

SIMULAÇÃO DA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRECIPITADO EM FUNÇÃO DA INJEÇÃO DE CO₂: EFEITO DO MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO RESIDUAL DO ÓLEO BRUTO

Marcos M.S. Souza¹; Victor B. Regueira¹, Gloria M.N. Costa¹; Silvio A.B. Vieira de Melo^{1,2}

¹Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial;

²Universidade Federal da Bahia, CIENAM, Campus Universitário da Federação/Ondina; E-mail para contato: sabvm@ufba.br

Resumo: Três métodos diferentes de caracterização da fração pesada de óleo bruto são avaliados comparativamente quanto aos seus efeitos na simulação da quantidade de asfalto que precipita ao longo da injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo. Esses três métodos de caracterização são incorporados ao modelo desenvolvido por Hirschberg, adaptado para a descrição quantitativa dos asfaltenos precipitados devido à injeção de CO₂, com uso de uma quantidade reduzida de dados experimentais. Os resultados obtidos para a simulação de seis óleos brutos mostram que o método de caracterização exponencial é o mais adequado, desde que se utilize um fator de ajuste adicional.

Palavras-chave: Asfaltenos, CO₂, Precipitação, Petróleo, Caracterização.

INTRODUÇÃO

Os asfaltenos são moléculas complexas, cuja definição está relacionada à sua solubilidade, sendo insolúvel em n-hexano ou n-pentano. Uma única molécula de asfalto pode haver até 7 anéis aromáticos (Pedersen *et al.*, 2007), e a sua precipitação acontece principalmente por depleção ou injeção de gases (Subramanian *et al.*, 2016). Um dos desafios da indústria de petróleo é compreender este fenômeno, para prevenir perdas de produtividade ou paradas, causadas pelo bloqueio nas linhas de produção ou em equipamentos de superfície.

A determinação da quantidade de asfalto no óleo e as suas propriedades, bem como as condições em que pode ocorrer a sua precipitação, pode ser feita experimentalmente, mas demandaria grande investimento e tempo, devido às condições do reservatório (alta pressão e alta temperatura). Nesse contexto, para o estudo da precipitação de asfaltenos, a alternativa mais viável é a simulação por meio de modelos precisos e que necessitem de poucos dados experimentais.

Há na literatura vários estudos sobre a modelagem da precipitação de asfaltenos, entre os quais se destacam os trabalhos de Ebrahimi *et al.* (2016), que propuseram uma modelagem utilizando a equação de estado PC-SAFT, e de Lashkari *et al.* (2017), que estudaram a previsão da precipitação de asfaltenos durante a injeção do CO₂ utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR). No presente trabalho, propõe-se uma abordagem simples e eficiente para o cálculo da fração de asfalto solúvel no óleo, utilizando-se o modelo desenvolvido por Hirschberg *et al.* (1984). Vale

ressaltar que este modelo foi originalmente desenvolvido para o cálculo da precipitação por depleção, mas aqui foi adaptado para a descrição quantitativa dos asfaltenos precipitados devido à injeção de CO₂. Por meio dessa abordagem, os métodos de caracterização da fração pesada (exponencial, gama e generalizada) foram avaliados comparativamente.

METODOLOGIA

O modelo de Hirschberg *et al.* (1984) usa o conceito de solução polimérica, onde a fração volumétrica ϕ_a do asfalteno dissolvido no óleo é calculada pela Equação 1:

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

em que V é o volume molar, δ é o parâmetro de solubilidade, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases e os subscritos *a* e *L* indicam as fases asfalteno e líquida, respectivamente. O parâmetro de solubilidade para cada componente que constitui o sistema pode ser expresso pela Equação 2:

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

sendo a entalpia de vaporização (ΔH^{vap}) calculada na temperatura do reservatório T, para cada componente. A temperatura normal de ebulição T_{bi} é obtida a partir do fator acêntrico e o cálculo da entalpia de vaporização em seu ponto de ebulição é dada pela Equação 3:

$$(\Delta H_i)_{T_{bi}} = 1,014 \cdot [T_{bi} \cdot (8,75 + 4,571 \cdot \log(T_{bi}))] \quad (3)$$

Utiliza-se a Equação 4, proposta por Watson (1943), para a correção da entalpia de vaporização para uma temperatura diferente da temperatura normal de ebulição:

$$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{T_{bi}} \cdot \left(\frac{T_{ci} - T}{T_{ci} - T_{bi}} \right)^{0,38} \quad (4)$$

