

AVALIAÇÃO DE CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DE TEORES DE HIDROCARBONETOS PNA EM FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Gilberto M. Xavier² (Petrobras), Fabio T. Mizutani (Petrobras), Leonardo F. de Mello (Petrobras), Edward Thomas F. M. Duarte (Petrobras), Márcio L. L. Paredes¹ (UERJ), Marco A. Farah³ (Petrobras)

¹ R. São Francisco Xavier, 524, PHLC, 411, Maracanã, Rio de Janeiro, CEP 20500-900. paredes@uerj.br

² Av. H. Macedo 950, sl. 9109, Cid. Univ., Rio de Janeiro, CEP 21941-915. gilberto.xavier@petrobras.com.br

³ R. General Canabarro, 500 4º andar, Maracanã, Rio de Janeiro, CEP 20271-900. marcofarah@petrobras.com.br

Na indústria de petróleo, a sua principal matéria prima, o petróleo, é extraído dos campos de produção e, após um processamento primário, é transferido para a refinaria onde é convertido em diversos produtos. Em várias etapas desta importante cadeia de suprimento, a determinação da composição do petróleo e de seus produtos derivados (bem como de diversas propriedades físico-químicas associadas) é fundamental para o projeto e operação dos vários processos físicos e químicos associados a esta cadeia.

Existe uma dificuldade prática de determinação analítica da composição de petróleos, devido à grande quantidade de componentes presentes, principalmente para frações médias e pesadas. Uma descrição molecular atingindo um alto percentual de quantidade de matéria das frações é realizada, de fato, para GLP e gasolina. Para frações mais pesadas, é necessário inferir a composição do corte a partir de propriedades de fácil obtenção em laboratório, como índice de refração, massa específica e viscosidade.

Diversos são os métodos utilizados para determinar a composição química de frações de petróleo quanto aos teores de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos (composição PNA). Contudo, eles foram desenvolvidos basicamente a partir de bancos de dados de petróleos americanos e do Oriente Médio, com natureza bem diversa de outros petróleos, como os brasileiros. Nesse sentido, o presente trabalho visa avaliar correlações para a determinação da composição PNA de petróleos e frações de petróleos, incluindo petróleos nacionais, indicando as correlações com melhor desempenho para diferentes cortes. Os métodos correlacionais Riazi e Daubert, API-TDB, Guilyazetdinov e El-Hadi e Bezzina foram escolhidos para serem testados com bancos de dados experimentais de forma a avaliar as diferentes abordagens utilizando critérios estatísticos. Esse trabalho destaca os métodos Riazi e Daubert 2 e API-TDB como os de melhor desempenho entre os métodos analisados.

PNA, métodos correlacionais, caracterização de petróleo.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa contendo hidrocarbonetos de diversos tamanhos e estruturas químicas, além de outros compostos tais como os asfaltenos e resinas, presentes em menor quantidade e em frações mais pesadas. Devido a esta grande complexidade, há uma dificuldade prática de se determinar analiticamente a composição de petróleos, pois sua caracterização química só pode ser feita de modo completo apenas para frações leves. Apesar dos grandes avanços das técnicas experimentais nas últimas décadas, uma identificação completa de todas as frações extraídas de um petróleo cru ainda é muito complicada, demorada e cara. Desde as primeiras décadas do século XX procurou-se desenvolver outros métodos alternativos para a determinação da composição química de frações de petróleo. A determinação empírica ou experimental da composição PNA tem exercido um papel importante na caracterização química de petróleos como única abordagem amplamente aceita e adotada pela indústria do petróleo nos últimos 70 anos.

Os métodos empíricos de determinação da composição PNA consistem em correlações que utilizam propriedades de determinação experimental mais simples, como a densidade, índice de refração, a temperatura de ebulição a viscosidade e a massa molar. Para isto, diversos pesquisadores estudaram o comportamento destas propriedades para hidrocarbonetos puros propondo equações para a previsão da composição química de frações de petróleo (Norris, 1992).

Há diferentes maneiras de se reportar a composição PNA: uma das formas é determinar o percentual de átomos de carbono em estruturas aromáticas (%C_A), em estruturas naftênicas (%C_N) e em estruturas parafínicas (%C_P), a outra é determinar os teores das famílias de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) e reportá-los como fração ou percentual em base mássica, volumétrica ou molar (P %, N % e A % ou x_P, x_N, e x_A).

Por outro lado, a determinação empírica da composição PNA é bastante questionada ao que se refere a erros inerentes proveniente das muitas considerações hipotéticas assumidas por cada método. As informações obtidas são de *estruturas médias*, as quais nem sempre são representativas do que realmente existe na constituição da fração de petróleo em questão (Speight, 2001). Desta forma, o resultado obtido será tão confiável quanto a

certeza da plausibilidade das hipóteses assumidas nas deduções matemáticas que foram realizadas. Em suma, todos os resultados finais desses métodos serão apenas uma *indicação* das quantidades e dos tipos de famílias de hidrocarbonetos presentes na amostra (Speight, 2001).

