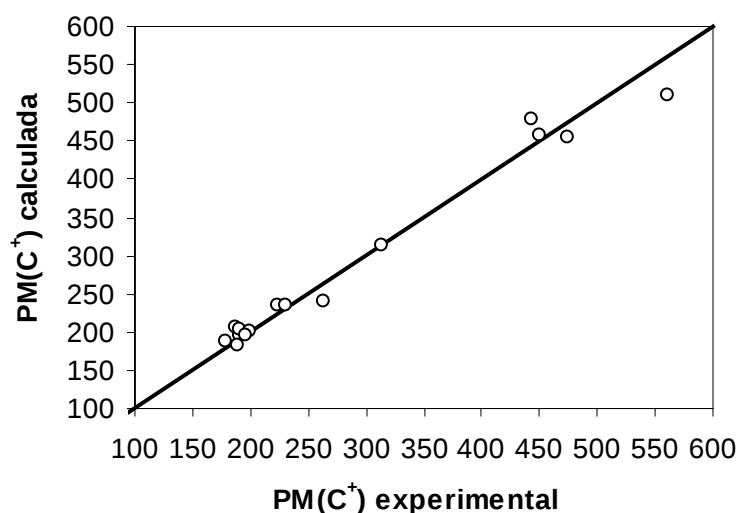


Figura 2. Comparação entre o peso molecular da fração C⁺ calculado e o peso molecular da fração C⁺ experimental

Um ponto relevante a ser explicitado é o fato de que, caso não seja conhecida a densidade do resíduo, a correlação CEPGN, Equação (1) continua sendo válida para a obtenção do peso molecular do resíduo. Para este caso, é suficiente que a densidade do óleo (dens) seja conhecida pois, a relação entre esta variável, a densidade do resíduo (dens C⁺), e a densidade das frações dens1, dens2, ..., é fornecida por:

$$dens = \left(\frac{1}{\frac{w1}{dens1} + \frac{w2}{dens2} + \dots + \frac{w10}{dens10} + \dots + \frac{wresid}{densC^+}} \right) \quad (2)$$

Sendo w1, w2, ..., as frações mássicas dos componentes e/ou frações.

Para a aplicação da Equação (2), as densidades das frações podem ser obtidas em Whitson (1983).

4. Conclusões

O ineditismo do trabalho se consistiu no desenvolvimento de uma correlação explícita para o peso molecular do resíduo. A grande vantagem desta correlação é a conversão da composição mássica em composição molar, na ausência do valor experimental do peso molecular do óleo. Uma decorrência imediata desta conversão é a entrada direta, em um simulador qualquer, da composição molar, sem a necessidade de tentativa e erro da estimativa do peso molecular do resíduo.

As variáveis independentes usadas na correlação são: composição mássica obtida diretamente da análise cromatográfica, temperatura do óleo, pressão de saturação nesta temperatura, densidade da fração mais pesada ou densidade do óleo. O desvio médio percentual obtido na validação da correlação CEPGN de 5,04% é considerado bom.

5. Referências

- American Petroleum Institute (API) Technical Data Book; Molecular Weight of Petroleum Fractions, Procedure 2B2.1; American Petroleum Institute: New York, 1987.
- ANDREW, P; SPENCE, JR AND ROBERT W. W.; The Effect of Microscopic Core Heterogeneity on Miscible Flood Residual Oil Saturation; Arco Oil & Gas Company, SPE 9229.
- CREEK, J. L.; SHEFFLELD, J. M; Phase Behavior, Fluid Properties, and Displacement Characteristics of Permian Basin Reservoir Fluid / CO₂ Systems; Paper SPE 20188 at the 1993, Spe / Chevron Oil Field Research Co.
- GARDNER, J. W.; ORR, F. M.; PATEL, P. D; The Effect of Phase Behavior on CO₂ Flood Displacement Efficiency; American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., Dallas, Texas, 1979.
- GOOSSENS, A.G., Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 985-988, 1996.
- JAUBERT, J.N.; AVAULEE, L.; SOUVAY, J.F.; A Crude Oil Data Bank Containing More Than 5000 PVT and Gas Injection Data; Journal of Petroleum Science and Engineering, Saint Martin, França, Dezembro de 2001.
- JONG, I. LEE AND GORDON, A; REITZEL; Petro-Canada Exploration Inc. High Pressure Dry Gas Miscible Flood Brazeau River Nisku Oil Pools, SPE 10243.
- MANSOORI, J.; HAAG, G.L.; BERGMAN, D.F; An Experimental and Modeling Study of Miscibility Relationship and Displacement Behavior for a Rich-Gas / Crude-Oil System; SPE Reservoir Engineers, August 1993.
- PEDERSEN, K. S., THOMASSEN, P. and FREDENSLUND, Aa., Characterization of Gas Condensate Mixtures, Advances in Thermodynamics, Vol. 1, 137-152, 1988.
- RATHMELL, J. J.; STALKUP, F. I.; HASSINGER, R. C; A Laboratory Investigation of Miscible Displacement by Carbon Dioxide; Society of Petroleum Engineers of AIME 6200, Dallas, Texas, 1971.
- RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., Simplify Property Predictions, Hydrocarbon Process, 59(3), 115-116, 1980.
- TUREK, E.A; METCALFE, R.S.; FISHBACK, R.E; Phase Behavior of Several CO₂ / West-Texas- Reservoir-Oil Systems; SPE Reservoir Engineering, May 1988.
- WHITSON, C. H., Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, SPE Journal, 23, 683, 1983.
- YARBOROUGH, L.; SMITH, L.R.; Solvent and Driving Gas Compositions for Miscible Slug Displacement; Pan American Petroleum Corp., Tulsa, Okla., 1970.