

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo em Estudos de Petróleos

AUTORES:

Renzo C. Silva^{1*}, Giovanna F. Carneiro¹, Tiago Venâncio^{1,2}, Jair C. C. Freitas^{1,3}, Valdemar Lacerda Júnior¹, Eustáquio V. R. de Castro¹.

INSTITUIÇÃO:

¹LabPetro – DQUI – Ufes; ²DQ – UFSCar; ³DFIS – Ufes.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo em Estudos de Petróleos

Abstract

In some Nuclear Magnetic Resonance (NMR) applications the search for instruments capable of generating more intense magnetic fields is not necessary, turning the scientists to the development of low-field NMR equipments, typically of the benchtop kind: cheaper, lighter, with industrial appeal and suitable for on-line use. In the petroleum industry low-field NMR data are commonly used for *in situ* evaluations of petroleum formations (NMR logging), or to analyze rocks and fluids, on benchtop instruments at petrophysical laboratories. In this work, the potential of using benchtop low-field NMR instruments for analysis of mixtures involving crude oils and water was investigated. Experimental measurements were executed by means of the CPMG pulse sequence for T_2 determination, and these data were used to obtain T_2 distribution curves by the Inverse Laplace Transformation. The instrument ability of quantifying water and petroleum in biphasic mixtures, by different methodologies, was tested. For deionized water and petroleum mixtures one achieved excellent results, with RMSECV (root mean squared error of cross-validation) of 0.8% for a regression between the water content (wt.%) and the relative area of the water peak in the T_2 distribution curve, or a standard deviation of 0.9% for a relationship between the water content and the relative water peak area, corrected by the relative hydrogen index of the crude. In the case of biphasic mixtures of water doped with relaxing agent and crude oils, the best result of RMSECV=1.6% was achieved by using the raw magnetization decay data for a PLS regression. A related investigation involved the search for component quantification in crude oil blends; in this case, several mixtures of two distinct crude oils (with very different viscosities) were prepared. The quantification of each component in the mixture was accomplished with RMSECV=1.2% by using the T_2 distribution curves for PLS regression. Three-component petroleum blends were also analyzed, being two of them very similar. A PLS model with 8 latent variables built from the T_2 distribution data gave the RMSECV values of 4.1, 0.9 and 4.6% for the quantification of each oil component, showing the promising potential of the method for the study of more complex petroleum blends.

Introdução

Atualmente, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica bastante utilizada nos meios científico e industrial. Desde a descoberta do deslocamento químico, pesquisadores desenvolvem em paralelo a instrumentação dos equipamentos, técnicas experimentais e aplicações. São notáveis os avanços que tornam a RMN indispensável para alguns setores, como diagnósticos médicos e determinação estrutural de substâncias. Porém, em um tempo em que os instrumentos de RMN com bobinas supercondutoras e instrumentação sofisticada são caros e exigem recurso humano extremamente qualificado, essa técnica tem ganhado uma nova vertente: em vários campos de aplicação, a alta resolução espectral não é necessária, fazendo com que equipamentos de bancadas com menores campos magnéticos e mais baratos sejam desenvolvidos, geralmente com frequências relativa de ^1H de 2 a 30MHz.

Instrumentos de baixo campo têm a vantagem de serem mais baratos, mais leves e menos sensíveis a algumas condições ambientais, o que os direciona para medidas industriais ou mesmo *on-line*. Na realidade, a grande vantagem está no baixo custo do equipamento e sua manutenção, por fazer

uso de magnetos permanentes em vez de supercondutores, que exigem resfriamento à temperatura de hélio líquido. Além disso, a análise em baixo campo admite diferentes estados físicos na mesma amostra, pois os gradientes de campo magnético oriundos de diferenças na suscetibilidade magnética na amostra não afetam gravemente o sinal, característica proibitiva em equipamentos de alto campo. O problema da falta de homogeneidade da amostra é resolvido na RMN de baixo campo ao se medir o volume em vez de apenas a superfície. É uma técnica não-invasiva e não-destrutiva, necessitando de pouco ou nenhum pré-tratamento das amostras.