Portanto, o presente trabalho tem como principal objetivo avaliar correlações para a determinação da composição PNA de frações de petróleo, identificando as correlações com melhor desempenho, o qual é verificado comparando-se os valores obtidos pelas correlações com aqueles reportados na literatura como sendo experimentais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Baseado em revisão da literatura e importância histórica, os métodos correlacionais escolhidos para serem avaliados foram: Riazi e Daubert, API-TDB, Guilyazetdinov e El-Hadi e Bezzina. A seguir é apresentada uma breve descrição dos métodos. Uma descrição mais detalhada pode ser obtida em Duarte *et al.* (2006).

2.1 Método API-TDB

O método API-TDB é utilizado pelo *API-Technical Data Book on Petroleum Refining* (1997) e refere-se aos trabalhos de Riazi (1979) e Riazi e Daubert (1980), os quais propuseram um método para previsão da fração molar de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos para frações leves e pesadas o qual não é baseado somente na composição de um certo grupo de frações de petróleo, que é a principal causa dos grandes erros associados ao uso do método *n-d-M* (Van NES, Van WESTEN; 1951). Estes pesquisadores desenvolveram correlações que utilizam como dados de entrada a densidade a 15,6 °C/15,6 °C (*S*), a densidade a 20 °C/4 °C (*d*), ambas em relação a água, o índice de refração a 20 °C (*n*) e, respectivamente, a viscosidade cinemática ou a viscosidade Saybolt a 37,8 °C (*v*₁ ou *V*₁) ou a 98,9 °C (*v*₂ ou *V*₂) ou , sendo que sua abordagem consiste na consideração de que a fração de petróleo é uma mistura de três pseudo-componentes a partir da qual é possível calcular as propriedades de mistura: refratividade interseptada (*RI*) e a constante viscosidade densidade (*VGC*, *Viscosity Gravity Constant*), adequada para frações pesadas (*M* > 200 kg/kmol), ou a função viscosidade densidade (*VGF*, *Viscosity Gravity Function*), adequada para frações leves (*M* < 200 kg/kmol). Estas propriedades são consideradas aditivas em base molar. Apesar deste método fornecer estimativas para composição PNA de frações leves e pesadas, apenas as equações referentes às frações leves serão apresentadas uma vez que a avaliação para frações pesadas está fora do escopo do presente trabalho.

As principais equações utilizadas por este método são, para frações leves de petróleo (*M* < 200 kg/kmol),

$$x_P = -13,359 + 14,4591 RI - 1,41344 VGF \quad (1)$$

$$x_N = 23,9825 - 23,33304 RI + 0,81517 VGF \quad (2)$$

$$x_A = 1 - x_P - x_N \quad (3)$$

onde

$$RI = n - d / 2 \quad (4)$$

$$VGF = -1,816 + 3,484S - 0,1156 \ln(v_1) = -1,948 + 3,535S - 0,1613 \ln(v_2) \quad (5)$$

2.2 Métodos de Riazi e Daubert

Quando dados de viscosidade cinemática não são disponíveis, Riazi *et. al.* (1986) propuseram expressões em função da razão mássica de carbono em relação ao hidrogênio (*CH*) como alternativa ao método adotado pelo API (item 2.1). As equações do método proposto foram desenvolvidas a partir de regressões de dados experimentais de um banco de dados de frações de petróleo constituído de 85 frações leves (*T_{eb}* = 54 a 280 °C, *M* = 78 a 214 kg/kmol, *S* = 0,6597 a 0,9792) e de 72 frações pesadas (*M* = 245 a 571 kg/kmol). A metodologia possui precisão para frações leves com massa molar entre 70 e 200 kg/kmol. Para frações pesadas, é recomendado o uso com massa molar entre 200 e 600 kg/kmol.

As principais equações utilizadas por este método são, para frações leves de petróleo *M* < 200 kg/kmol,

$$x_P = 2,57 - 2,877 S + 0,02876 CH \quad (6)$$

$$x_N = 0,52641 - 0,7494 x_P + 0,021811 m \quad (7)$$

ou

$$x_P = 3,7387 - 4,0829 S + 0,014772 m \quad (8)$$

$$x_N = -1,5027 - 2,10152 S - 0,02388 m \quad (9)$$

Para todos os casos acima, a fração de aromáticos é calculada por diferença:

$$x_A = 1 - x_P - x_N \quad (10)$$

O parâmetro de caracterização m (Riazi e Vera, 2005) é definido pela seguinte equação:

$$m = M (n - 1,475) \quad (11)$$

No presente trabalho, o método representado pelas equações 6, 7 e 10 será denominado de método de Riazi e Daubert 1. Já as equações 8, 9 e 10 serão denominadas como método de Riazi e Daubert 2.

