



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

MARCOS MIRANDA SILVA SOUZA

PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM RESERVATÓRIOS
DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO_2 E DEPLEÇÃO:
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES
A ALTA PRESSÃO



SALVADOR
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

MARCOS MIRANDA SILVA SOUZA

**PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM RESERVATÓRIOS
DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO₂ E DEPLEÇÃO:
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES
A ALTA PRESSÃO**

SALVADOR

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

MARCOS MIRANDA SILVA SOUZA

**PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM RESERVATÓRIOS
DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO₂ E DEPLEÇÃO:
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES
A ALTA PRESSÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, sob orientação do Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo e da Prof^a. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa.

SALVADOR

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Miranda Silva Souza, Marcos

PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM RESERVATÓRIOS DE
PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO₂ E DEPLEÇÃO: MODELAGEM E
SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO /
Marcos Miranda Silva Souza. -- Salvador, 2019.
133 f. : il

Orientador: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo.
Coorientadora: Glória Meyberg Nunes Costa.
Dissertação (Mestrado - Engenharia Industrial) --
Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica,
2019.

1. Precipitação de asfaltenos. 2. Injeção de CO₂. 3.
Modelo de Hirschberg. 4. Depleção. 5. Envelope de
fases. I. Alexandre Beisl Vieira de Melo, Silvio. II.
Meyberg Nunes Costa, Glória . III. Título.

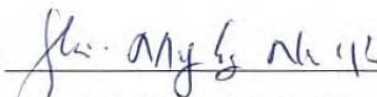
PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO₂ E DEPLEÇÃO: MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO

MARCOS MIRANDA SILVA SOUZA

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Profª. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa



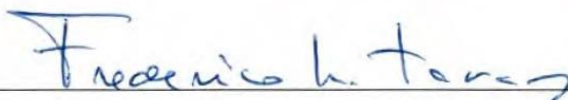
Doutor em Engenharia Industrial, pela Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2009.

Prof. Dr. Cristiano Hora de Oliveira Fontes



Doutor em Engenharia Química, pela UNICAMP, Brasil, 2001

Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares



Doutor em Engenharia Química, pela PEQ-COPPE-UFRJ, Brasil 1992

Prof. Dr. Rogério Fernandes de Lacerda



Doutor em Engenharia Química, pela UFRJ, Brasil, 1993

Prof. Dr. Fábio Pedro do Nascimento



Doutor em Engenharia Química, pela UERJ, Brasil, 2016.

Salvador, BA – Brasil

Abril/2019

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, ao meu pai, minha mãe e aos meus irmãos.

Aos meus amigos que com muito carinho e apoio, contribuíram para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

*“Educar é crescer. E crescer é viver.
Educação é, assim, vida no sentido mais
autêntico da palavra”*
Anísio Teixeira

*“Ninguém caminha sem aprender a
caminhar, sem aprender a fazer o caminho
caminhando, refazendo e retocando o
sonho pelo qual se pôs a caminhar”*
Paulo Freire

*“...bom mesmo é ir à luta com
determinação, abraçar a vida com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito pra ser insignificante”*
Augusto Bran

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado força e saúde para superar todos os desafios dessa jornada.

Aos meus pais que estão a todo momento me apoiando, incentivando, não medindo esforços para que todo sonho idealizado por mim, possa vir se tornar realidade. Gostaria de frisar o quanto sou grato a eles e afirmar que esta dedicatória nada mais é que uma forma de ressaltar o valor que eles têm em minha vida.

Gostaria de agradecer também aos meus irmãos, amigos e familiares pelo companheirismo, irmandade, sabedoria e apoio. Todos são essenciais em toda caminhada, porque deles vem a minha inspiração, o incentivo e o companheirismo que me faz sonhar e ir além.

Sou bastante grato também a toda equipe de trabalho do grupo ASFARIFT, que a todo momento não mediu esforços no compartilhamento de ideias e sugestões, agregando muito conhecimento a cada encontro.

Aos meus orientadores, Gloria Meyberg Nunes Costa e Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo pela oportunidade que me foi concedida em fazer parte deste projeto. Por todo conhecimento adquirido, além de me fazer crescer profissionalmente.

Agradeço também ao suporte financeiro e ao apoio recebido da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e da Petrogal Brasil S.A., através do projeto ASFARIFT (GALP-5).

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

O deslocamento miscível com CO₂ é um dos métodos de recuperação de petróleo mais promissores, sendo bastante empregado em campos maduros, e atualmente de grande interesse nos reservatórios do pré-sal brasileiro. Devido aos elevados teores de CO₂, que por razões ambientais não pode ser liberado para a atmosfera, pois intensificaria o aquecimento global, a principal alternativa no pré-sal é a sua reinjeção nos poços. Além de aumentar a recuperação de óleo, a reinjeção permite o aprisionamento de parte desse gás no reservatório. Porém, a injeção de CO₂ e a depleção durante a recuperação do petróleo podem ocasionar a precipitação de asfaltenos, fração mais pesada e molecularmente complexa do óleo, e ocasionar a sua gradual deposição no reservatório, tubulação dos poços e outros equipamentos, culminando com o bloqueio dos mesmos e a interrupção da produção de petróleo, o que causaria perdas econômicas significativas. Por isso, prever o início (*onset*) da precipitação dos asfaltenos e a quantidade de asfaltenos a precipitar, devido à injeção de CO₂ ou à depleção, é um desafio científico e tecnológico. A presente dissertação contribui para o aprofundamento da compreensão dos aspectos principais da modelagem da precipitação dos asfaltenos, para o cálculo preciso do *onset* de precipitação e das quantidades de asfalto precipitado, em um cenário de escassez de dados experimentais nas condições de reservatório. Avaliou-se o efeito de diferentes métodos de caracterização da fração residual do petróleo no cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos e da quantidade de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂, utilizando-se o método de Hirschberg. Adicionalmente, desenvolveu-se um novo método para o cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos baseado na modelagem e simulação da densidade da mistura de óleo e CO₂, usando-se o modelo de Hirschberg e a equação de estado cúbica SRK. Ainda, simulou-se o envelope de precipitação de asfaltenos (gráfico de pressão *versus* temperatura onde é possível identificar as zonas de instabilidade dos asfaltenos) utilizando o modelo de Hirschberg, a partir de uma quantidade reduzida de dados experimentais. Os resultados obtidos indicam o êxito de ambos os modelos no ajuste aos dados experimentais disponíveis, mas as suas capacidades preditivas não foram suficientemente exploradas, o que necessitaria de uma maior quantidade de dados experimentais, já que a obtenção desses dados geralmente exige alto custos e equipes qualificadas. A determinação experimental de dados da pressão do início de precipitação (AOP – *asphaltene onset pressure*), para diferentes injeções de CO₂, permitiria também a construção e simulação de Envelopes de Precipitação de Asfaltenos mais completos e abrangentes, necessários para conclusões mais precisas sobre o *onset* de precipitação de asfaltenos e sua variação em função da temperatura.

Palavras-Chave: Precipitação de asfaltenos, injeção de CO₂, depleção, envelope de fases, equação de estado SRK, modelo de Hirschberg.

Abstract

The multiple contact miscible floods involving CO₂ injection into reservoirs represent one of the most efficient enhanced oil recovery (EOR) processes widely used in mature fields and currently of great interest in Brazilian pre-salt reservoirs. Due to the high levels of CO₂, which for environmental reasons cannot be released to the atmosphere, the main solution in pre-salt is its reinjection into the well. In addition to increase the oil recovery, the reinjection allows trapping the gas confined in the reservoir. However, CO₂ injection and depletion may induce precipitation of asphaltenes, the heaviest and most complex fraction of the oil, causing its gradual deposition in the reservoir and facilities, which can stop the oil production and transportation, with significant economic losses. Therefore, predicting the asphaltene *onset* precipitation and the amount precipitated under CO₂ injection or depletion is a scientific and technological challenge. This dissertation contributes to a better understanding of the main aspects of modeling asphaltene precipitation to accurately calculate the *onset* of precipitation and the amount of asphaltene precipitated, under reservoir conditions and with few experimental data. The effect of different characterizations methods for the residual oil fraction on the calculation of the asphaltene *onset* precipitation and the amount precipitated is critically evaluated as a function of the CO₂ molar fraction by using the Hirschberg model. In addition, a new method is proposed to determine the asphaltene *onset* precipitation based on modeling and simulation of the density of the mixture oil-CO₂ using the Hirschberg model and the SRK equation of state. Also, the asphaltene precipitation envelope is simulated using the Hirschberg model from a limited amount of experimental data. The results indicate the success of both models in correlating the available experimental data, but their predictive capabilities were not enough explored, because it would require a larger amount of experimental data. The experimental determination of the asphaltene *onset* pressure (AOP) for different conditions of CO₂ injections would also allow the construction and simulation of more complete and comprehensive Asphaltenes Precipitation Envelopes.