Esses estudos de tempos de relaxação por baixo campo (também chamado de relaxometria) são mais utilizados ora como ferramenta analítica para controle de qualidade, ora como ferramenta para caracterização de materiais. Destaca-se a indústria de alimentos^[1,2,3], na qual os estudos fundamentam-se basicamente na diferença de relaxação de núcleos de hidrogênios nas diferentes vizinhanças nas quais se encontram as moléculas de água, matéria orgânica e/ou na viscosidade do fluido analisado. Estudos físico-químicos de materiais poliméricos^[4], resinas^[5] e materiais de construção civil^[6] são encontrados na literatura. A indústria do petróleo acompanha de perto quais informações úteis podem ser extraídas, principalmente na avaliação de reservatórios, desde o desenvolvimento da técnica de RMN, sendo que a primeira patente de RMN e a exploração de petróleo datam de apenas alguns anos após o descobrimento da técnica em si; na ocasião, utilizava-se o campo magnético da Terra^[7]. Com o desenvolvimento de tecnologias de bobinas, materiais, informática, entre outros, é que se permitiu hoje fazer uma medida de RMN enquanto uma broca perfura um poço, extraindo-se informações importantíssimas do reservatório, como sua porosidade, permeabilidade, fluidos presentes entre outros^[8].

Este trabalho segue alguns caminhos de pesquisas para o equipamento de RMN de bancada dentro da indústria do petróleo, desviando-se do viés petrofísico de análise de rochas. Os dois assuntos abordados para a aplicação de RMN de baixo campo neste trabalho convergem, pois se tratam de estudos de misturas bifásica água-óleo e misturas de petróleos com características distintas, cenários existentes na indústria do petróleo.

Fundamental para o controle e otimização da produção de petróleo, a medição da vazão da água e óleo produzidos é dependente da medição do teor de água, *water cut*^[9], no fluido escoado. Além disso, a medição de *water cut* é necessária para o petróleo a ser transferido para uma refinaria, após tratadores eletrostáticos e após os separadores bifásicos ou trifásicos, no processamento primário. As análises de *water cut* podem ser feitas em laboratórios ou de forma on-line. No laboratório, amostras da cabeça do poço ou após o separador são analisadas por separação centrífuga e/ou Karl Fischer; em ambos os casos, a informação do valor de *water cut* é obtida após longo tempo. Além disso, tem-se que levar em conta que o *water cut* instantâneo é diferente do *water cut* médio, o que implica em uma grande amostragem para se obter a representatividade. Geralmente nas plantas industriais, este parâmetro é obtido pelo método do tanque com visor e/ou pelo método de diferencial por pressão. O primeiro aprisiona os fluidos em um tanque com um visor graduado que permitirá a medição da quantidade de água após a separação das fases por decantação. O segundo mede a densidade da mistura, e compara com as densidades pré-conhecidas da água e do petróleo^[9].

Diversos fabricantes oferecem medidores *on-line* de *water cut*. A forma mais antiga e comum de medição é o método capacitivo, no qual uma sonda é inserida dentro da tubulação para medir a propriedade dielétrica do fluido e compara com as constantes dielétricas da água e do óleo. A sonda de capacitância geralmente funciona bem para fluxos a temperaturas constantes, com menos de 10% de água e sem entrada de gás. Para óleos mais pesados, recomenda-se o sensor de microondas que tem por princípio medir a diferença de resposta da água frente à técnica^[10]. Existem outras técnicas utilizadas, a maioria ainda em desenvolvimento ou restritas ao ambiente acadêmico, como por

exemplo a espectroscopia no infravermelho^[10], relaxometria^[11] e transmissiometria no domínio do tempo (TDT, *Time Domain Transmissiometry*)^[12].