2.3 Método de Guilyazetdinov

Guilyazetdinov (1995) propôs um método baseado em duas grandezas G e L , que seriam aditivas, refletindo a presença dos grupos estruturais:

$$G = \frac{M (d - 0,8513)}{d} + 23,6 \quad (12)$$

$$L = \frac{M (n - 1,4752)}{n^2} + 4,51 \quad (13)$$

O autor usou a mesma abordagem que Van Nes e Van Westen (1951), através dos desvios destas grandezas em relação à molécula normal parafínica para calcular a distribuição dos átomos de carbono em frações de petróleo e o número médio de anéis naftênicos e aromáticos. Para este método é necessária a determinação experimental do teor de enxofre, de carbonos em estruturas olefinicas, de compostos contendo N- e O- como heteroátomos e de compostos fenólicos. Quando essas informações não são conhecidas, esses teores são considerados nulos. Além disso, também é necessário o conhecimento do teor de moléculas parafínicas. Para frações com $G < 16$ (o que ocorre com a maioria das frações analisadas nesse trabalho) o método se resume a:

$$\%C_A = \frac{8415,8 R_A}{M - 1 - x_p + 7 R_A + R_N + 2 \delta (R_A + R_N - 1)} \quad (14)$$

$$\%C_N = \frac{8415,8 R_N}{M - 1 - x_p + 7 R_A + R_N + 2 (R_A + R_N - 1)} \quad (15)$$

$$\%C_P = 100 - \%C_N - \%C_A \quad (16)$$

onde $\delta = 1$ se $R_A + R_N > 1$ e $\delta = 0$ se $R_A + R_N < 1$ e

$$R_A = \frac{G - 4,6154 L}{4,45} \quad (17)$$

$$R_N = \frac{L - 2,178 R_A}{5,46} \quad (18)$$

Para $G > 16$, as expressões a serem empregadas são diferentes, porém utilizam os mesmos dados de entrada e o mesmo procedimento, ou seja, R_A e R_N são calculados e então são calculadas os percentuais de carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos.

2.5 Método de El-Hadi e Bezzina

El-Hadi e Bezzina (2005) usaram a mesma abordagem de Riazi e Daubert (1980) para cálculo do teor percentual mássico dos tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos de frações de petróleo até 300 °C. Estes autores propuseram um conjunto de equações baseadas nos valores típicos da relação entre o índice de refração e a massa específica a 20 °C (n/d), razão mássica de carbono em relação ao hidrogênio (CH) e da temperatura de ebulição (T_{eb}) para os diversos tipos de hidrocarbonetos. Para $T_{eb} \leq 200$ °C, as equações do modelo são:

$$x_P = 2,541713 \times 10^{-6} T_{eb}^{2,249732} n/d + 9,205312 \times 10^{-10} T_{eb}^{2,893634} CH - 6,643197 \times 10^{-6} T_{eb}^{2,20721} \quad (19)$$

$$x_A = 1,343416 \times 10^{-11} T_{eb}^{3,824869} n/d + 4,561793 \times 10^{-11} T_{eb}^{3,42651} CH - 2,072241 \times 10^{-10} T_{eb}^{3,590849} \quad (20)$$

$$x_N = 1 - x_P - x_A \quad (21)$$

Para $200 \text{ °C} < T_{eb} \leq 300 \text{ °C}$,

$$x_N = -4,323927 \times 10^9 T_{eb}^{-2,918683} n/d - 2,577512 \times 10^3 T_{eb}^{-1,202685} CH + 2,539416 \times 10^9 T_{eb}^{-2,719224} \quad (22)$$

$$x_A = 3,078104 \times 10^9 T_{eb}^{-3,128564} n/d + 1,625482 \times 10^3 T_{eb}^{-1,202102} CH - 3,266843 \times 10^7 T_{eb}^{-2,283208} \quad (23)$$

$$x_P = 1 - x_N - x_A \quad (24)$$

3. METODOLOGIA

A elaboração de uma metodologia de avaliação de métodos correlacionais de previsão de composição PNA é uma tarefa complexa visto que cada método correlacional apresenta diferentes nuances, seja com relação à demanda de propriedades necessárias (dados experimentais ou previstos), seja com relação à sua aplicabilidade (frações leves ou pesadas) e, principalmente, quanto a forma em que a composição PNA prevista é expressa (fração de átomos de carbono ou fração de hidrocarbonetos). Soma-se a isto o fato de que os bancos de dados experimentais reportados na literatura normalmente não possuem indicações precisas acerca do método experimental utilizado e seus desvios.

A metodologia de avaliação dos métodos correlacionais para frações leves e pesadas realizada neste trabalho seguiu, em linhas gerais, uma abordagem semelhante à apresentada por Riazi e Daubert (1986) acrescida de uma análise estatística dos desvios apresentados por cada método correlacional.

3.1 Bancos de dados utilizados

Um dos fatores mais importantes na avaliação comparativa do desempenho de métodos de previsão de composição PNA é, sem sombra de dúvida, a qualidade e a confiabilidade dos dados experimentais utilizados. Um resumo dos bancos de dados experimentais utilizados é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos bancos de dados experimentais

Nome	Nº de pontos	Faixa				Referência
		M	P %	N %	A %	
BDFL1	84	78-214	2-93	2-46	1-93	Riazi e Daubert (1986)
BDFL2 ^a	20	85-130	54-80	12-35	3-20	El-Hadi e Bezzina (2005)
BDFL3	33	80-160	26-77	16-59	0-40	PETROBRAS ^b

^a Composição PNA expressa em base mássica. Para os demais bancos, em base volumétrica.