Keywords: Asphaltene precipitation, CO₂ injection, depletion, phase envelope, SRK equation of state, Hirschberg's model.

Sumário

NOMENCLATURA	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3 CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRECIPITADO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE CO₂ USANDO O MÉTODO DE HIRSCHBERG	22
3.1 PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO	22
3.1.1 <i>Caracterização Exponencial</i>	23
3.1.2 <i>Caracterização gama</i>	25
3.1.3 <i>Caracterização generalizada</i>	26
3.2 METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRECIPITADO	27
3.2.1 <i>Ajuste utilizando o fator de ajuste f</i>	29
3.2.2 <i>Ajuste na diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida e o parâmetro de solubilidade da fase asfáltica</i>	30
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
3.3.1 <i>Influência do ajuste utilizando o fator f</i>	38
3.3.2 <i>Influência do ajuste na diferença entre os parâmetros de solubilidade da fase líquida e da fase asfáltica</i>	43
3.3.3 <i>Efeito do número de pseudo-componentes</i>	47
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	49
4 CÁLCULO DO INÍCIO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS BASEADO NA MASSA ESPECÍFICA DA MISTURA DE ÓLEO E CO₂	51
4.1 METODOLOGIA	52
4.1.1 <i>Estimação do parâmetro de interação binária (k_{ij})</i>	54
4.1.2 <i>Teste de estabilidade</i>	55
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.2.1 <i>Teste de estabilidade</i>	68
4.3 DETERMINAÇÃO DA AOP ATRAVÉS DA ANÁLISE DA MASSA ESPECÍFICA DA MISTURA ÓLEO E CO ₂	69
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	74

5	CÁLCULO DA PRESSÃO DO ONSET DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS POR DEPLEÇÃO PELO MÉTODO DE HIRSCHBERG	76
5.1	METODOLOGIA	79
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.2.1	<i>Determinação da AOP utilizando a caracterização exponencial</i>	80
5.2.2	<i>Determinação da AOP utilizando a caracterização gama</i>	88
5.2.3	<i>Determinação da AOP utilizando a caracterização generalizada</i>	89
5.2.4	<i>Determinação da AOP para diferentes frações molares de CO₂</i>	93
5.3	CONSTRUÇÃO DO ENVELOPE DE PRECIPITAÇÃO DOS ASFALTENOS (APE) USANDO O SOFTWARE MULTIFLASH®	95
5.4	CONCLUSÕES PARCIAIS	99
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	100
6.1	CONCLUSÕES	100
6.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
	APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÃO	111
	LISTA DE PUBLICAÇÕES	114

Nomenclatura

AOP	Asphaltene <i>Onset</i> Pressure
APE	Asphaltene Precipitation Envelope
EOR	Enhanced Oil Recovery
SRK	Soave Redlich Kwong
PR	Peng-Robinson
BWR	Benedict-Webb-Rubbin
CPA	Cubic Plus Association
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
P_{res}	Pressão do reservatório
P_{inj}	Pressão de injeção
P_{sis}	Pressão do sistema
p^{sat}	Pressão de Saturação
T_{res}	Temperatura do reservatório
PB	Pressão de Bolha
ρ	Massa específica
α	Parâmetro de forma da distribuição gama
β	Parâmetro de escala da distribuição gama
η	Parâmetro de localização da distribuição gama
x	Fração molar
C	Constante da distribuição exponencial
D	Constante da distribuição exponencial
d	Constante da distribuição exponencial
CN	Número de carbonos
MW	Massa molar
T_c	Temperatura crítica
T_b	Temperatura de ebulição
P_c	Pressão crítica
w	Fator acêntrico

Γ	Função gama
V	Volume molar
T	Temperatura
R	Constante universal dos gases
δ	Parâmetro de solubilidade
\varnothing	Fração volumétrica
ΔH	Entalpia de vaporização
S_a	Fração em peso de asfalto solúvel
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
f	Fator de ajuste
a	Fase asfáltica
L	Fase líquida
i	Componente “i”
μ	Potencial químico
k_{ij}	Parâmetro de interação binária

Lista de Figuras

Figura 1 - Moléculas de asfaltenos em estruturas tipo ilha (AKBARZADEH et al., 2007).....	5
Figura 2 – Esquema geral da caracterização (PEDERSEN et al., 2015).....	23
Figura 3 – Efeito da injeção de CO ₂ na fração de asfalteno precipitado utilizando a caracterização exponencial para os óleos O1 a O6.....	33
Figura 4 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização exponencial para os óleos O1 e O4 através do ajuste entre a diferença do parâmetro de solubilidade ($\delta a - \delta L$) e a fração molar de CO ₂	36
Figura 5 – Correlação de ($\delta a - \delta L$) em função da fração molar de CO ₂	38
Figura 6 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização gama.....	39
Figura 7 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização gama para todos os óleos.	40
Figura 8 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização generalizada.	41
Figura 9 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização generalizada para todos os óleos.....	42
Figura 10 – ($\delta a - \delta L$) em função da fração molar de CO ₂ para as caracterizações gama e generalizada.	44
Figura 11 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização gama com novo ajuste.....	45
Figura 12 – Efeito da injeção de CO ₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização generalizada com novo ajuste.	46
Figura 13 – Comportamento da massa específica do óleo em função da fração molar de CO ₂ . (adaptado de TAHAMI et al., 2014).....	51
Figura 14 – Pressão de injeção do CO ₂ e pressão de saturação do óleo em função da fração molar de CO ₂ (adaptado de OLIVEIRA et al., 2015).....	52
Figura 15 – Fluxograma simplificado para o teste de estabilidade utilizando o método proposto.	56
Figura 16 – Diagrama de fases para o sistema óleo/CO ₂	57
Figura 17 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O6-A, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	59

Figura 18 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O6-B, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	62
Figura 19 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O2, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	63
Figura 20 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O3, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	64
Figura 21 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O4, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux à 16 Mpa e 332,15 K.	65
Figura 22 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O4, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	65
Figura 23 – Massa específica do óleo e pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para o óleo O9, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	66
Figura 24 – Pressão de saturação <i>versus</i> fração molar de CO ₂ . As linhas indicam:	70
Figura 25 – Massa específica do óleo <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para: (a) Óleo O6-A e (b) óleo O6-B pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	71
Figura 26 – Massa específica do óleo <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para: (a) Óleo O1 e (b) óleo O2 pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	72
Figura 27 – Massa específica do óleo <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para: óleo O7 pela equação SRK sem a correção de Peneloux.....	72
Figura 28 – Massa específica do óleo <i>versus</i> fração molar de CO ₂ para: (a) óleo O8-A e (b) O8-B pela equação SRK sem a correção de Peneloux.	73
Figura 29 – Envelope de fases (adaptado de BAHRAMI et al., 2015)	77
Figura 30 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a temperatura utilizando a caracterização exponencial.....	82
Figura 31 – Envelope de precipitação dos asfaltenos (APE), calculado pelo método de Hirschberg utilizando a caracterização exponencial.	85
Figura 32 – Correlações obtidas utilizando dois e cinco pontos experimentais para o óleo O10.	87
Figura 33 - <i>Onset</i> de Precipitação dos asfaltenos considerando o ajuste em cinco pontos.	87
Figura 34 – Envelope de precipitação dos asfaltenos (APE), calculado pelo método de Hirschberg utilizando a caracterização gama.	88