Um mesmo sítio de produção de petróleo pode extrair o fluido de diversos poços distintos e cada um pode conter um petróleo com características diferentes dos demais. Geralmente esses diferentes petróleos são misturados quando chegam à fase do processamento primário, mas esse procedimento depende das características dos mesmos. Outro cenário onde ocorrem misturas (*blends*) de petróleos é quando uma refinaria recebe óleos de diferentes características para o processamento. Nas duas situações, o comportamento da mistura afeta diretamente a qualidade do óleo e do refino; é necessário determinar a composição da mistura para controle de procedimentos.

Metodologia

Sobre uma balança semi-analítica, foram preparadas 22 misturas de petróleo com água deionizada, contendo teores de água distintos na faixa de 0 – 100%(m/m). Da mesma forma, foram preparadas 17 misturas de petróleo e solução de Mn^{2+} . O petróleo utilizado foi o petróleo 1, de viscosidade cinemática de $31,4 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C e $27,5^\circ\text{API}$. A água deionizada tinha valor de condutividade $0,05 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$, e a solução de Mn^{2+} 360ppm(m/v) do cátion.

As misturas bifásicas foram feitas adicionando-se massas conhecidas de água (deionizada ou solução de Mn^{2+}) e petróleo, nesta ordem, diretamente dentro do tubo porta-amostras, totalizando uma massa aproximada de 60 e 40g, respectivamente. Após o preparo, as amostras foram armazenadas por pelo menos 12h antes dos experimentos. Entre a inserção da amostra dentro da sonda e o início da sequência de pulsos foi esperado um tempo de 15 minutos para estabilização térmica.

No equipamento MARAN Ultra 2 (2,2MHz para ^1H , sonda de 51mm), as amostras com água deionizada foram analisadas através da sequência de pulso CPMG, com 32768 ecos gravados para casa transiente, um intervalo entre ecos de $400 \mu\text{s}$, tempo de reciclagem de 30s para um total de 16 transientes somados; largura de pulso de $8,1 \mu\text{s}$ e $14,9 \mu\text{s}$, para 90° e 180° , respectivamente. Já para as amostras bifásicas que continham a solução de Mn^{2+} , a sequência CPMG foi executada gravando-se 2048 ecos para cada transiente, a um intervalo entre ecos de $200 \mu\text{s}$, tempo de reciclagem de 10s para um total de 32 transientes somados; as mesmas larguras de pulso foram utilizadas. Ajustou-se a fase dos sinais e excluíram-se os ecos ímpares.

Foram preparadas 11 amostras de misturas contendo o petróleo A, de viscosidade cinemática igual a $12,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C e $31,8^\circ\text{API}$ e o petróleo B, de viscosidade cinemática igual a $519,6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C e $18,5^\circ\text{API}$, com proporções distintas (0-100%) de cada componente. Controlando-se as massas, adicionaram-se os citados componentes diretamente no tubo porta-amostra, em busca de uma massa total de 20g. As misturas prontas foram deixadas em repouso por cerca de 20 minutos antes de serem inseridas dentro da sonda. Após isso, mais 15 minutos foram aguardados até começarem os experimentos de RMN.

No mesmo equipamento, as amostras foram analisadas fazendo uso da sequência CPMG, com 4096 ecos gravados para cada transiente, um intervalo entre ecos de $200 \mu\text{s}$, tempo de reciclagem de 5s para um total de 32 transientes somados; largura de pulso de $8,0 \mu\text{s}$ e $14,8 \mu\text{s}$, para 90° e 180° , respectivamente. Antes de salvar o arquivo com os resultados, ajustou-se a fase dos sinais e excluíram-se os ecos ímpares. Escolheu-se o petróleo C, com características muito similares às do petróleo A, para preparo de misturas com três petróleos. Então foram preparadas 30 misturas contendo o petróleo A, o petróleo B, e o petróleo C (viscosidade cinemática igual a $18,0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 40°C e $27,8^\circ\text{API}$), também com proporções cuidadosamente escolhidas para que os três componentes tivessem teores de

0-100%. O procedimento experimental de mistura, tempos de repouso, parâmetros da sequência de pulsos e de tratamento dos resultados foram idênticos aos usados nos experimentos para misturas de dois petróleos, acima descritos. Apenas a massa total de mistura preparada foi diferente do procedimento anterior, sendo escolhido 40g para este caso.

