

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Comparação entre correlações para o cálculo do parâmetro de solubilidade de asfaltenos

AUTORES:

M.M.S. Souza², L.L.O. Setaro¹, G.M.N. Costa², S.A.B. Vieira de Melo^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia,

²Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

COMPARAÇÃO ENTRE CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE ASFALTENOS

Abstract

This study aims to critically evaluate two empirical correlations for the calculation of the asphaltene solubility parameter available in the literature and to propose a new correlation based on the original and simple definition of the solubility parameter. For their consistent validation, these correlations are used in the asphaltene precipitation model developed by Hirschberg *et al.* (1984). The performance of this model in terms of the amount of precipitated asphaltene is evaluated for the three forms of calculation of the asphaltene solubility parameter. The validation is done using experimental data on the amount of dissolved asphaltene in three oils available in the literature. It was possible to calculate the amount of asphaltene dissolved in the oils for several CO₂ injections with different correlations and the results show that the standard correlation proposed by Hirschberg *et al.* provides the lowest deviations compared to the experimental values.

Introdução

A precipitação de asfaltenos provoca grandes perdas para a indústria de petróleo, por isso é importante prever antecipadamente as condições de precipitação e a quantidade de asfaltenos que pode precipitar, usando modelos termodinâmicos. No entanto, não se conhece com precisão a estrutura e o peso molecular dos asfaltenos. Na literatura, destacam-se os modelos que descrevem a precipitação de asfaltenos baseados na teoria de Flory-Huggins e no conceito de solução regular, devido à relativa simplicidade. Nesses modelos, a quantidade de asfaltenos precipitada é calculada em função do volume dos asfaltenos e do óleo e dos respectivos parâmetros de solubilidade. Entretanto, a determinação experimental do parâmetro de solubilidade para os asfaltenos é difícil, devido às incertezas de sua estrutura e complexidade, o que requer o uso alternativo de correlações. Para que as correlações do parâmetro de solubilidade sejam incorporadas aos modelos de solubilidade, é necessária sua avaliação prévia, criteriosa e crítica. O presente trabalho objetiva avaliar duas correlações da literatura e apresentar uma nova correlação, denominada correlação padrão, para o cálculo do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos. Para sua validação, essas correlações são incorporadas ao modelo de precipitação de asfaltenos desenvolvido por Hirschberg *et al.* (1984). O desempenho deste modelo em termos da quantidade de asfalto precipitado é avaliado comparativamente, a partir das várias formas de cálculo do parâmetro de solubilidade. A validação é realizada através da utilização de dados experimentais de composição de óleos e da quantidade experimental de asfaltenos precipitados, encontrados na literatura.

Metodologia

Na literatura, é possível encontrar correlações para o cálculo do parâmetro de solubilidade referente aos asfaltenos. Entre as inúmeras correlações foram selecionadas para avaliação neste trabalho as correlações propostas por Riazi (2005) e Yarranton *et al.* (2005), devido aos dados necessários para o cálculo serem poucos e de fácil obtenção, tornando sua aplicação simples e de baixo custo. A equação proposta por Riazi (2005) é uma modificação do modelo de Scott e Magat para a precipitação de asfaltenos e é expressa pela equação (1), onde T é a temperatura em Kelvin e δ_a é o parâmetro de solubilidade do asfalto em (cal/cm³)^{0,5}.

$$\delta_a = 12,66(1 - 8,28 \times 10^{-4}T) \quad (1)$$

A correlação proposta por Yarranton *et al.* (2005) é baseada em uma simplificação da definição do parâmetro de solubilidade mostrada na equação (2). A equação (3) apresenta a expressão para o cálculo de $A(T)$, onde T é a temperatura em Kelvin, e a densidade dos asfaltenos (ρ , em kg/m^3) é fornecida pela equação (4), onde M_T é a massa molar média dos asfaltenos (g/mol). O cálculo de M_T está relacionado ao cálculo da massa molar média dos asfaltenos a 23°C (M_{23} , em g/mol), que é função das frações de resina (R) e asfaltenos (A) fornecidas pela análise SARA, conforme equações (5) e (6).