O volume molar da mistura V_m , tanto na fase asfalteno (V_a) como na fase líquida (V_L), é calculado pela Equação 5:

$$V_m = \sum_i X_i \cdot \frac{MW_i}{\rho_i} \quad (5)$$

onde X_i , MW_i e ρ_i são a fração molar, o peso molecular e a densidade de cada componente, respectivamente. Já o parâmetro de solubilidade da mistura a ser utilizado no cálculo de δ_a e de δ_L pode ser calculado pela Equação 6:

$$\delta_m = \sum_i \delta_i \cdot \frac{X_i \cdot V_i}{V_m} \quad (6)$$

A fração mássica de asfaltenos solúveis no óleo é calculada pela Equação 7:

$$S_a = \frac{\phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}}{(1 - \phi_a) \cdot \frac{MW_L}{V_L} + \phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}} \quad (7)$$

O procedimento de caracterização consiste inicialmente em dividir a fração pesada (C_7^+) em um número de frações com propriedades conhecidas (*splitting*). Na etapa seguinte estimam-se as propriedades críticas e o fator acêntrico, usando-se correlações empíricas. Neste trabalho, foram usados três métodos de caracterização.

O primeiro, o mais simples e por isso o mais utilizado na literatura, é a caracterização exponencial (Pedersen *et al.*, 2007), onde se considera que há uma variação exponencial da fração molar com o número de carbonos. A segunda é a caracterização gama (Whitson, 1983), que se baseia em uma distribuição de probabilidade contínua do peso molecular (MW) através da dependência de três parâmetros e da função gama $\Gamma(x)$. A terceira caracterização é uma distribuição generalizada (Riazi, 1997), que se aplica para o peso molecular, gravidade específica e ponto normal de ebulição, considerada uma simplificação da distribuição de Weibull.

Estas etapas de caracterização permitem que se detalhe o resíduo pesado em inúmeras frações, determinando-se sua massa molecular e a fração molar, necessárias ao cálculo de outras propriedades, tais como pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico, por sua vez utilizadas no cálculo da fração mássica de asfaltenos solúveis no óleo S_a .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação comparativa dos 3 métodos de caracterização foi realizada com o objetivo de calcular a quantidade de asfalto precipitado a partir da injeção de CO₂. As informações mais relevantes sobre os seis óleos utilizados estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades e composição das amostras de óleo cru.

Óleo	O1	O2	O3	O4	O5	O6
Componente	Composição (% mol)					
N ₂	0,13	0,69	0,96	0,96	2,07	0,96
CO ₂	2,07	1,17	0,16	0,58	0,74	0,03
H ₂ S	0,02	0,00	0,00	0,30	0,12	0,00
C ₁	17,06	26,11	24,06	4,49	7,49	3,87
C ₂	8,05	1,39	0,76	2,99	4,22	2,51
C ₃	6,88	0,62	3,26	4,75	7,85	4,63
i-C ₄	1,33	0,24	0,64	0,81	1,58	1,24
n-C ₄	4,43	0,17	2,70	1,92	4,97	3,88
i-C ₅	2,38	0,07	0,52	1,27	2,01	2,30
n-C ₅	2,79	0,03	1,06	2,19	2,58	2,82
C ₆	3,35	1,31	0,70	0,00	0,00	0,00
C ₇ ⁺	51,51	68,20	65,18	79,74	66,37	77,65
T _{res} (K)	369,15	343,15	339,00	332,15	336,15	338,15
P _{inj} (atm)	272,10	246,73	197,38	157,91	157,91	129,29

T_{res} = temperatura do reservatório; P_{inj} = pressão de injeção do CO₂.

A Tabela 2 apresenta os resultados para a quantidade de asfalto solúvel no óleo (S_a) para várias frações de CO₂, bem como o desvio relativo dessa fração para cada caracterização.

Tabela 2 - Valores experimental e calculado da fração em peso de asfalto solúvel no óleo.

	CO ₂ injetado	S _a exp (%)	Exponencial		Gama		Generalizada	
			S _a calc (%)	Erro (%)	S _a calc (%)	Erro (%)	S _a calc (%)	Erro (%)
O1	0,36*	9,71	9,92	2,16	9,66	0,52	9,68	0,30
	0,55	8,3	8,01	3,49	8,01	3,52	8,03	3,28
	0,6*	7,61	7,47	1,84	7,52	1,22	7,53	1,10
O2	0,477	6,67	6,67	0,00	-	-	-	-
	0,614	5,5	5,23	4,91	-	-	-	-
	0,717	5,04	4,99	0,99	-	-	-	-
	0,786	4,89	4,9	0,20	-	-	-	-
O3	0,516	1,76	1,84	4,55	-	-	-	-
	0,638	1,59	1,48	6,92	-	-	-	-
	0,716	1,5	1,39	7,33	-	-	-	-
	0,802	1,4	1,37	2,14	-	-	-	-