Procedimentos estatísticos de criação e comparação de modelos, sejam univariados ou multivariados, foram executados através do programa MINITAB 14®.

Resultados e Discussão

À medida que se aumenta a quantidade de água deionizada nas amostras, observa-se um aumento da amplitude na região de relaxação transversal da água, consonante com o decréscimo da amplitude total de petróleo. A Figura 1 apresenta exemplos dessa tendência observada. Os sinais provenientes da água e do petróleo são claramente distintos, como se houvesse uma linha divisória em $T_2=1s$, aproximadamente.

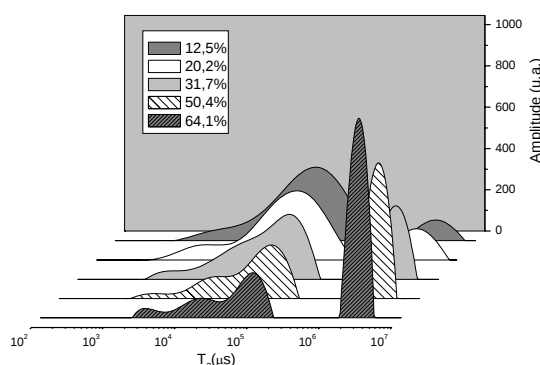


Figura 1. Curvas de distribuição de T_2 de algumas misturas petróleo – água deionizada.

Com os resultados destes experimentos, é possível expressar em termos de áreas o sinal da água e o sinal do petróleo. Na relação entre a área da água e o teor de água na amostra, verificou-se um erro de validação cruzada de 0,8% ($R^2_{vc}=0,999$). Esse primeiro resultado já indica que a quantificação de água nesse sistema bifásico é possível com níveis de erro extremamente baixos, a partir de uma simples curva de calibração. Testou-se, então, a utilização do Índice Relativo de Hidrogênio (IRH)^[13] do petróleo para corrigir as áreas calculadas e buscar uma metodologia que independa de calibração. Se o sinal da água for corrigido pelo índice, tem-se que a proporção de área entre os dois fluidos já seria igual ao teor, diretamente, tornando desnecessária a construção de uma curva de calibração, como

$$\text{Teor de água} = \frac{\text{área da água}}{(\text{área da água} + \text{área corrigida do petróleo})} \quad (\text{Eq.1})$$

Na comparação entre os resultados obtidos por essa metodologia com os valores, obteve-se um coeficiente de determinação de $R^2=0,999$ e um desvio padrão $s=0,9\%$, tão excelente quanto o erro de validação cruzada obtido pela calibração da área.

Para as misturas de petróleo com a solução aquosa de Mn^{2+} , de posse dos sinais da curva de decaimento da magnetização na sequência CPMG, testaram-se estes como variáveis preditoras em

uma regressão *PLS* para prever o teor de água. A Figura 2 apresenta os excelentes resultados obtidos com esse procedimento. Um modelo com apenas duas variáveis latentes foi o que apresentou menor erro de validação ($\text{erro}_{\text{vc}}=1,6\%$) e um $R^2_{\text{pred}}=0,997$, explicando 96,5% da variabilidade dos dados de entrada, sem remoção de amostra anômala.

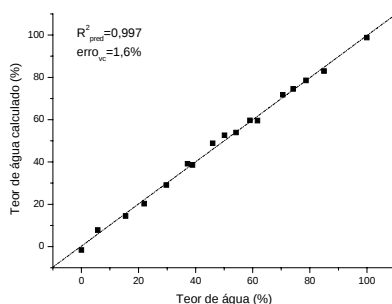


Figura 2. Gráfico dos resultados do teor de água calculado por *PLS* com dados do decaimento do sinal comparado com o teor de água real.

Nas misturas binárias entre petróleos, os dados da curva de distribuição de T_2 foram testados para a previsão do teor de petróleo A e, por consequência, revelaram a composição da mistura. Os resultados alcançados possuem um $\text{erro}_{\text{vc}}=1,2\%$ e $R^2_{\text{pred}}=0,999$ (Figura 3) em um modelo que utiliza 7 variáveis latentes.