$$\delta_a = \left[\frac{\Delta H^{vap} - RT}{V} \right]^{1/2} = \left[\frac{r\Delta H_m^{vap} - RT}{rM_m/\rho} \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{\Delta H_m^{vap}}{M_m} - \frac{RT}{rM_m} \right) \rho \right]^{1/2} \cong (A(T)\rho)^{1/2} \quad (2)$$

onde M_m é a massa molar do monômero e r é o número de monômeros em um agregado.

$$A(T) = -6,667 \times 10^{-4}T + 0,5614 \quad (3)$$

$$\rho = 670M_T^{0,0639} \quad (4)$$

$$M_T = M_{23} - 10,599(T - 296,15) \quad (5)$$

$$M_{23} = 3,207(R/A)^3 + 25,943(R/A)^2 - 101,04(R/A) + 3099,4 \quad (6)$$

Além destas correlações, como forma de comparação, este trabalho também faz uma avaliação do cálculo do parâmetro de solubilidade baseado na definição formal do parâmetro de solubilidade, denominado de agora em diante correlação padrão, expressa por:

$$\delta = \left[\frac{\Delta H^{vap} - RT}{V} \right]^{1/2} \quad (7)$$

onde ΔH^{vap} é a entalpia de vaporização à uma temperatura T . Para calcular a entalpia de vaporização dos componentes que constituem os asfaltenos, primeiramente é preciso calcular a temperatura normal de ebulição de cada componente T_{bi} utilizando a equação para o fator acêntrico ω_i (Edmister, 1958):

$$\omega_i = \frac{3}{7} \cdot \left(\frac{\theta_{ci}}{1,0 - \theta_{ci}} \right) \cdot \log(P_{ci}) - 1,0 \quad (8)$$

onde $\theta_i = T_{bi}/T_{ci}$ é a razão entre a temperatura normal de ebulição e a temperatura crítica do componente. O passo seguinte é calcular a entalpia de vaporização do componente i em seu ponto de ebulição (em BTU / lb-mole):

$$(\Delta H_i)_{T_{bi}} = 1,014 \cdot [T_{bi} \cdot (8,75 + 4,571 \cdot \log(T_{bi}))] \quad (9)$$

A equação de Watson (1943) é usada para corrigir a entalpia de vaporização para uma temperatura T diferente da temperatura normal de ebulição:

$$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{T_{bi}} \cdot \left(\frac{T_{ci} - T}{T_{ci} - T_{bi}} \right)^{0,38} \quad (10)$$

Resumidamente, pela correlação padrão, conhecendo-se o fator acêntrico, a temperatura crítica, a pressão crítica e o volume molar pode-se determinar o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos. Para que seja feita uma avaliação mais consistente do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, considera-se adequada a sua utilização pelo método de obtenção de precipitação de asfalto desenvolvido por Hirschberg *et al.* (1984) e amplamente aceito, baseado na teoria da solução polimérica de Flory-Huggins (Flory, 1942). Neste método, assume-se que a solução de asfaltenos é formada por dois

componentes: a fração de asfaltenos (fase pura) e os outros componentes (incluindo as resinas) que formam a fase óleo. Hirschberg *et al.* (1984) desenvolveram a equação abaixo para o cálculo da fração volumétrica do asfaleno dissolvido no óleo $(\phi)_a$:

$$(\phi)_a = \exp \left\{ \frac{V_a}{V_L} \left[1 - \frac{V_L}{V_a} - \frac{V_L}{R \cdot T} \cdot (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \right\} \quad (11)$$

onde V é o volume molar, δ é o parâmetro de solubilidade e os subscritos L e a são referentes à fase líquida e asfaltenos, respectivamente. O volume molar da mistura é calculado da seguinte maneira:

$$V_m = \sum_i X_i \cdot \frac{MW_i}{\rho_i} \quad (12)$$

onde MW_i e ρ_i são a massa molar e a densidade da fração, respectivamente.