Figura 35 – <i>Onset</i> de Precipitação dos asfaltenos utilizando a caracterização generalizada.	90
Figura 36 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a temperatura utilizando a caracterização gama.	92
Figura 37 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a temperatura utilizando a caracterização generalizada.	93
Figura 38 – Pressão do <i>onset</i> de precipitação de asfaltenos (AOP), calculado para diferentes frações molares de CO ₂ injetado no óleo.	94
Figura 39 – Envelope de fases para o fluido de reservatório sem injeção de CO ₂	96
Figura 40 – Envelope de fases para o fluido com várias injeções de CO ₂	97
Figura 41 – Efeito da temperatura no <i>onset</i> de precipitação.	98
Figura 42 – Envelope de fases para o fluido com várias injeções de CO ₂ em 3D.	98

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Característica do petróleo encontrado na literatura	6
Tabela 2 – Panorama dos modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO ₂ quanto por depleção.....	9
Tabela 3 - Propriedades e composição das amostras de óleo cru	31
Tabela 4 – Comparação entre o valor experimental e calculado da fração mássica de asfalteno solúvel no óleo, para cada fração molar de CO ₂ injetado.	35
Tabela 5 - Cálculo de $(\delta a - \delta L)$ em função da fração molar de CO ₂	37
Tabela 6 - Comparação entre o valor experimental e o calculado da fração em peso de asfalteno solúvel no óleo O5.	42
Tabela 7 – Cálculo de $(\delta a - \delta L)$ em função da fração molar de CO ₂ para as caracterizações gama e generalizada.	43
Tabela 8 – Comparação entre o valor experimental e o calculado da fração em peso de asfalteno solúvel.	47
Tabela 9 – Influência do número de componentes da fração C ₇ ⁺ no cálculo da fração em peso de asfalteno dissolvido no óleo utilizando a caracterização exponencial.	48
Tabela 10 - Propriedades e composição de óleo cru.....	58
Tabela 11 – Relação entre k_{ij} e fração molar de CO ₂	61
Tabela 12 – Comparação entre o valor experimental do <i>onset</i> de precipitação de asfalteno e o valor calculado através da determinação do ponto de inflexão da curva de massa específica, expresso em termos da fração molar de CO ₂	67
Tabela 13 – Comparação entre o valor experimental do <i>onset</i> de precipitação de asfalteno e o valor calculado através da interseção entre a pressão do sistema e a curva de pressão de saturação, expresso em termos da fração molar de CO ₂	68
Tabela 14 – Fração molar de CO ₂ em que ocorre a precipitação do asfalteno através do teste de estabilidade.	68
Tabela 15 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a Fração Molar de CO ₂	68
Tabela 16 – Relação entre k_{ij} e fração molar de CO ₂	70
Tabela 17 – Comparação entre o valor experimental do <i>onset</i> de precipitação de asfalteno e o valor calculado através da determinação do ponto de inflexão da curva de massa específica, expresso em termos da fração molar de CO ₂	74
Tabela 18 - Propriedades e composição das amostras de óleo bruto.....	81

Tabela 19 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a temperatura.	81
Tabela 20 – Valores experimentais da AOP e da pressão de bolha para os cinco óleos.	83
Tabela 21 - Cálculo dos desvios médios da AOP e da pressão de bolha (PB) para os cinco óleos apresentados, usando as caracterizações exponencial, gama e generalizada.	84
Tabela 22 – Relação entre $(\delta a - \delta L)$ e a temperatura.	91
Tabela 23 – Caracterização exponencial para o óleo O4 com 49,5% de injeção de CO ₂	111
Tabela 24 – Caracterização gama para o óleo O4 com 75,0% de injeção de CO ₂	112
Tabela 25 – Caracterização generalizada para o óleo O4 com 75,0% de injeção de CO ₂	113

1 INTRODUÇÃO

Há vários métodos especiais de recuperação de petróleo, entre os quais o deslocamento miscível com dióxido de carbono (CO₂) é um dos mais promissores. Esse método, bastante utilizado para o aumento do fator de recuperação de óleo em campos maduros, vem ganhando crescente importância nos reservatórios do pré-sal brasileiro, devido aos elevados teores de CO₂ que, por razões ambientais não pode ser liberado para a atmosfera, pois intensificaria o aquecimento global. Uma das alternativas para o uso do CO₂ é a sua reinjeção nos poços, duplamente vantajosa, pois, além de aumentar a recuperação de óleo, parte desse gás é aprisionada no reservatório. Entretanto, a injeção de CO₂ altera a composição do fluido do reservatório, podendo ocasionar a precipitação de asfaltenos.

Os asfaltenos constituem a fração mais pesada, também denominada de fração residual do petróleo, onde estão presentes hidrocarbonetos contendo vários anéis aromáticos condensados e alguns heteroátomos, que pode formar uma nova fase e precipitar. A contínua precipitação de asfaltenos leva à sua gradual deposição no reservatório, bem como na tubulação dos poços e outros equipamentos, podendo culminar com o bloqueio dos mesmos e a interrupção da produção de petróleo, causando perdas econômicas significativas. O fenômeno da precipitação/deposição de asfaltenos pode ser entendido de forma simples por analogia com o colesterol, biomolécula cujos efeitos nas paredes dos vasos sanguíneos e no coração humano têm sido amplamente estudados (VARGAS; TAVAKKOLI, 2018).

Na indústria de petróleo, a precipitação dos asfaltenos afeta o orçamento do projeto por conta dos atrasos na produção e dos procedimentos de limpeza, normalmente de custo elevado. Por isso, a quantidade de CO₂ utilizada no deslocamento do óleo é uma variável de suma importância. Deve-se ressaltar que, além da injeção de CO₂, a precipitação de asfaltenos pode ser desencadeada também pela variação da pressão do reservatório (depleção). Seja por injeção de CO₂ seja por depleção, prever o início (*onset*) da precipitação dos asfaltenos e a quantidade de asfaltenos a precipitar é um grande desafio, sobretudo atribuído à dificuldade de modelar o comportamento de

fases do óleo e as moléculas de asfalteno, em condições não triviais de alta pressão e alta temperatura.

Um dos modelos de grande relevância para o estudo da precipitação dos asfaltenos é o de Hirschberg *et al.* (1984), que envolve cálculos do volume molar e do parâmetro de solubilidade, com base em equações de estado cúbicas e na teoria modificada de Flory-Huggins (1942). Outros modelos vêm sendo estudados. Porém, a modelagem deve ser capaz de utilizar poucos dados experimentais e de manter relativa simplicidade, para a simulação do comportamento de fases nas condições do reservatório seja viável. Essa simplicidade está relacionada a uma maior compreensão do usuário do modelo abordado, facilitando a sua implementação. Além disso, a simplicidade de um modelo pode estar relacionada com um menor esforço computacional e com maior velocidade de processamento.

Diante do cenário apresentado, procurou-se fazer o uso de dados minimamente necessários, uma vez que para a obtenção de dados experimentais, exigem-se equipes de profissionais qualificados, maiores investimentos etc. Nesse contexto, a presente dissertação se propôs a contribuir para o aprofundamento da compreensão dos aspectos cruciais da modelagem da precipitação dos asfaltenos, para o cálculo preciso do *onset* de precipitação e das quantidades de asfalteno solúvel no óleo. Para atingir esse objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação do efeito de diferentes métodos de caracterização da fração residual do petróleo no cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos e da quantidade de asfalteno precipitado em função da fração molar de CO₂, utilizando-se o modelo de Hirschberg;
- Desenvolvimento de um novo método para o cálculo do *onset* (fração molar de CO₂ em que se inicia a precipitação dos asfaltenos) de precipitação de asfaltenos baseado na modelagem e simulação da densidade da mistura de óleo e CO₂;
- Simulação do envelope de precipitação de asfaltenos utilizando o método de Hirschberg a partir de uma quantidade reduzida de dados experimentais.

Dessa maneira, os objetivos mencionados contribuem para uma melhor compreensão sobre o fenômeno da precipitação dos asfaltenos no intuito de reduzir ou até mesmo inibir o processo de deposição dos asfaltenos em toda a cadeia produtiva do

petróleo e dessa maneira reduzir custos e evitar problemas operacionais que muitas vezes exigem longas paradas do processo de produção.