^b Banco de dados de uso restrito da PETROBRAS S.A.

Uma análise dos dados experimentais disponíveis mostrou que seria necessária a previsão de algumas propriedades não reportadas e, para isto, lançou-se mão do uso de métodos correlacionais comprovadamente confiáveis e adequados ao conjunto de dados experimentais disponíveis. Na Tabela 2 é mostrada uma lista das propriedades experimentais e correlacionadas para cada um dos bancos de dados utilizados.

Tabela 2. Propriedades experimentais e correlacionadas

Nome	Propriedades	
	Experimentais	Correlacionadas
BDFL1	n, d, M, S, VGF, T_{eb}	CH
BDFL2	n, d, M, S, CH, T_{eb}	-
BDFL3	n, d, S, T_{eb}	M, CH

A Tabela 3 resume as referências das equações utilizadas para a previsão das propriedades cujos dados experimentais não se encontravam disponíveis.

Tabela 3. Referências para previsão de propriedades

Propriedade	Referência
M	Equação 2.93 (Riazi, 2005)
CH	Equações 25 e 30 (Riazi e Daubert, 1986)

Não são conhecidas as origens de cada fração leve no caso do BDFL1, nem tampouco os métodos experimentais utilizados para determinação das composições PNA.

O BDFL2 contém dados de frações leves de um petróleo argelino, sendo que as composições PNA experimentais foram obtidas através de cromatografia gasosa (El-Hadi e Bezzina, 2005).

Os dados do BDFL3 representam frações leves de seis diferentes petróleos nacionais os quais, por motivos de confidencialidade, não terão suas denominações informadas. De forma análoga ao BDFL2, as composições PNA experimentais do BDFL3 também foram obtidas através de cromatografia gasosa (PINTO, 2006).

O método API-TDB só foi avaliado para o BDFL1, uma vez que somente este banco de dados contém dados experimentais de viscosidade (consolidados na forma da função viscosidade densidade, VGF).

3.2 Análise Estatística dos Desvios

A análise estatística dos desvios apresentados por cada método correlacional foi realizada calculando-se o percentual de desvios dentro da faixa de reprodutibilidade dos métodos experimentais. Nas metodologias experimentais de determinação da composição PNA em frações leves e pesadas, métodos ASTM D 5443-04 (Norris, 1992) e ASTM D 5292-99 (Norris, 1992), respectivamente, a reprodutibilidade é definida como o valor limite do desvio além do qual somente um a cada 20 resultados de uma longa série de determinações experimentais é permitido ultrapassar. Ou seja, em outras palavras, a faixa de reprodutibilidade dos métodos experimentais possui o significado estatístico do limite de confiança de 95,0%.

Em função da ausência de informações relativas aos desvios dos teores de parafínicos, naftênicos e aromáticos do método experimental utilizado para frações leves nos diferentes bancos, os valores das reprodutibilidades foram considerados como sendo iguais àqueles reportados pelo método ASTM D 5443-04 para o teor de cada família de hidrocarbonetos.

As reprodutibilidades foram calculadas conforme a Tabela 9 da página 10 do método ASTM D 5443-04, sendo que os valores e equações utilizados nos cálculos estão resumidos na Tabela 4.

Analogamente, para as frações pesadas, as reprodutibilidades do método experimental para o teor de cada família de hidrocarbonetos foram consideradas como sendo todas iguais à reprodutibilidade reportada pelo método ASTM D 5292-99, sendo que os valores e equações utilizados nos cálculos estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Estimativa das reprodutibilidades dos métodos experimentais

Composição	Equação ^a	Reprodutibilidade ^b		
		BDFL1	BDFL2	BDFL3
P %	$0,17(x)^{1/2}$	4,5	5,4	4,3
N %	$0,11(x)^{1/2}$	2,9	3,5	2,7
A %	$0,28(x)^{1/2}$	7,5	8,8	7,0

^a Onde (x) representa o teor porcentual da família de hidrocarbonetos.

^b Calculada com base no valor médio de (x) no respectivo banco de dados.

4. RESULTADOS

As Figuras 1, 2 e 3 mostram os desvios obtidos nas avaliações realizadas. Os desvios foram calculados subtraindo os teores previstos dos seus respectivos valores experimentais, ambos reportados como valores percentuais em base mássica ou volumétrica (vide Tabela 1).

As figuras estão organizadas de forma matricial, com os métodos dispostos na horizontal e os resultados para cada família de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) dispostos ao longo da vertical.

Os círculos azuis representam os desvios, enquanto as linhas tracejadas em vermelho representam a faixa de reprodutibilidade (ou o limite de confiança para 95,0%) do método experimental (vide Tabela 4). O valor apresentado ao lado de cada gráfico representa o percentual de desvios dentro da faixa de reprodutibilidade.

A Figura 1 mostra que, no caso dos métodos avaliados utilizando os dados disponíveis no BDFL1, nenhum deles é capaz de fornecer a composição PNA dentro dos limites de confiança de 95,0% do método experimental.