Para o cálculo do parâmetro de solubilidade da mistura a seguinte equação é utilizada:

$$\delta_m = \sum_i \delta_i \cdot \frac{X_i \cdot V_i}{V_m} \quad (13)$$

Finalmente a fração mássica de asfaltenos solúveis no óleo é dada por:

$$S_a = \frac{\phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}}{(1 - \phi_a) \cdot \frac{MW_L}{V_L} + \phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}} \quad (14)$$

Resultados e Discussão

O deslocamento miscível por múltiplos contatos com injeção de gás representa uma das maneiras mais eficientes na recuperação do óleo. Entre todos os gases, o CO_2 é o preferido quando comparado aos demais hidrocarbonetos por causa do seu baixo custo e boa eficiência no deslocamento. Porém, a adição deste gás altera o comportamento do óleo e as condições de equilíbrio, favorecendo a precipitação de asfaltenos. Neste trabalho, para a avaliação das correlações do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos, três óleos foram selecionados da literatura e as informações mais importantes podem ser visualizadas na Tabela 1. A composição dos óleos não é conhecida em detalhes. Por isso, o passo inicial consiste na caracterização da fração C_{7+} , que é extremamente importante porque os componentes representativos dos asfaltenos são selecionados a partir dessa caracterização. Uma maneira eficaz para se fazer uma boa caracterização é considerar o óleo como uma mistura de 26 componentes, o que significa detalhar a fração C_{7+} em 17 componentes. As frações que juntas constituem os asfaltenos são aquelas obtidas da caracterização, cuja soma em termos de fração mássica é igual ao valor da quantidade de asfaltenos no óleo fornecido pela análise SARA. Os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos calculados pelas correlações selecionadas neste trabalho estão na Tabela 2. A equação (1) foi utilizada para calcular o parâmetro de solubilidade dos asfaltenos pela correlação de Riazi e as equações (2) a (6) foram utilizadas no cálculo da correlação de Yarranton. Na correlação padrão, o δa é calculado de acordo com a equação (13), mas considerando apenas as frações que constituem os asfaltenos, previamente determinadas.

Tabela 1: Composição e propriedades das amostras de petróleo

Componente	Óleo			Componente	Óleo		
	O1	O2	O3		O1	O2	O3
N ₂	0,96	2,07	0,96	i-C ₄	0,81	1,58	1,24
CO ₂	0,58	0,74	0,03	n-C ₄	1,92	4,97	3,88
H ₂ S	0,30	0,12	0,00	i-C ₅	1,27	2,01	2,30
C ₁	4,49	7,49	3,87	n-C ₅	2,19	2,58	2,82
C ₂	2,99	4,22	2,51	C ₆	0,00	0,00	0,00
C ₃	4,75	7,85	4,63	C ₇ ⁺	79,74	66,37	77,65
P _{inj} (atm)	157,91	157,91	129,29				
T _{res} (K)	332,15	336,15	338,15				
Asfalteno (wt%)	4,90	4,85	5,40				

Tabela 2: Parâmetros de solubilidade dos asfaltenos calculados com diferentes correlações.

Óleo	δ_a (padrão) (cal/cm ³) ^{0.5}	δ_a (Riazi) (cal/cm ³) ^{0.5}	δ_a (Yarranton) (cal/cm ³) ^{0.5}
O1	12,242	9,178	9,486
O2	11,867	9,136	9,444
O3	12,362	9,115	9,434

A Tabela 3 mostra os resultados de quatro diferentes modelos (M1, M2, M3 e M4) para o cálculo da fração mássica de asfaltenos que permanece solúvel no óleo, usando a equação (14), para diferentes frações de CO₂. Para cada modelo, há diferentes valores de parâmetro de solubilidade.

Esse de cálculo foi realizada utilizando diferentes correlações para o parâmetro de solubilidade, tanto da fase líquida (δ_L) quanto dos asfaltenos (δ_a). Isso foi realizado para se analisar o efeito do δ_L e δ_a no cálculo da quantidade de asfaltenos precipitados. No primeiro modelo, M1 representa os valores de parâmetro de solubilidade da fase líquida e dos asfaltenos que foram determinados pela correlação padrão. Já no segundo modelo (M2), para os asfaltenos foi empregada a correlação padrão, enquanto que a abordagem de Zuo *et al.* (2010) foi utilizada para calcular o parâmetro de solubilidade da fase líquida em função apenas da densidade do óleo, expressa por:

$$\delta_L = 17,347\rho + 2,904 \quad (15)$$

onde ρ está em g/cm³ e δ em Mpa^{0.5}

Para o modelo M3, δ_a é calculado através da correlação de Yarranton *et al.* (2005), enquanto que δ_L é o mesmo obtido pelo modelo M1. Por fim, o modelo M4 utiliza δ_L obtido por Zuo *et al.* (2010) e δ_a segundo Riazi (2005).