Essa dissertação está organizada em 6 capítulos, incluindo o presente capítulo introdutório. No capítulo 2 é apresentada a revisão da literatura, com a análise crítica dos principais modelos que tentam descrever o comportamento de fases da precipitação de asfaltenos. Em conformidade com os objetivos específicos, nos capítulos 3, 4 e 5 são apresentados os resultados dessa dissertação. No capítulo 3, é feita uma análise comparativa dos efeitos de três métodos diferentes de caracterização da fração residual (exponencial, gama e generalizada) no cálculo da quantidade de asfalto precipitado, usando o modelo de Hirschberg *et al.* (1984). No capítulo 4, propõe-se um novo método de determinação do *onset* de precipitação através da análise do comportamento da densidade da mistura de óleo e CO₂, calculada em função da fração molar de CO₂. No capítulo 5, é apresentada uma metodologia simples para o cálculo do *onset* de precipitação dos asfaltenos, utilizando o método de Hirschberg a partir de uma quantidade reduzida de dados experimentais, e a respectiva simulação/construção do envelope de precipitação de asfaltenos. No capítulo final dessa dissertação, apresentam-se as conclusões, obtidas a partir dos resultados discutidos nos capítulos anteriores, bem como sugestões para trabalhos futuros. Detalha-se ainda a construção de envelopes de fases, utilizando-se o simulador *Multiflash*[®] no capítulo 5. Alguns resultados das distribuições são apresentados no Apêndice A.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo é uma mistura de vários componentes, sobretudo hidrocarbonetos, desde os mais leves, como o metano (CH_4), até os mais pesados, como C_{200} . As análises químicas típicas permitem a identificação dos componentes mais leves, que vão do metano até o hexano. Já os hidrocarbonetos mais pesados (presentes na fração C_{7+}) são difíceis de separar e mesmo de identificar. Por isso, são normalmente definidos em termos de frações de certas propriedades físicas, tais como massa molar, temperatura de ebulição, densidade, etc. Uma maneira para identificá-los é através do comportamento de sua solubilidade em solventes orgânicos parafínicos e aromáticos, o que permite classificar os hidrocarbonetos em frações de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA). A análise SARA permite que os componentes do petróleo sejam agrupados nessas quatro classes baseando-se na diferença de solubilidade. Os asfaltenos são definidos a partir de sua classe de solubilidade, podendo ser insolúvel em n-hexano e/ou n-pentano, mas solúvel em benzeno e tolueno, além de apresentar uma vasta quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura (de 1 a 7 anéis em uma única molécula). A Figura 1 mostra uma típica molécula de asfalteno, com diferentes estruturas e com muitos anéis aromáticos. Há duas estruturas principais para as moléculas de asfalteno disponíveis na literatura: estrutura ilha e arquipélago. Estudos recentes mostram que a estrutura ilha é a mais comum entre as moléculas de asfalteno (VARGAS e TAVAKKOLI, 2018). De acordo com Mullins (2010) a estrutura tipo ilha é formado por um núcleo poliaromático condensado e com várias cadeias alifáticas. Já a estrutura arquipélago diz que os asfaltenos contêm cadeias de metileno e pontes de sulfetos (SPIECKER et al., 2003). Além dessas 4 frações de hidrocarbonetos, outros componentes estão presentes no petróleo, tais como Nitrogênio (N_2), gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), além da água, que pode ser encontrada em uma zona localizada abaixo do gás e do óleo. Quando o petróleo está em seu estado natural, contendo uma certa quantidade de gás dissolvido, é denominado de óleo vivo. Por outro lado, quando em condições ambientais e sem gás em solução, denomina-se óleo morto. Na literatura, os autores costumam agrupar os hidrocarbonetos com 7 ou mais átomos de carbonos numa fração denominada de C_{7+} . Essa fração é classificada da seguinte maneira: parafinas (P), quando os átomos de carbono estão ligados por meio de ligações simples, naftênicos (N), quando há ciclos na cadeia carbônica, e os aromáticos (A), que

contêm anéis aromáticos em sua estrutura molecular. Essas três classes normalmente são referidas como distribuição PNA (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH et al., 2015).

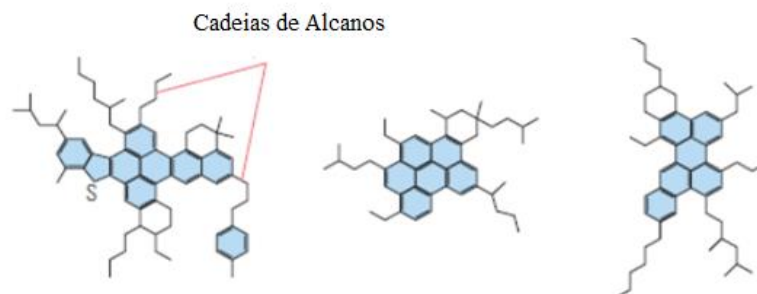


Figura 1 - Moléculas de asfaltenos em estruturas tipo ilha (AKBARZADEH et al., 2007)

Durante o processo de exploração do petróleo, podem ser encontrados óleos do tipo leve, médio ou pesado. O petróleo leve é o mais cobiçado e geralmente o mais caro, pois é responsável pela obtenção de produtos mais nobres como nafta, gasolina e gás. Os termos leve, médio e pesado estão associados à sua densidade. Uma das maneiras de se determinar a qualidade do petróleo é através da escala API, em função do inverso da sua densidade. Portanto, quanto maior o grau API, menor será a densidade e melhor será a qualidade do petróleo (DEMIRBAS et al., 2014).

A Tabela 1 resume os principais tipos de petróleo que são estudados em várias partes do mundo. Nota-se que há uma maior quantidade de petróleo do tipo leve ($^{\circ}$ API acima de 30), que é normalmente constituído por alcanos e cicloalcanos. O petróleo do tipo médio ($^{\circ}$ API entre 22 e 30) e o petróleo do tipo pesado ($^{\circ}$ API inferior a 22), são menos comuns. O petróleo do tipo médio possui certa quantidade de alcanos e de hidrocarbonetos aromáticos, já o do tipo pesado possui uma maior quantidade de hidrocarbonetos aromáticos e com cadeias longas (DEMIRBAS et al., 2014).

Inicialmente em um reservatório, o petróleo passa a fluir para o exterior do reservatório com a manutenção da pressão devido a forças naturais e pelo efeito da gravidade que atua nesses reservatórios (FIRMINO, 2016). Esse procedimento é chamado de recuperação primária do petróleo (THOMAS, 2001). Porém, o método de recuperação primária de petróleo não é tão eficiente, uma vez que por esse método é possível obter apenas de 20 a 40% do possível do óleo, o que incentiva a busca por

estudos e processos de recuperação do petróleo que possam aumentar essa eficiência (JANIER et al., 2013).

Tabela 1 - Característica do petróleo encontrado na literatura

Autor	° API	Tipo do petróleo	Localização
Martinus <i>et al.</i> (2012)	8,50	Pesado	Campo de Petrocedeño (Venezuela)
Layrisse (1999)	17,80	Pesado	Mene Grande (Venezuela)
Chalangaran <i>et al.</i> (2014)	20,32	Pesado	Sudoeste do Irã
Lammoglia <i>et al.</i> (2012)	17,00-24,00	Pesado-Médio	Bacia de Campos
Melo <i>et al.</i> (2011)	28,00	Médio	Bacia de Santos (Pré-Sal)
Novosad <i>et al.</i> (1990)	29,00	Médio	Canadá
Motomura (2014)	31,00	Leve	Dubai
Gholoum <i>et al.</i> (2003)	31,99	Leve	Kuwait
Jamaluddin <i>et al.</i> (2001) - Óleo B	32,00	Leve	Golfo do México
Kohse <i>et al.</i> (2000)	32,00	Leve	-
Kalantari-Dahaghi <i>et al.</i> (2006)	34,30	Leve	Sudoeste do Irã
Motomura (2014)	35,00	Leve	Sibéria
Cimino <i>et al.</i> (1995) Óleo A	35,60	Leve	Itália
Jamaluddin <i>et al.</i> (2001) - Óleo A	39,00	Leve	Oriente Médio
Cimino <i>et al.</i> (1995) VF-TR	41,20	Leve	Itália
Adyani <i>et al.</i> (2011)	41,40	Leve	Mar da China Meridional
Milani <i>et al.</i> (2003)	41,00	Leve	Bacia do Solimões

Durante o processo de recuperação do petróleo, há uma série de técnicas e estudos que melhoram a sua eficiência, entre as quais se destacam os processos envolvendo a injeção de gases (NGHIEM, 1997) e a injeção de água.