Apesar disso, pode-se verificar que os métodos API-TDB e Riazi e Daubert 2 apresentaram os melhores desempenhos, com uma média para a composição PNA de 54,7% e 51,2% dos desvios dentro da faixa de reprodutibilidade do método experimental, respectivamente, sendo o valor mínimo esperado de 95,0%.

Para os métodos avaliados para frações leves utilizando os dados disponíveis no BDFL2, a Figura 2 mostra que novamente nenhum deles é capaz de fornecer a composição PNA dentro dos limites de confiança do método experimental.

Neste caso, o método de El-Hadi e Bezzina apresentou o melhor desempenho, com uma média para a composição PNA de 55,0% dos desvios dentro da faixa de reprodutibilidade do método experimental. Este resultado já era de certa forma esperado, uma vez que o banco BDFL2 utilizado foi o mesmo utilizado por estes autores para obtenção das equações do método por eles apresentado.

Mais uma vez, em segundo lugar, temos o método de Riazi e Daubert 2 com uma média para a composição PNA de 53,3% dos desvios dentro da faixa de reprodutibilidade do método experimental, valor este ligeiramente inferior ao apresentado pelo método de El-Hadi e Bezzina.

É importante observar que, embora inferiores na média, os valores percentuais apresentados pelo método de Riazi e Daubert 2 mostram-se mais estáveis, ou seja, com uma variação menor entre cada família de hidrocarbonetos conforme pode ser observado através da diferença entre os valores máximos e mínimos.