Diante da grande sensibilidade do parâmetro de solubilidade em relação à quantidade de asfalteno precipitado, foi necessário se fazer um ajuste do parâmetro de solubilidade do asfalteno, para que os valores de precipitação fossem os melhores possíveis. O fator de ajuste é necessário, pois a utilização direta do parâmetro de solubilidade calculado, irá resultar em quantidades precipitadas com grande discrepância quando comparado com os valores experimentais. Sendo assim, foi necessário obter um fator de ajuste "*f*" relacionando a diferença de parâmetro de solubilidade calculado ($\delta_a - \delta_L$) *calc* e o valor ótimo desta diferença ($\delta_a - \delta_L$) *est*, utilizando o valor experimental de asfalteno precipitado. Este fator é expresso pela Eq. (16). A figura 1 permite comparar os gráficos de asfalteno precipitado,

calculado com e sem o fator de ajuste, para o óleo O1, utilizando o modelo M3, em que se observa a importância do uso do fator de ajuste.

$$f = \frac{(\delta_a - \delta_L)_{est}}{(\delta_a - \delta_L)_{calc}} \quad (16)$$

O critério para a utilização do fator de ajuste vai depender da qualidade da curva calculada de asfaltenos precipitados. É preciso começar com o ajuste em um único ponto, aplicá-lo aos demais e observar se a quantidade de asfalto precipitado calculada para várias injeções se aproxima dos valores experimentais. Caso um único ponto não seja suficiente para ajustar a curva, então dois pontos são utilizados e um valor médio é obtido em seguida, a fim de se conseguir um resultado mais satisfatório. Esse foi o caso do óleo O1 que é discutido a seguir.

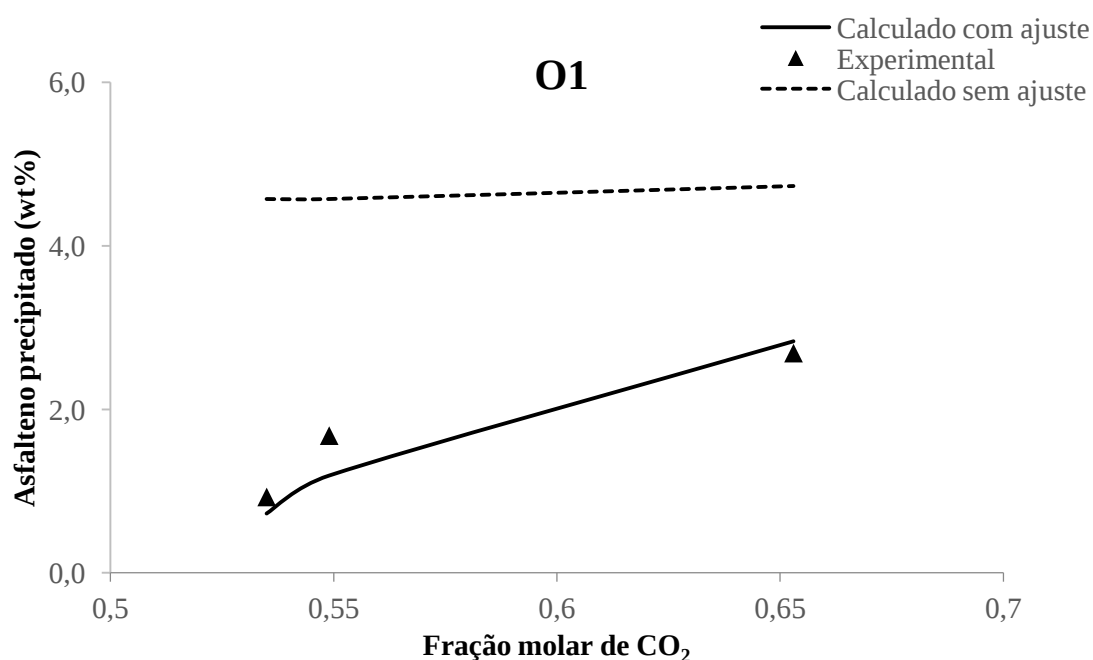


Figura 1: Asfalto precipitado versus fração molar de CO₂ para óleo O1 calculado pelo modelo M3.