O deslocamento miscível por múltiplos contatos com a injeção de gases de baixo custo consiste em uma das maneiras mais eficientes e rentáveis no processo de recuperação avançada do petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR). Um parâmetro que pode interferir na permeabilidade e na recuperação do óleo é a molhabilidade. A molhabilidade indica a tendência de um fluido em aderir a superfícies, preferencialmente as sólidas. Mudanças na composição do óleo e alterações na pressão do reservatório afetam a sua molhabilidade (FIRMINO, 2016). Também, o

deslocamento envolvendo duas fases fluidas imiscíveis é bastante comum. Tipicamente, uma fase fluida ocupa um espaço poroso e gradativamente vai sendo deslocada por outro fluido que é injetado no mesmo meio. Um exemplo desse processo é a injeção de água para a recuperação secundária do petróleo (HURTADO, 2005). Já no deslocamento miscível, vários gases podem ser utilizados, tais como alguns hidrocarbonetos, nitrogênio, gás carbônico, entre outros. Sabe-se que o CO₂ é o preferido devido ao baixo custo de produção, além das vantagens ambientais de retirá-lo da atmosfera. Porém, o CO₂ é responsável por problemas de corrosão em tubulações e equipamentos. Já o nitrogênio está disponível em grandes quantidades no ar, mas é preciso utilizar membranas e plantas criogênicas para atingir uma pureza de 99,99%. Os hidrocarbonetos são pouco utilizados devido ao fato de serem direcionados ao uso comercial e conseqüentemente há um volume reduzido disponível para injeção em reservatórios de petróleo (DENNEY, 2001). Desde a década de 70, o CO₂ vem sendo largamente utilizado pela indústria petrolífera no Brasil e no mundo, propiciando a recuperação de quantidades significativas de petróleo (SILVA et al., 2014). Além do baixo custo e da questão ambiental, o CO₂ é o mais utilizado também devido a sua eficiência no deslocamento. Processos de injeção de CO₂ causam grandes mudanças no comportamento de fases do óleo de reservatório e isso muitas vezes favorece significativamente à precipitação dos asfaltenos, que é indesejável, pois pode levar a perdas de produtividade ou até mesmo paradas na operação causadas pelo bloqueio em equipamentos de subsuperfície e nas linhas de produção. Por isso, a compreensão deste fenômeno para a determinação da quantidade de asfalteno presente no óleo, bem como suas propriedades, e as condições em que se inicia (*onset*) a precipitação de asfaltenos, requer uma série de experimentos. Porém, devido aos altos custos envolvidos e ao longo tempo para a obtenção dos dados (em condições extremas de alta pressão e alta temperatura), uma alternativa é o uso de modelos que necessitem de poucos dados experimentais.

Diante desse cenário, diversos estudos têm sido realizados a fim de se entender claramente o fenômeno da precipitação dos asfaltenos e descrevê-lo com modelos acurados. As moléculas de asfaltenos são extremamente complexas, de alta massa molar e pouco se sabe sobre sua real estrutura (número de anéis aromáticos, organização das cadeias, entre outros). O que se sabe é que os asfaltenos estão dispersos em todo o óleo bruto e sua precipitação ocorre quando se separam da fase óleo, formando outra fase, que pode ser líquida ou sólida (SUBRAMANIAN et al., 2016).

A Tabela 2 apresenta um panorama de vários modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão, envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO₂ quanto por depleção, destacando algumas informações relevantes. É importante destacar que geralmente os modelos fazem uso de uma quantidade reduzida de óleos em sua validação, limitando a sua aplicação a óleos com diferentes características. Chama a atenção o fato desses modelos não avaliarem os efeitos de diferentes caracterizações para a determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos ou mesmo para quantificar os asfaltenos que se precipitam.

Tabela 2 – Panorama dos modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO₂ quanto por depleção

Autor	Modelo	Equação de estado	Caracterização	Cálculo de AOP	Cálculo da qtde precipitada	Depleção/Injeção de gás	Nº de óleos	Observações
(RASSAMDANA et al., 1996)	Hirschberg	SRK	-	Sim	Sim	-	1	<i>Onset</i> e qtde precipitada nas condições atmosféricas. Apenas uma comparação entre as caracterizações.
(LIANG et al., 2014)	-	PC-SAFT	Pedersen/gama	Não	Não	-	80	Preditivo e precisa apenas da curva de destilação como dado de entrada. Realizou apenas uma análise estatística
(SAAJANLEHT O et al., 2014)	Solução regular	PC-SAFT	SCN	Não	Não	-	1	combinada com redes neurais para analisar a precisão da caracterização.
(MORADI et al., 2015)	-	-	Generalizada	Não	Não	-	2	O modelo apenas prevê a permeabilidade.
(RABBANI et al., 2015)	-	-	Gama	Não	Não	-	1	

Tabela 2 – Panorama dos modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO₂ quanto por depleção (continuação)

Autor	Modelo	Equação de estado	Caracterização	Cálculo de AOP	Cálculo da qtde precipitada	Depleção/Injeção de gás	Nº de óleos	Observações
(KAWANAKA et al., 1991)	Molecular	BWR	Gama	Sim	Sim	Depleção	1	Ajuste de quatro parâmetros.
(JAMALUDDIN et al., 2001)	Associação com Flory-Huggins	SRK	-	Sim	Não	Depleção	2	Ajuste de parâmetros (T_c e k_{ij}).
(THANYAMAN TA et al., 2009)	Rede composicional não isotérmico	-	-	Sim	Não	Depleção	1	Considera equilíbrio pseudo-trifásico isentálpico.
(GONZALEZ et al., 2012)	Flory-Huggins	CPA	-	Sim	Não	Depleção	1	Comportamento da precipitação atípica: AOP diminui com a redução da temperatura.
(AQUINOOLIVOS et al., 2013)	-	SAFT-VR	-	Sim	Não	Depleção	1	Construção do APE.

Tabela 2 – Panorama dos modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO₂ quanto por depleção (continuação)

Autor	Modelo	Equação de estado	Caracterização	Cálculo de AOP	Cálculo da qtde precipitada	Depleção/Injeção de gás	Nº de óleos	Observações
(BUENROSTRO et al., 2014)	Coloidal	SAFT-VR	-	Sim	Não	Depleção	2	Precipitação de asfalto como uma separação líquido-líquido.
(TAKABAYASHI et al., 2015)	-	CPA	-	Sim	Não	Depleção	1	-
(HU et al., 2004)	-	PR	-	Sim	Sim	Depleção / Injeção de CO ₂	2	AOP determinado pela igualdade da PMM com a pressão de bolha.
(NAKHLI et al., 2011)	Flory-Huggins	PR	-	Não	Sim	Depleção / Injeção de CO ₂	2	A temperatura tem efeito diferente para óleo leve e óleo pesado.
(KORD et al., 2017)	-	-	-	Não	Sim	Depleção / Injeção de CO ₂	1	Apenas uma avaliação da cinética da floculação dos asfaltenos.