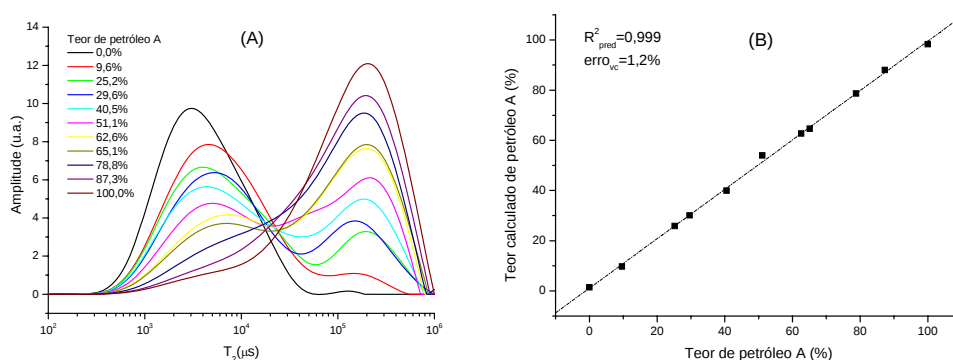


Figura 3. Resultados das curvas de distribuição de T_2 para as onze amostras de misturas de dois petróleos (A) e da regressão *PLS* com a curva de distribuição de T_2 para mistura de dois petróleos (B).

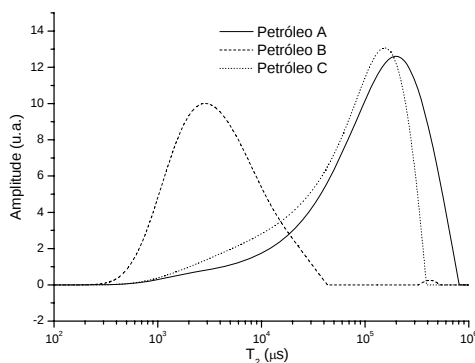


Figura 4. Curva de distribuição de T_2 dos petróleos A, B e C.

Entretanto, deve-se observar que os petróleos A e B utilizados são bastante distintos entre si, o que de certa forma facilitou o desenvolvimento do modelo. Para se adicionar dificuldades à modelagem, escolheu-se o petróleo C, de viscosidade igual a $18,0\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a 40°C e $27,8^\circ\text{API}$, muito semelhante ao petróleo A, para o preparo de misturas entre três petróleos. Dessa forma, adicionam-se os desafios da quantificação de um novo componente e a dificuldade de diferenciar sinais de petróleos tão semelhantes. A exemplificação deste comportamento se apresenta na Figura 4. O melhor modelo conseguido (Tabela 1) foi com os dados da curva de distribuição de T_2 , quando se retiraram duas amostras que eram anômalas, segundo o critério do resíduo padronizado ajustado, que se encontrava próximo de 3. Este foi construído com oito variáveis latentes e atingiu erro_{vc} de 4,1% para o petróleo A, 0,9% para o petróleo B e 4,6% para o petróleo C. Os resultados de erro_{vc} para os petróleos A e C são sistematicamente maiores do que para o petróleo B, resultado que é bem justificado pela similaridade entre A e C.

Tabela 1. Resultados de modelos *PLS* para quantificação de componentes em mistura de três petróleos.

Modelo	Dados de entrada	Amostras	Var. latentes	Petróleo A		Petróleo B		Petróleo C	
				R^2	$\text{erro}_{\text{vc}}(\%)$	R^2	$\text{erro}_{\text{vc}}(\%)$	R^2	$\text{erro}_{\text{vc}}(\%)$
1	Curva de distribuição de T_2	30	5	0,953	5,2	0,998	1,1	0,943	5,6
2	Curva de distribuição de T_2	28	8	0,972	4,1	0,999	0,9	0,964	4,6
3	Decaimento da magnetização	30	3	0,943	5,9	0,999	0,9	0,922	6,6
4	Decaimento da magnetização	28	3	0,952	5,2	0,999	0,8	0,921	5,8

Conclusões

A técnica de RMN de baixo campo apresentou-se como uma boa opção para pesquisas e estudos de propriedades de petróleos. O equipamento de bancada pode ser útil em estudos que envolvem misturas de água-petróleo ou mesmo petróleo-petróleo.