O4	0,535*	3,97	4,27	7,56	3,59	9,46	3,73	6,13
	0,549	3,22	2,99	7,14	3,93	22,00	3,55	10,33
	0,653*	2,21	2,04	7,69	1,99	9,74	2,07	6,25
O5	0,445	4,18	4,12	1,44	1,78	57,44	1,85	55,82
	0,524	2,75	2,69	2,18	1,60	41,78	1,70	38,32
	0,586	2,15	1,92	10,70	1,46	32,16	1,56	27,54
	0,652*	1,37	1,36	0,73	1,36	0,86	1,41	3,14
	0,45*	5,4	5,38	0,37	5,38	0,37	5,38	0,45
O6	0,5	4,25	4,3	1,18	3,32	21,88	4,20	1,18
	0,6	2,86	2,57	10,14	1,34	53,03	2,24	21,60
	0,7	1,51	1,62	7,28	0,51	66,12	1,34	11,08

Um ponto a se destacar nesses resultados é a necessidade de se fazer um ajuste, através de um fator de ajuste. Foi preciso a utilização de um ou dois pontos experimentais para se obter o fator de ajuste e melhorar a qualidade dos resultados. Os pontos utilizados estão marcados com (*) na Tabela 2. O fator de ajuste é utilizado devido à alta sensibilidade do parâmetro de solubilidade à quantidade de asfalto precipitado. Isso porque o uso direto do parâmetro de solubilidade na equação do Hirschberg *et al.* (1984) geraria resultados muito discrepantes de asfalto precipitado, devido à alta sensibilidade à variação do parâmetro de solubilidade (elevado ao quadrado no termo exponencial, da eq. 1) apresentada no cálculo da fração volumétrica de asfalto no óleo e isso inviabilizaria a abordagem. Mesmo com valores aceitáveis do parâmetro de solubilidade, o resultado calculado não corresponde aos dados experimentais. Por isso, foi preciso um ajuste desse parâmetro para que ele se adequasse à abordagem sugerida. Assim, o uso desse fator permitiu a obtenção de resultados mais próximos da realidade. O fator de ajuste "f" pode ser obtido de acordo com a Equação 8, mostrando que há uma razão entre a diferença do parâmetro de solubilidade estimado e o parâmetro de solubilidade calculado. Primeiramente, escolhe-se um ponto experimental e em seguida um parâmetro de solubilidade do asfalto é estimado, resultando em um valor ótimo de asfalto solúvel para aquela injeção. Este parâmetro é o valor ótimo e deve ser aplicado na Equação 8 para a obtenção do fator de ajuste. Após o cálculo do fator, o mesmo é utilizado para os demais pontos.

$$f = \frac{(\delta_a - \delta_L)_{est}}{(\delta_a - \delta_L)_{calc}} \quad (8)$$

Vale ressaltar que há um critério para o uso do fator de ajuste, bem como do número de pontos experimentais que são utilizados e isso depende da qualidade da curva asfalto

precipitado *versus* fração molar de CO₂ que é obtida. O ajuste começa com apenas um ponto, aplicando-se o fator de ajuste obtido nos demais pontos e observando-se se os valores calculados para os demais valores se aproximam dos valores experimentais. Se o uso de um único ponto não for suficiente, dois pontos são utilizados e uma média entre os fatores desses dois pontos é utilizada. Em geral, isso é o suficiente para obter uma curva com bom ajuste. Para o óleo O1, dois pontos foram utilizados para se fazer o ajuste (0,36 e 0,6 fração molar de CO₂), adotando-se uma relação linear entre a fração de CO₂ e o fator de ajuste, o que permitiu o cálculo da quantidade de asfalto precipitado para outros pontos. Outro óleo que necessitou do ajuste usando dois pontos foi o óleo O4. Neste óleo, obteve-se o fator de ajuste para os pontos 0,535 e 0,653 de fração molar de CO₂. Porém, neste caso foi utilizada uma média entre os fatores desses dois pontos e o valor obtido foi usado para o ajuste dos demais. Diferentemente dos óleos anteriores, o óleo O5 precisou de apenas um ponto para a obtenção do fator de ajuste. Obteve-se o fator no ponto de 0,652 de fração molar de CO₂, que foi o suficiente para obter uma curva de boa qualidade. Da mesma forma que o óleo O5, o óleo O6 precisou do ajuste em um único ponto (0,45 de fração molar de CO₂) e o mesmo procedimento foi adotado para a obtenção da quantidade de asfalto solúvel no óleo. É importante destacar alguns resultados com desvios muito elevados mostrados, na Tabela 2. Primeiramente, obtiveram-se os resultados de fração de asfalto solúvel no óleo utilizando a caracterização exponencial. A partir dessa caracterização, foram escolhidos os pontos experimentais que seriam utilizados para a correção, usando a qualidade da curva de asfalto solúvel *versus* fração molar de CO₂ como critério de escolha desses pontos. O mesmo tipo de ajuste foi mantido para as demais caracterizações, já que a proposta deste trabalho é comparar o resultado obtido por todas. Seria de esperar que cada caracterização necessitasse de um ajuste diferente, o que explicaria os altos desvios relativos obtidos para os óleos O5 e O6 quando se utiliza a caracterização gama e a generalizada. Observou-se, entretanto, que a caracterização exponencial é a que melhor se ajusta ao uso dos fatores de ajuste. Já para o óleo O1, ao contrário, observou-se que o uso das caracterizações gama e generalizada forneceram resultados melhores que a caracterização exponencial. Os desvios neste caso foram todos inferiores a 4%. Em suma, a qualidade da curva obtida determina a quantidade de pontos experimentais a serem utilizados na obtenção do fator de ajuste. Isso permite a obtenção de resultados para várias frações de CO₂. Os óleos O2 e O3 não apresentaram resultados satisfatórios para as caracterizações gama e generalizada e, portanto, outras caracterizações podem ser testadas em trabalhos futuros. Com o intuito de se avaliar o