Tabela 2 – Panorama dos modelos termodinâmicos usados para descrever o comportamento de fases a alta pressão envolvido na precipitação de asfaltenos em reservatórios de petróleo tanto por injeção de CO₂ quanto por depleção (continuação)

Autor	Modelo	Equação de estado	Caracterização	Cálculo de AOP	Cálculo da qtde precipitada	Depleção/Injeção de gás	Nº de óleos	Observações
(NOVOSAD et al., 1990)	Hirschberg com associação	PR	-	Não	Sim	Injeção de CO ₂	1	Petróleo considerado como 3 componentes: asfalteno, resina e solvente.
(SRIVASTAVA et al., 1997)	-	-	-	Sim	Sim	Injeção de CO ₂	3	A precipitação de asfalteno cresce linearmente com a injeção de CO ₂ após o <i>onset</i> .
(YANG et al., 1999)	Hirschberg modificado	PR	-	Sim	Sim	Injeção de CO ₂	1	-
(GONZALEZ et al., 2005)	Óleo vivo/recombinado	PC-SAFT	-	Sim	Não	Injeção de CO ₂ /N ₂	1	A adição de N ₂ mesmo em baixas concentrações produz uma alta precipitação dos asfaltenos.
(MOFIDI et al., 2006)	Flory-Huggins	SRK	Distribuição contínua	Sim	Não	Injeção de solventes	1	Ajuste da massa molar do asfalteno.

Uma importante abordagem, proposta por Leontaritis (1996), baseada no modelo coloidal e com grande aplicabilidade é a construção e avaliação do Envelope de Precipitação dos Asfaltenos (APE - *Asphaltene Precipitation Envelope*). Trata-se da relação entre pressão e temperatura para o sistema em estudo, delimitando-se regiões de uma ou mais fases, que permitem identificar as zonas de estabilidade ou instabilidade dos asfaltenos, ou seja, a transição entre essas zonas indica o *onset* de precipitação dos asfaltenos (KRUECKERT; SEIBOLD, 2018).

De acordo com Li e Firoozabadi (2010), as abordagens teóricas mais aceitas sobre a precipitação dos asfaltenos podem ser divididas em duas categorias: a liofílica e a liofóbica. Essas categorias correspondem a duas diferentes hipóteses sobre a precipitação e estabilização dos asfaltenos. Na abordagem liofílica, encontra-se a teoria da solubilidade, as equações de estado cúbica e a equação PC-SAFT. A precipitação dos asfaltenos é descrita como um equilíbrio líquido-líquido ou sólido-líquido. Já a abordagem liofóbica engloba a teoria coloidal, a teoria de micelização e a equação de McMillan-Mayer-SAFT. Nesta abordagem, os asfaltenos são insolúveis no petróleo, mas podem ser estabilizados por resinas. As resinas possuem uma grande afinidade com o óleo e uma redução na estabilidade dessa interação (resina e óleo) contribui para a precipitação dos asfaltenos.

A partir da teoria de Flory-Huggins (FLORY, 1942), Hirschberg *et al.* (1984) desenvolveram um modelo baseado no parâmetro de solubilidade, em que o asfalteno é considerado como um líquido pesado. Primeiramente, um cálculo de equilíbrio líquido-vapor é realizado utilizando-se a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972), separando o óleo em uma fase líquida e outra fase vapor. Na fase líquida, encontram-se os asfaltenos e o solvente. Em seguida, a teoria de Flory-Huggins é utilizada para calcular a quantidade de asfaltenos precipitados da fase líquida, levando em consideração que o asfalteno precipitado não altera o equilíbrio líquido-vapor. Em sua versão original, o volume molar da fase líquida (V_l) é calculado pela equação de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR) (BENEDICT *et al.*, 1940), enquanto o volume molar do asfalteno é fixado em 64 ft³/lbmol, baseado em experimentos de titulação.

Uma das primeiras abordagens baseadas no modelo do Hirschberg *et al.* (1984) foi proposta por Novosad *et al.* (1990), com a utilização de um termo de associação (asfalteno-asfalteno e asfalteno-resina). Esse modelo permite a identificação do *onset* de precipitação dos asfaltenos devido à injeção de CO₂, sob várias condições de reservatório, indicando os possíveis cenários operacionais. Eles investigaram também a precipitação de asfaltenos por depleção. No ano seguinte, Kawanaka e Mansoori (1991) utilizaram o modelo termodinâmico

proposto por Meyer (1940) para prever o *onset* de precipitação de asfaltenos e a quantidade precipitada. Nesse modelo, uma única molécula de asfalto pode conter vários anéis aromáticos e cadeias de hidrocarbonetos, assemelhando-se a uma molécula polimérica. Neste caso, a teoria polimérica de Scott e Magat foi utilizada no lugar da teoria de Flory-Huggins para o cálculo do equilíbrio óleo-asfalto. Embora essa teoria seja baseada na teoria de Flory-Huggins, nela há uma quantidade menor de restrições. Por isso, a teoria de Scott e Magat é mais generalizada para soluções heterogêneas de polímero/monômero. A principal diferença entre os modelos de Hirschberg *et al.* (1984) e Kawanaka e Mansoori (1991) é que estes consideraram o equilíbrio sólido-líquido, enquanto aqueles levam em consideração o equilíbrio líquido-líquido para a precipitação dos asfaltenos.

Posteriormente, outras abordagens baseadas no modelo de Hirschberg *et al.* (1984) foram surgindo, como a proposta por Rassamdana *et al.* (1996) e Yang *et al.* (1999), que fizeram uma modificação no cálculo do parâmetro de solubilidade do asfalto, definindo-o em função da densidade, da massa molar e do ponto de ebulição (obtida em função da temperatura crítica, da pressão crítica e do fator acêntrico), diferentemente do Hirschberg, que o fez apenas em função da temperatura. Yang *et al.* (1999) ainda propuseram uma reformulação da equação original considerando que a fase óleo contém gases dissolvidos, ou seja, uma mistura multicomponente, além de introduzir o coeficiente de interação binário (lij) na equação do Hirschberg, o que culminou em uma melhora nos resultados do cálculo da quantidade de asfalto precipitado e do *onset* de precipitação. Já Rassamdana *et al.* (1996) buscaram aplicar o modelo proposto por Hirschberg para prever o *onset* de precipitação dos asfaltenos pela adição de um n-alcano no reservatório, utilizando a equação de estado de Soave (SOAVE, 1972). Entretanto, concluíram que a predição não se aproximou dos dados experimentais.

As últimas décadas mostram como as equações de estado tornaram-se comumente usadas para o cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos. Kohse *et al.* (2000) fizeram um estudo da determinação do *onset* de precipitação utilizando a equação de estado de Peng-Robinson. Um modelo de sólido puro foi utilizado para a modelagem da precipitação dos asfaltenos, sendo capaz de construir o envelope de fases e calcular a quantidade de asfaltenos precipitados. No entanto, esse modelo requer o ajuste de parâmetros usando dois pontos experimentais de *onset* de precipitação para a precisa construção do envelope de fases.

Wu *et al.* (2000) adotaram o modelo coloidal para prever o *onset* de precipitação dos asfaltenos e a quantidade de asfaltenos precipitados, para várias condições de operação,

utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com um procedimento adequado de caracterização da fração C_7^+ , usando a função de distribuição gama (Γ).

Jamaluddin *et al.* (2001) utilizaram a equação de estado de Soave Redlich-Kwong, (SOAVE, 1972) em dois diferentes óleos com a correção de Peneloux (PÉNELOUX *et al.*, 1982), para calcular o *onset* de precipitação de asfaltenos. Inicialmente, o *onset* é obtido através de um ajuste na temperatura crítica e do parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre as frações C1-C7 e asfaltenos e, em seguida, a equação de estado é utilizada para gerar os limites do envelope (superior e inferior), para uma ampla faixa de temperatura e pressão. Esse procedimento foi desenvolvido para uma comparação com os dados obtidos experimentalmente através de quatro técnicas de laboratório. O que se observa é que o cálculo da AOP superior apresenta uma boa concordância com todos os dados experimentais para os dois óleos, porém o mesmo não foi observado para a AOP inferior em um dos óleos. Além disso, o modelo não apresentou uma convergência da AOP superior em relação à pressão de saturação, sendo impossível afirmar, a partir os dados disponíveis, se isso é devido a uma instabilidade matemática. De maneira similar, Kabir *et al.* (2002) utilizaram a equação de estado SRK e as correlações de Lee-Kesler para a obtenção dos parâmetros críticos de cada pseudo-componente, considerando o asfaleno como uma fase sólida em equilíbrio com o fluido de reservatório. O Envelope de Precipitação dos Asfaltenos (*Asphaltene Precipitation Envelope* – APE) foi construído utilizando uma quantidade reduzida de dados experimentais.