Cada óleo tem propriedades específicas, requerendo diferentes formas de ajuste. Para o óleo O1 foi necessário calcular o fator de ajuste para dois valores de concentração de CO₂ (0,535 e 0,653) e uma média desses dois fatores foi obtida. Esse valor médio foi utilizado para os demais pontos a fim de se ajustar o valor do parâmetro de solubilidade do asfalto e consequentemente calcular a quantidade de asfalto precipitado. Já para o óleo O2 foi necessário o ajuste de apenas um ponto (0,652 de CO₂). O fator obtido nesse ponto foi aplicado aos demais pontos de injeção de CO₂. Para o óleo O3 houve a necessidade de ajuste semelhante ao óleo O2, sendo que o fator de correção foi o correspondente a 0,45 de CO₂. Vale ressaltar que este mesmo tipo de ajuste foi mantido para todas as correlações, possibilitando uma mesma base para comparação, ou seja, o valor médio de ajuste para o óleo O1 entre os pontos 0,535 e 0,653 foi usado nos métodos M1, M2 e M3 e M4. O mesmo tipo de ajuste e a fração correspondente também foram mantidos para os óleos O2 e O3 nos diferentes métodos.

Os resultados da Tabela 3 revelam que os menores erros foram obtidos pelo modelo M1. Para o óleo O1, o erro para cada ponto experimental ficou em torno de 7%. Mesmo que para as outras correlações alguns pontos apresentem menores erros, o modelo M1 ainda é o melhor. Isso porque, quando se ajustam os dois pontos, deve-se considerar que o ajuste funcionará para os demais. Por exemplo, no modelo M4 o ajuste em 0,535 e 0,653 de CO₂ leva a erros de apenas 3,08 % e 3,46 %, respectivamente, o que é melhor que o método M1 (7,56 % e 7,65 %). Porém, ao analisar o ponto

intermediário (que não teve ajuste), percebe-se que o modelo M4 apresenta um erro maior (13,50 %), enquanto que para o modelo M1 o erro foi de 7,04%. Isso significa que, se for realizado este cálculo para os demais pontos, a curva de precipitação por injeção de CO₂ para o modelo M4 irá se distanciar mais do comportamento esperado, se aproximando apenas nos dois pontos de ajuste. A mesma análise feita anteriormente pode ser aplicada aos óleos O2 e O3. Adotando-se um tipo de ajuste e mantendo-se a mesma sistemática aos demais, o modelo M1 irá apresentar valores mais precisos em vários pontos de injeção de CO₂. Segundo o modelo proposto por Hirschberg, os parâmetros de solubilidade dos asfaltenos e da fase líquida variam à medida que ocorre a injeção de CO₂. Para as outras correlações, esses valores de parâmetro de solubilidade são mantidos constantes para várias injeções, pois não se altera à medida em que se injeta o CO₂, diferentemente da correlação padrão, contribuindo para o erro no cálculo da quantidade de asfaltenos dissolvidos no óleo. Os resultados para os modelos M2, M3 e M4, mostrados na tabela 3, revelam uma alta discrepância com relação aos valores experimentais.

Tabela 3: Quantidade de asfalto (wt%) solúvel para diferentes correlações.