efeito do número de pontos utilizados na obtenção do fator de ajuste, uma segunda análise foi realizada para o óleo O5 e seus resultados podem ser vistos na Tabela 3. Inicialmente, apenas um ponto havia sido ajustado, o que gerou erros consideráveis. Optou-se adicionalmente por um novo ajuste, usando-se dois pontos, e obteve-se uma relação linear entre a fração de CO₂ e o fator de ajuste. Com este ajuste, os erros foram reduzidos de forma significativa.

Tabela 3 - Valores experimental e calculado da fração em peso de asfalto solúvel no óleo O5

	CO ₂ injetado	Sa exp (%)	Gama		Generalizada	
			Sa calc (%)	Erro (%)	Sa calc (%)	Erro (%)
O5	0,445*	4,18	4,14	1,03	4,16	0,49
	0,524	2,75	2,72	1,02	2,83	2,98
	0,586	2,15	1,93	10,46	2,04	5,22
	0,652*	1,37	1,36	0,86	1,41	3,14

CONCLUSÕES

O efeito da caracterização da fração residual de seis óleos brutos na simulação da quantidade de asfalto precipitado devido à injeção de CO₂ foi avaliado comparativamente usando-se 3 métodos de caracterização: exponencial, gama e generalizada. A abordagem seguida, com base no modelo de Hirschberg, adaptado para a descrição quantitativa dos asfaltos precipitados devido à injeção de CO₂, permitiu o uso de uma quantidade reduzida de dados experimentais revelando que a caracterização exponencial apresentou o melhor desempenho.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio recebido pela 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

- CHUNG F.; SARATHI P.; JONES R. Topical Report. IIT Research Institute, Modeling of asphaltene and wax precipitation, **National Institute for Petroleum and Energy Research**, Bartlesville, 1991.
- EBRAHIMI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S.; DABIR, B.; SHAHRABADI, A. The effect of aromatic solvents on the onset and amount of asphaltene precipitation at reservoir conditions: Experimental and modeling studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, 2016.
- HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers**

Journal, v. 24, n. 3, jun. 1984.

HU, Y.; LI, S.; LIU, N.; CHU, Y.; PARK, S.; MANSOORI, G.; GUO, T. Measurement and corresponding states modeling of asphaltene precipitation in Jilin reservoir oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 41, n. 1-3, 2004.

LASHKARI, H.; KHARRAT, R.; KHAZ'ALI, A. Prediction of asphaltene precipitation during gas injection. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 3, 2017.

NAKHLI, H.; ALIZADEH, A.; MOQADAM, M.; AFSHARI, S.; KHARRAT, R.; GHAZANFARI, M. Monitoring of asphaltene precipitation: Experimental and modeling study. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, n. 2, 2011.

NOVOSAD Z.; COSTAIN T. G. Experimental and modeling studies of asphaltene equilibria for a reservoir under CO₂ injection, SPE 20530-MS, **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, New Orleans, USA, 1990.

PEDERSEN, Karen Schou et al. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

RIAZI, M. R. A Continuous Model for C₇₊ Fraction Characterization of Petroleum Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 10, out. 1997.

SRIVASTAVA R. K.; HUANG S. S. Asphaltene deposition during CO₂ flooding: a laboratory assessment, SPE 37468, **The SPE Production Operation Symposium**, Oklahoma, USA, 1997.

SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 7, set. 2015.

WATSON, K. Thermodynamics of the Liquid State. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 4, 1943.

WHITSON, C. H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 23, n. 4, 1 ago. 1983.

YANG, Z.; MA, C.; LIN, X.; YANG, J.; GUO, T. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 157, n. 1, 1999.