Gonzalez *et al.* (2005) realizaram uma análise para a determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos sob a injeção de gases e por depleção utilizando a equação de estado PC-SAFT, assumindo o equilíbrio líquido-líquido. Nesse modelo de solubilidade, assume-se que os asfaltenos já estão associados para formar agregados, não havendo necessidade de se considerar uma associação adicional, o que faz com que o termo de associação na equação PC-SAFT não seja utilizado. Essa equação foi utilizada com um número pequeno de parâmetros fisicamente relevantes para prever o *onset* de precipitação incluindo apenas as interações principais. Mofidi *et al.* (2006), além da determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos, calcularam a quantidade precipitada na presença de diferentes solventes, aplicando o modelo de solubilidade molecular. Diferentemente da maioria dos modelos existentes, nesta abordagem o parâmetro de solubilidade é obtido a partir da definição proposta por Hildebrand e Scott (1950) e Scatchard (1949), em que o parâmetro de solubilidade é uma função da raiz quadrada da densidade de energia coesiva. Nas condições de estabilidade termodinâmica, a energia livre de Gibbs deve ter um mínimo valor possível. Isso é feito através da minimização da equação de Flory-Huggins, onde já se conhecem todas

as variáveis (parâmetro de solubilidade, fração volumétrica do asfalto e fração volumétrica do solvente) com exceção da massa molar do asfalto, que deve ser ajustada. Posteriormente, Thanyamanta *et al.* (2009) realizaram um estudo sobre a predição da precipitação dos asfaltos utilizando um modelo de rede composicional não isotérmico. A previsão da precipitação do asfalto foi prevista através do cálculo de equilíbrio pseudo-trifásico isentálpico. Considera-se trifásico pelo fato do óleo ser dividido em dois componentes, precipitante e não-precipitante, sendo que a fase precipitante contém solvente e asfalto, considerado um composto muito denso. No trabalho do Memon *et al.* (2012), a precipitação de asfaltos foi modelada através da utilização da equação de estado de Peng-Robinson. Em seu modelo, o asfalto é considerado como uma fase sólida em precipitação. O primeiro passo consiste na caracterização do fluido. Logo após, faz-se o ajuste das propriedades críticas dos pseudo-componentes a partir dos dados experimentais de pressão de bolha. Por fim, um cálculo de *flash* é feito para a determinação do *onset* e da quantidade de asfalto precipitado.

Aquinooliveira *et al.* (2013) desenvolveram um modelo para a construção do APE utilizando a equação de estado SAFT-VR (*Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range*) (GALINDO *et al.*, 1998; GILL-VILLEGAS *et al.*, 1997). A equação de estado SAFT-VR é utilizada para representar todas as fases em equilíbrio, além de mostrar as contribuições do gás ideal, monômero, formação de cadeia e a associação, em relação à energia de Helmholtz. Segundo Aquinooliveira *et al.* (2013), o modelo de precipitação dos asfaltos baseia-se nas interações asfalto-asfalto e asfalto-resinas. Esse modelo leva em conta o modelo termodinâmico coloidal e o modelo de micelização reversível. Com a SAFT-VR é possível avaliar a contribuição da energia livre de Helmholtz de acordo com a teoria da perturbação de Wertheim. Além disso, o modelo precisa de ajuste no termo de associação, da energia de Helmholtz, usando-se dois pontos experimentais de pressão de precipitação dos asfaltos. Primeiramente, eles modelaram a precipitação de asfalto para um fluido em uma dada temperatura e pressão, fazendo um cálculo de equilíbrio líquido-vapor para obter a composição e as propriedades do fluido na fase líquida. Fazendo uso do sistema asfalto-resina-óleo, aplica-se uma análise de estabilidade para encontrar a pressão correspondente ao *onset* de precipitação.

Chalangan *et al.* (2014) usaram a capacidade da técnica de Redes Neurais Artificiais (RNA) para construir o envelope de fases dos asfaltos. Cada rede neural normalmente consiste em um número de elementos de processamento interconectados ou de neurônios agrupados em camadas. Em sua abordagem, a técnica de RNA conseguiu modelar com certo

sucesso o envelope de fases, porém é preciso que se use uma quantidade considerável de dados experimentais para a sua validação.

Takabayashi *et al.* (2015) calcularam a pressão de início da precipitação de asfaltenos (AOP – *asphaltene onset pressure*) utilizando a equação de estado “*cubic plus association*” (CPA) (KONTOGEOGIS *et al.*, 1996) para a modelagem do comportamento de fases dos asfaltenos. A equação CPA é capaz de modelar o comportamento de fases dos asfaltenos, combinando a simplicidade das equações cúbicas com a teoria da perturbação. Nesse estudo foi preciso calcular os parâmetros de associação da equação de estado CPA através de um ajuste da pressão de saturação, densidade e viscosidade. Dois óleos de reservatório foram utilizados, sendo que para um deles os resultados para o cálculo da AOP não foram satisfatórios, mas para o outro óleo a equação teve desempenho satisfatório, revelando boa concordância entre os valores calculados e os dados experimentais.

Existem na literatura vários estudos sobre modelos para precipitação de asfaltenos (ARYA *et al.*, 2017; FANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018), mas a maioria não consegue prever satisfatoriamente as condições em que a precipitação ocorre. Tanto em processos de depleção quanto de injeção de CO₂, é importante uma compreensão do fenômeno da precipitação dos asfaltenos, que depende de uma adequada caracterização do petróleo. Há um grau de dificuldade elevado para se determinar experimentalmente os componentes da fração pesada do petróleo e, por isso, os métodos de caracterização são ferramentas matemáticas cruciais para gerar propriedades termodinâmicas necessárias ao estudo do equilíbrio de fases. Basicamente, a caracterização consiste na representação dos hidrocarbonetos que possuem 7 ou mais átomos de carbono em um número razoável de pseudo-componentes, já que uma análise completa de todos os componentes da fração C₇⁺ não é possível (o número de componentes é bem elevado), além de encontrar os parâmetros necessários para a equação de estado, tais como temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (w) de cada pseudo-componente (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH *et al.*, 2015).

Ainda segundo Pedersen *et al.* (2015), a caracterização do resíduo envolve as seguintes etapas: primeiramente, estima-se a composição do óleo através de uma relação linear entre o número de carbonos e o logaritmo da fração molar correspondente. Em seguida, determina-se as propriedades críticas e o fator acêntrico e, por último, o procedimento de agrupamento do número de carbonos, normalmente denominado de *lumping*.

As caracterizações mais utilizadas na indústria do petróleo foram propostas por Pedersen e colaboradores (PEDERSEN, 1983; PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984) e Whitson (WHITSON, 1983; WHITSON; ANDERSEN;

SOREIDE, 1989), desenvolvida juntamente com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, (LIANG et al., 2014).

O modelo proposto por Pedersen faz uso da distribuição exponencial, que é muito simples. Por outro lado, a caracterização proposta por Whitson (baseada na distribuição gama) mostra que há uma distribuição contínua de probabilidade da massa molar em função dos parâmetros α , β e η e também da função gama. Esse tipo de distribuição fornece vários tipos de comportamento devido à flexibilidade propiciada por esses três parâmetros.

Na literatura, vários autores fizeram uso de diferentes caracterizações em suas abordagens, como por exemplo, Liang *et al.* (2014) que propuseram uma caracterização para a equação de estado PC-SAFT, pelo fato desta ter mostrado resultados promissores para descrever comportamento de fases de sistemas altamente não ideais, a altas pressões. Além disso, o seu desempenho para cálculos de equilíbrio de fases em sistemas assimétricos e de propriedades derivativas de segunda ordem (compressibilidade) são superiores aos calculados pelas equações cúbicas. Foi necessário utilizar seis diferentes métodos para estimar os parâmetros do modelo, que são o número de segmento (m), o diâmetro do segmento (σ) e a energia de autointeração do segmento (ϵ/k). Esses parâmetros são obtidos pela combinação de correlações simples com o conteúdo estimado da PNA. Nesse trabalho, discutiu-se a influência da composição molar, das correlações de gravidade específica, do número de pseudocomponentes, entre outros, no cálculo PVT. Os resultados mostraram que a caracterização tem pouca influência no cálculo da pressão de saturação e da densidade, usando a equação PC-SAFT, porém não há qualquer análise dos efeitos da caracterização sobre o *onset* de precipitação ou a quantidade de asfalto precipitado.