Óleo	(S _a) _{exp}	Fração molar de CO ₂	M1		M2		M3		M4	
			(S _a) _{calc}	(ΔΣα)	(S _a) _{calc}	(ΔΣα)	(S _a) _{calc}	(ΔΣα)	(S _a) _{calc}	(ΔΣα)
O1	3,97	0,535	4,270	7,56%	4,319	8,78%	4,173	5,11%	3,848	3,08%
	3,22	0,549	2,993	7,04%	2,660	17,41%	3,709	15,19%	2,785	13,50%
	2,21	0,653	2,041	7,65%	2,298	3,99%	2,066	6,50%	2,133	3,46%
O2	4,18	0,445	4,124	1,35%	6,647	59,02%	1,139	72,76%	0,786	81,19%
	2,75	0,524	2,685	2,35%	3,582	30,26%	1,269	53,87%	0,963	64,97%
	2,15	0,586	1,915	10,92%	2,175	1,14%	1,377	35,95%	1,125	47,68%
	1,37	0,652	1,364	0,44%	1,308	4,52%	1,490	8,77%	1,308	4,52%
O3	5,4	0,45	5,381	0,34%	5,475	1,38%	2,501	53,69%	1,555	71,20%
	4,25	0,496	4,298	1,11%	3,659	13,93%	2,614	38,52%	1,723	59,47%
	2,86	0,600	2,571	10,10%	1,421	50,32%	2,879	0,65%	2,152	24,75%
	1,51	0,694	1,622	7,65%	0,593	60,62%	3,149	108,97%	2,614	73,43%

(S_a)_{exp} = fração de asfalto experimental dissolvida no óleo; fração molar de CO₂ = quantidade de CO₂ que está sendo injetada; (S_a)_{calc} = fração de asfalto calculada dissolvida no óleo; (ΔS_a) = erro relativo percentual.

Conclusões

Neste trabalho, três óleos da literatura com dados de quantidade de asfaltenos precipitados devido à injeção de CO₂ foram utilizados para comparar três correlações para o cálculo do parâmetro de solubilidade dos asfaltenos e o modelo de precipitação de asfaltenos. As duas correlações avaliadas (Riazi e Yarranton) foram selecionadas devido à facilidade de obtenção dos dados de entrada necessários. Vale ressaltar que a correlação padrão proposta por Hirschberg apresenta valores de parâmetros de solubilidade mais condizentes com a realidade, uma vez que seus valores vão se alterando com a adição de CO₂ ao óleo, o que se reflete no cálculo dos asfaltenos solúveis no óleo para diferentes injeções. Os valores propostos por este método apresentam uma discrepância menor quando comparado com as demais correlações.

Estes resultados foram incorporados ao modelo de precipitação de asfaltenos, que é muito sensível a quaisquer alterações no parâmetro de solubilidade. Um ajuste dos dados, mais especificamente no

parâmetro de solubilidade, foi realizado para todas as correlações utilizadas a fim de se calcular a quantidade de asfaltenos precipitados com a maior precisão possível.

Os cálculos utilizando a correlação padrão levaram a resultados mais satisfatórios, principalmente pelo fato deste modelo considerar que os parâmetros de solubilidade da fase líquida e dos asfaltenos são alterados à medida que se injeta CO₂, o que não é considerado nas demais correlações. Esta análise mostra o quanto é importante utilizar o modelo M1 a fim de se obterem erros relativamente mais baixos do que os dos demais modelos testados.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – e da Petrogal Brasil S. A., associado ao investimento de recursos oriundos das Cláusulas P, D&I.

Referências Bibliográficas

HIRSCHBERG, A. et al. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 03, p. 283-293, 1984.

NOVOSAD, Z.; COSTAIN, T. Experimental and Modeling Studies of Asphaltene Equilibria for a Reservoir Under CO₂ Injection. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 1990.

RIAZI, M. R.. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. Philadelphia: ASTM International, 2005.

SRIVASTAVA, R.; HUANG, S.; DONG, M. Asphaltene Deposition During CO₂ Flooding. **SPE Production & Facilities**, v. 14, n. 04, p. 235-245, 1999.

YARRANTON, Harvey W. et al. A Generalized Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from n-alkane Diluted Heavy Oils and Bitumens. **Fluid Phase Equilibria**, v. 232, p. 159-170, 2005.

ZUO, J. et al. A Simple Relation between Solubility Parameters and Densities for Live Reservoir Fluids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 2964-2969, 2010.

EDMISTER W. C. Applied hydrocarbon thermodynamics, part 4: compressibility factors and equations of state. **Petroleum Refinery**, v. 37, p. 173-179, 1958

WATSON K. M. Thermodynamics of the liquid state. Generalized prediction of properties. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 398-406, 1943.