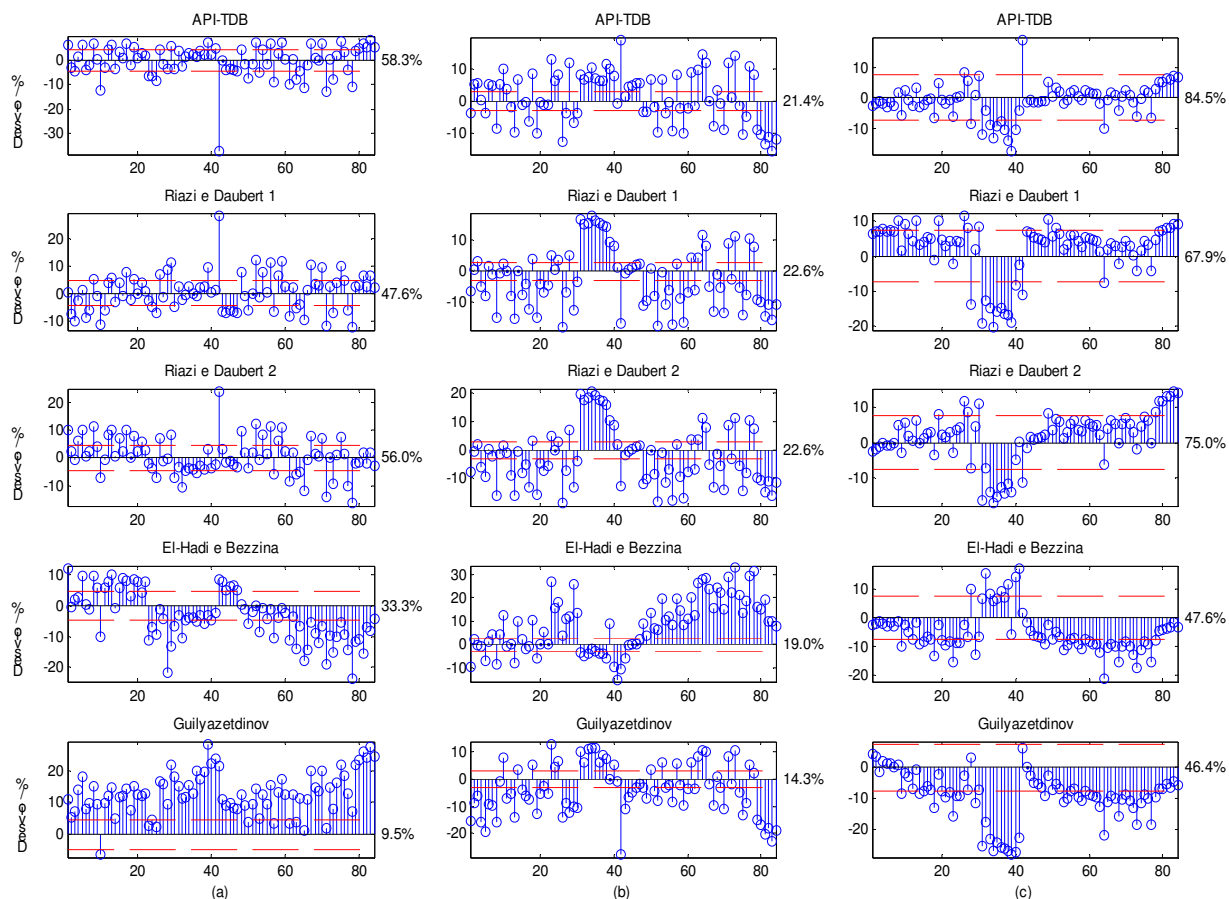


Figura 1. Desempenho para frações leves (BDFL1), (a) P %, (b) N % e (c) A %

A Figura 3, a qual apresenta os desvios dos métodos avaliados para frações leves utilizando os dados disponíveis no BDFL3, mostra que nenhum deles é capaz de fornecer a composição PNA dentro dos limites de confiança de 95,0% do método experimental. Pode-se verificar também que os percentuais dos desvios dentro da faixa de reprodutibilidade do método experimental obtidos foram os menores, considerando os três bancos de dados (BDFL1, BDFL2 e BDFL3). Para este banco de dados, o método de Riazi e Daubert 2 apresentou o melhor desempenho, com uma média para a composição PNA de 37,4% dos desvios dentro da faixa de reprodutibilidade do método experimental, seguido pelo método de Riazi e Daubert 1 com 32,3%.

É interessante observar que os dados do BDFL3 pertencem a frações de petróleos nacionais, o que comprova a hipótese anteriormente formulada de que estes métodos devam apresentar um desempenho inferior quando aplicados a frações de petróleo nacionais pelo simples fato de que foram desenvolvidos utilizando dados de frações de petróleo de natureza muitas vezes diversa daquela apresentada pelos petróleos nacionais.

De uma forma geral, com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o melhor desempenho global coube ao método de Riazi e Daubert 2, embora individualmente os métodos API-TDB e El-Hadi e Bezzina tenham apresentado desempenhos superiores (54,7% e 55,0%, na média para a composição PNA, para os dados do BDFL1 e BDFL2, respectivamente).

O motivo do método API-TDB ter apresentado o melhor desempenho quando avaliado no BDFL1 é atribuído ao fato deste método utilizar dados de viscosidade (consolidados na forma da constante *VGF*) para caracterização das famílias de hidrocarbonetos, tendo em vista que estes dados desempenham um importante papel na caracterização da natureza química.