Através das diferenças da característica de relaxação dos núcleos ^1H presentes no petróleo e na água, é possível fazer a quantificação destes fluidos em uma mistura bifásica, com auxílio da estatística univariada e multivariada, com estimativa de erros de 0,8% quando se utiliza água deionizada, de sinal distinto, e de 1,6% quando se utiliza água com agente relaxante, de sinal sobreposto.

Em misturas binárias de petróleos com viscosidades bastante distintas, é possível identificar com estimativa de erro de 1,2% a proporção desta mistura, através de regressão *PLS* nos dados da curva de distribuição de T_2 . Ao obter o gráfico da curva de distribuição de T_2 através de uma sequência CPMG de misturas ternárias entre petróleos (dois deles de viscosidades muito próximas) e utilizar da regressão *PLS*, é possível quantificar a composição da mistura com estimativa de erro de 0,9% para o petróleo diferente, e 4,1% e 4,6% para os petróleos semelhantes.

Agradecimentos

LabPetro - DQUI, PPGQUI (Ufes), Finep, Cenpes/Petrobras

Referências Bibliográficas

- [1] PRESTES, R.A.; COLNAGO, L.A.; FORATO, L.A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E.H.; CARRILHO, E. **A rapid and automated low resolution NMR method to analyze oil quality in intact oilseeds.** *Analytica Chimica Acta*, vol. 596, p.325-329, 2007.
- [2] CORRÊA, C.C. **Análise de qualidade de carne bovina por Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução.** 119f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [3] RIBEIRO, F. Z. **Avaliação da qualidade de frutas por Ressonância Magnética Nuclear de baixa resolução.** 103f. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [4] PRETO, M.; TAVARES, M. I. B.; SILVA, E. P.. **Low-field NMR study of Nylon 6/silica composites.** *Polymer Testing*, vol. 26, p.501-504, 2007.
- [5] VODA, A. E. **Low Field NMR for Analysis of Rubbery Polimers.** 149f. Tese de Doutorado, Departamento de Química Macromolecular, RWTH-Aachen, Alemanha, 2003.
- [6] VALCKENBORG, R.M.E. **NMR on technological porous materials.** 133f. Tese de Doutorado, Eindhoven University of Technology, 2001.
- [7] KLEINBERG, R.L.; JACKSON, J.A. **An introduction to the history of NMR well logging.** *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 13, n°. 6, p. 340-342, 2001.
- [8] COATES, G.R.; XIAO, L.; PRAMMER, M.G. **NMR Logging – Principles and Applications.** Houston: Halliburton Energy Services, 1999.
- [9] SILVA, C.B.D.; VALENÇA, M.R.; NETO, F.J.S.; SOUZA, A.C. **Avaliação de desempenho de um medidor de água e óleo.** *Boletim Técnico PETROBRAS*, vol.41(1/2), p.23-29, 1998.
- [10] MOHAMED, A.M.O.; ELGAMAL, M.; ZEKRI, A.Y. **Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol.40, p.177-188, 2003.
- [11] WRIGHT, I.W.; LASTOCKIN, D.; ALLSOPP, K.; EVERS-DAKERS, M.E.; KANTZAS, A. **Low field NMR water cut metering.** *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol.43, p.17-21, 2004.
- [12] MOHAMED, A.M.O.; ELGALMAL, M.; SAID, R.A. **Determination of water content and salinity from a producing oil well using CPW probe and eigendecomposition.** *Sensors and Actuators A*, vol.125, p.133-142, 2006.
- [13] BRYAN, J.; KANTZAS, A.; BELLEHUMEUR, C. **Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements.** In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, San Antonio, 2002.