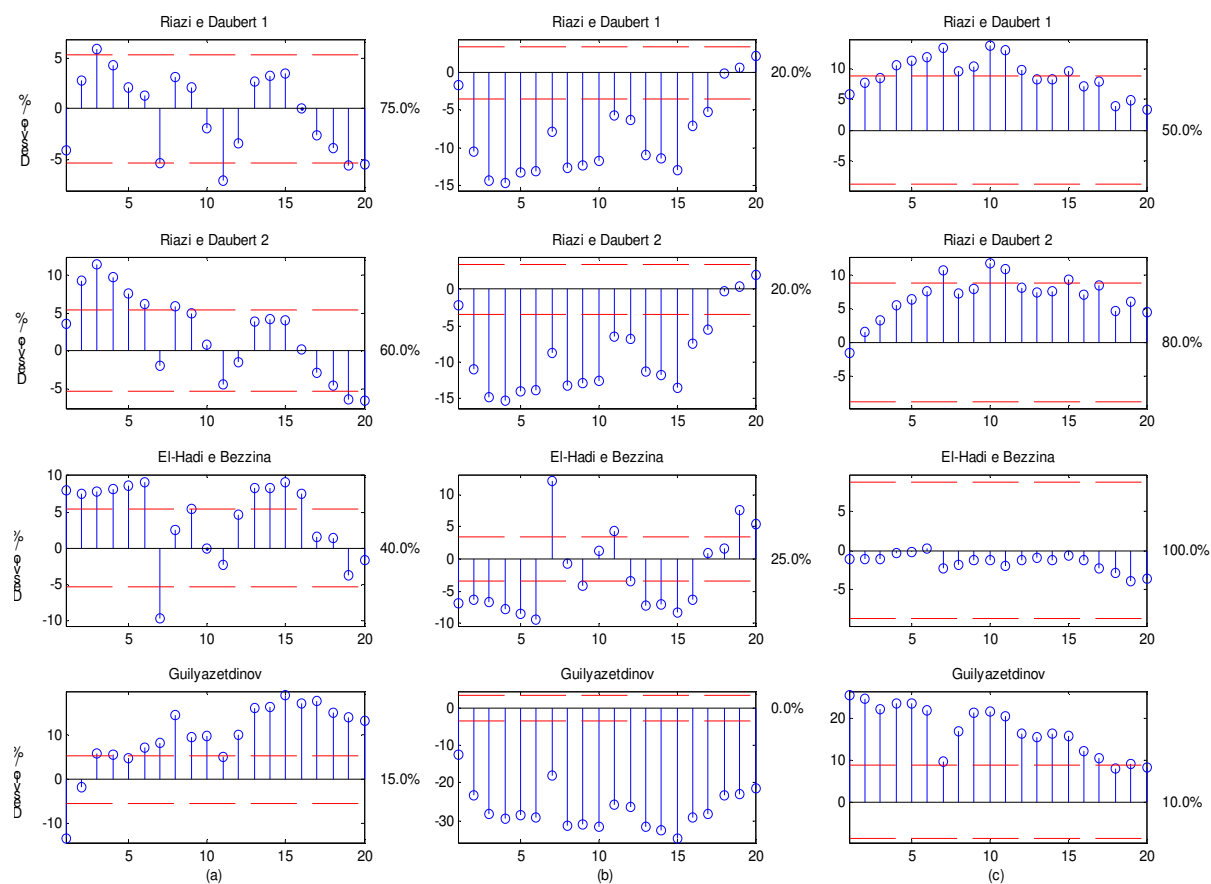


Figura 2. Desempenho para frações leves (BDFL2), (a) P %, (b) N % e (c) A %

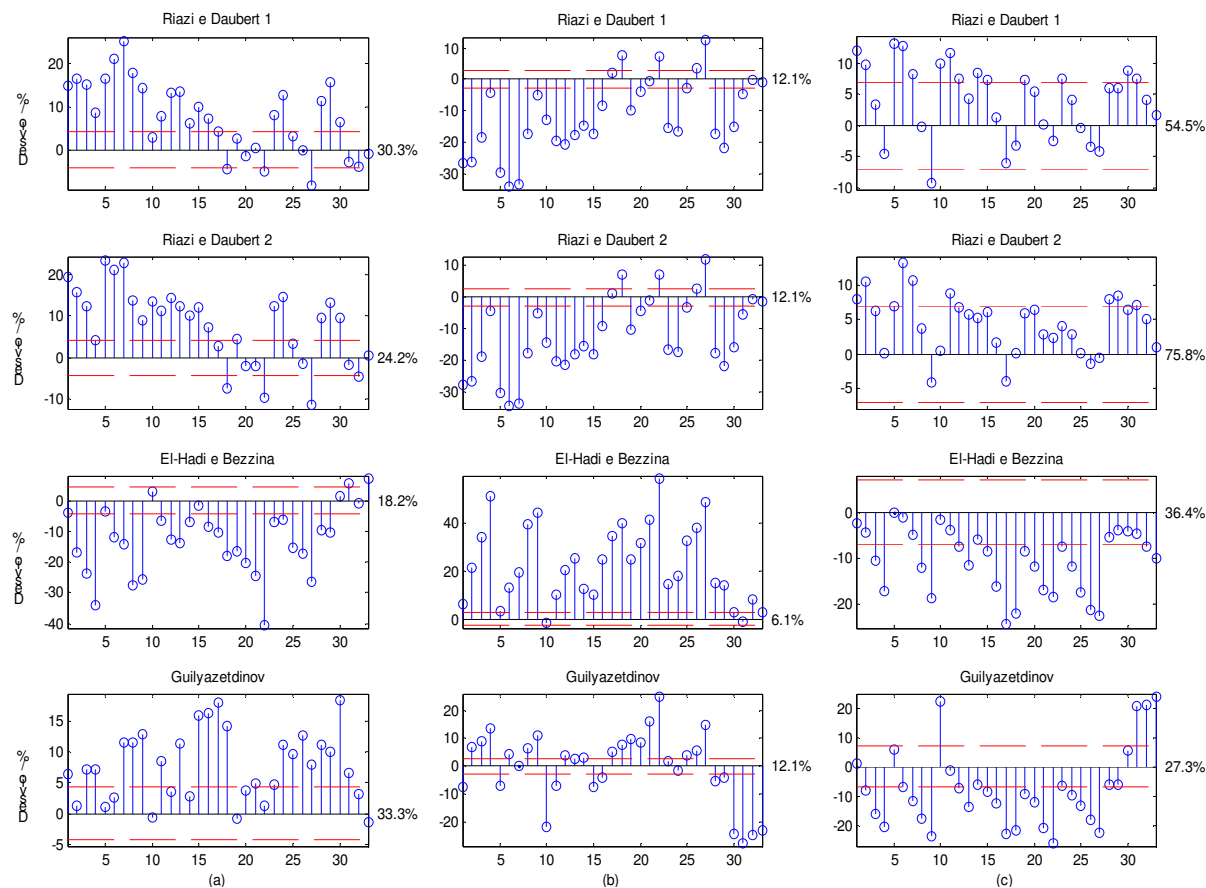


Figura 3. Desempenho para frações leves (BDFL3), (a) P %, (b) N % e (c) A %

5. CONCLUSÃO

Existe uma dificuldade prática de determinação experimental da composição química completa de frações de petróleo devido à grande quantidade de componentes presentes e esta dificuldade é agravada na medida em que caminhamos para temperaturas de ebulição mais altas e as frações vão se tornando mais pesadas. Desta forma, a caracterização físico-química da composição PNA surge como uma alternativa para contornar este problema permitindo uma caracterização química mais simples e rápida, porém bastante representativa, das frações de petróleo.

No presente trabalho, cinco métodos correlacionais foram avaliados utilizando três diferentes bancos de dados com o objetivo de comparar o desempenho dos diferentes métodos. A análise estatística dos resultados obtidos mostrou que o método API-TDB foi capaz de fornecer uma boa previsão para a composição PNA para as frações de petróleo do banco de dados BDFL1. De forma geral, o método Riazi e Daubert 2 apresentou os melhores resultados, ao lado do método API-TDB, sendo esse último avaliado apenas para o BDFL1. É importante ressaltar que a falta de acurácia do método de Guilyazetdinov já era de antemão esperada, tendo em vista que o mesmo prevê a composição PNA na forma de percentual de átomos de carbono e não como percentual de famílias de hidrocarbonetos, conforme informado nos dados experimentais disponíveis nos bancos de dados utilizados.

A ampliação da utilização do método API-TDB para os demais bancos de dados requer disponibilidade da viscosidade. Propõe-se estudar futuramente a utilização de correlações para o cálculo da viscosidade, avaliando-se assim o método API-TDB de forma mais completa.

6. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS, em especial à Universidade Petrobras (UP) e ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES).

Ao Ulysses Brandão Pinto (CENPES/PDP/TPAP) e Fátima Regina Dutra Faria (CENPES/PDEDS/QM) pelas importantes informações sobre os métodos experimentais de caracterização de petróleo.

Ao Carlos Alberto Dantas Moura (CENPES/EB/PCP) e Jacques Niederberger (CENPES/EB/PCP) pelas sugestões durante as etapas iniciais do trabalho e a motivação para o desenvolvimento de novos métodos correlacionais para o uso em simuladores de processo.

7. REFERÊNCIAS

- DAUBERT, T. E.; DANNER, R.P. (Ed.), **API technical data book - Petroleum refining**, 6th edition, Washington D.C.: American Petroleum Institute, 1997. 1333p.
- DUARTE, E. T. F. M.; MIZUTANI, F. T.; XAVIER, G. M. e de MELLO, L. F., **Avaliação dos métodos de caracterização PNA para frações de petróleo**. 27 de julho de 2006. 122 págs. Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo. Instituto de Química, UERJ, Rio de Janeiro, 2006.
- EL-HADI, D.; BEZZINA, M., **Fuel**, 84, p. 611-617, 2005.
- GUILYAZETDINOV, L. P., Structural group composition and thermodynamic properties of petroleum and coal, **Ind. Chem. Eng. Res.**, v. 34, p. 1352-1363, 1995.
- NORRIS, T. A., Chapter 3: Analysis of viscous oils. In: DREWS, A.W. (Ed.), **Manual on hydrocarbon analysis**, 5th edition, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1992.
- PINTO, U. B.; Comunicação pessoal, jan. 2006.
- RIAZI, M. R., Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions, Ph. D. Thesis, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, 1979.
- RIAZI, M. R.; DAUBERT, T., Prediction of the composition of petroleum fractions, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.19, p.289-294, 1980.
- RIAZI, M. R.; DAUBERT, T., Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 25, p. 1009-1015, 1986.
- RIAZI, M. R.; VERA, J. H., Method to calculate the solubilities of light gases in petroleum and coal liquid fractions on the basis of their PNA composition, **Ind. Eng. Chem. Process Res.**, v. 44, p.186-192, 2005.
- SPEIGHT, J. G., **Handbook of petroleum analysis**, John Wiley & Sons: New York, 2001.
- van NES, K.; van WESTEN, H. A., **Aspects of the constitution of mineral oils**, Elsevier: New York, 1951.
- VLUGTER, J. C.; WATERMAN, H. I.; van WESTEN, H. A., **J. Inst. Petroleum Technol.**, v. 21, p.735, 1935.
- VLUGTER, J. C.; WATERMAN, H. I.; van WESTEN, H. A., **J. Inst. Petroleum Technol.**, v. 25, p.678, 1939.

EVALUATION OF CORRELATIONS FOR THE ESTIMATION OF PNA HYDROCARBON CONTENT IN PETROLEUM FRACTIONS

In the oil industry, its main raw material, petroleum, is extracted from production fields and after a primary processing, it is transferred to a refinery where it is converted to various products. In several steps within this important supply chain, the determination of petroleum and product composition as well as many other physico-chemical properties is a critical point for the project and for the operation of several chemical and physical processes associated to this chain.

It is very difficult to analytically determine petroleum composition due to the very large amount of components present, especially for heavier fractions. A thorough molecular determination is in fact possible for the LPG and gasoline fractions. However, for heavier fractions it is necessary to infer the composition through the use of more easily lab obtained properties, such as refraction index, specific gravity and viscosity.

There are several methods used to characterize petroleum fractions in terms of the amount of paraffinic, naphthene and aromatic hydrocarbons (PNA composition). However, they have been developed based on North American and Middle East petroleum data banks, which have a very distinct nature when compared to other oils, such as the Brazilian ones. Therefore, the present work is aimed to evaluate correlations for PNA characterization of petroleum and petroleum fractions, including national oils, indicating the correlations with better performance for different cuts. The methods Riazi and Daubert, API-TDB, Guilyazetdinov and El-Hadi and Bezzina were chosen to be tested with experimental data banks in a way to evaluate different approaches using statistical criteria. This work shows the Riazi Daubert 2 and API-TDB methods as having the best performance among all methods tested.

PNA, correlational methods, petroleum characterization.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.