Panuganti *et al.* (2012) realizaram um procedimento de caracterização baseado na análise SARA, para a equação PC-SAFT. Nessa equação, um parâmetro de aromaticidade (denominado γ), que determina a tendência dos pseudo-componentes aromáticos e resinas em se comportar como um componente polinuclear-aromático ou como derivado do benzeno, foi estimado a partir de dados de pressão de saturação e densidade do fluido de reservatório, o que permitiu a determinação do *onset* de precipitação dos asfaltenos com injeção de gases (uma mistura com N₂, CO₂, metano, etano e propano) e também por depleção. A equação PC-SAFT conseguiu descrever o comportamento de fases muito bem, diferentemente de uma equação de estado cúbica. Além disso, os resultados obtidos mostram que a caracterização apresenta ajustes consideráveis tanto para o cálculo da pressão de bolha quanto para a determinação do *onset* de precipitação. Isso é reforçado pela ampla faixa de temperatura, de pressão e de quantidade de gás que foi testada.

Outra caracterização bastante utilizada é a distribuição gama, originalmente proposta por Whitson (1983). Kawanaka *et al.* (1991) utilizaram a teoria de Scott e Magat para prever o *onset* de precipitação, bem como a quantidade precipitada, sob efeito de solventes miscíveis, através do ajuste de alguns parâmetros, tais como o parâmetro de interação (K_{AB}), a quantidade total de asfalteno (W_{AT}) e a variância da função distribuição (n). Os autores consideraram que os asfaltenos são formados por vários componentes, similares a moléculas poliméricas, o que permite o uso de uma função de distribuição contínua. A mesma distribuição também foi utilizada por Powers *et al.* (2016), com a qual foi possível determinar a massa molar, a densidade e a solubilidade dos asfaltenos. Eles mostraram que a distribuição gama é utilizada devido a sua praticidade nesta abordagem, já que os resultados do modelo de autoassociação raramente estão disponíveis. A determinação das propriedades dos asfaltenos é um desafio, já que são formados por centenas de moléculas diferentes e algumas tendem a se autoassociar em nano agregados.

Moradi *et al.* (2015) utilizaram a distribuição generalizada, originalmente proposta por Riazi (1997), como alternativa à caracterização exponencial, que não fornece resultados precisos para óleos pesados, e à distribuição gama, que é pouco confiável para frações de elevada massa molar. Eles fizeram uma análise estatística da precisão de vários métodos de caracterização, utilizando um enorme banco de dados. Assim, foi possível mostrar o impacto da caracterização e do *lumping* no comportamento de fases de duas amostras de óleo cru.

De maneira similar, Saajanlehto e Alopaeus (2014) utilizaram o método de caracterização generalizada, com a equação de estado PC-SAFT. Na prática, o seu procedimento pode ser aplicado somente conhecendo-se a curva de destilação. O desempenho deste método foi demonstrado pelo cálculo da densidade de vários óleos. Uma das vantagens é a necessidade de poucos dados para a sua implementação, sendo preciso conhecer apenas a curva de destilação, tornando-o um modelo preditivo e sem a necessidade de ajuste de parâmetros.

Há muitos trabalhos que usam diferentes caracterizações na indústria do petróleo, mas a maioria faz uma análise superficial do efeito da caracterização no cálculo das propriedades, sobretudo do *onset* de precipitação de asfaltenos (MOHAMMADI *et al.*, 2016; GONZALEZ *et al.*, 2012). Praticamente não há estudos sobre as quantidades de asfaltenos que precipitam relacionados com o tipo de caracterização da fração residual, seja por injeção de gases, seja por depleção (KORD *et al.*, 2017; MOHEBBINIA *et al.*, 2017). Vale ressaltar que as quantidades precipitadas dependem do solvente utilizado, tais como n-C5 e o n-C7. Essa lacuna revela a necessidade de se testarem as diferentes caracterizações existentes através de

estudos mais aprofundados para a determinação das condições em que se inicia a precipitação dos asfaltenos e as quantidades que precipitam nos processos de injeção de gás e por depleção.

Recentemente, Ebrahimi *et al.* (2016) utilizaram a equação de estado PC-SAFT para prever o efeito de vários solventes aromáticos na determinação do *onset* de precipitação e da quantidade de asfaltenos precipitada. Essa abordagem considera a precipitação dos asfaltenos como um equilíbrio líquido-líquido. Sucessivas análises de estabilidade e cálculos de *flash* foram realizados para determinar a quantidade de asfaleno precipitado, sob várias condições. A equação PC-SAFT se mostrou bastante promissora no estudo do comportamento de fases dos asfaltenos. Já o modelo sólido, desenvolvido por Gupta (1986) e Nghiem (1993; 1999), descreve o comportamento de fases dos asfaltenos através do cálculo de *flash* sólido-líquido-vapor. Enquanto uma equação de estado é utilizada para descrever as fases fluidas, o modelo sólido calcula a fugacidade dos componentes sólidos. A fugacidade do asfaleno é considerada como a fugacidade do sólido de referência. Outra abordagem que faz uso da equação de estado PC-SAFT foi desenvolvida por Gonzalez *et al.* (2005), em que os parâmetros de interação binária (k_{ij}) entre os pseudo-componentes são determinados pelo ajuste dessa equação aos dados experimentais de VLE de cada subfração representada por um componente puro, além de prever corretamente o comportamento de fases dos asfaltenos sob mudança na composição do óleo.

A revisão do estado da arte sobre modelagem termodinâmica do comportamento de fases de fluidos de reservatório revelou a necessidade de modelos capazes de prever com precisão o início (*onset*) da precipitação de asfaltenos e a quantidade precipitada, utilizando poucos dados experimentais, quando comparados com vários estudos na literatura. É comum encontrar estudos que requerem vários dados experimentais nas condições do reservatório, onde as condições extremas de pressão e temperatura implicam em operações complexas, com altos investimentos e que podem demandar muito tempo para a determinação desses dados. Embora diversos modelos tenham sido propostos ao longo dos anos, ainda há muito a se aprender sobre o fenômeno da precipitação de asfaltenos, para que se possa simular de modo confiável as condições de recuperação do petróleo por depleção ou injeção de CO₂. Nesse contexto, a presente dissertação busca contribuir para o aumento da compreensão sobre a modelagem termodinâmica aplicada à precipitação de asfaltenos, que é um dos desafios para o processo de recuperação do petróleo usando CO₂.

Da vasta abordagem sobre a precipitação dos asfaltenos encontrada na literatura, destaca-se o modelo de Hirschberg. Este modelo foi amplamente utilizado neste trabalho, uma

vez que este permite tanto a determinação do *onset* de precipitação quanto a determinação das quantidades de asfalto precipitado, de uma maneira simples (com pouco esforço computacional) a partir de poucos dados experimentais, tais como composição, pressão do sistema, temperatura do reservatório e análise SARA. Infelizmente, o modelo necessita de algumas considerações e ajustes para que seja efetivamente aplicado, porém, devido à sua simplicidade, é uns dos mais viáveis e de melhor aplicação para os casos estudados.

3 CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ASFALTENO PRECIPITADO EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE CO₂ USANDO O MÉTODO DE HIRSCHBERG

Antes da injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo, é preciso conhecer as condições do início (*onset*) de precipitação de asfaltenos, bem como a quantidade de asfaltenos que pode precipitar caso o limite de *onset* seja ultrapassado. Os modelos termodinâmicos sobre a precipitação dos asfaltenos têm papel importante nesse cálculo, entre os quais se destaca o proposto por Hirschberg *et al.* (1984). Este modelo é capaz de correlacionar dados experimentais de AOP (*Asphaltene Onset Pressure*) e ponto de bolha para diferentes óleos, necessitando da composição do óleo, pressão de injeção do CO₂, temperatura do reservatório e da quantidade de asfalteno (obtida da análise SARA). Embora tenha sido originalmente desenvolvido para o cálculo da precipitação de asfaltenos por depleção, no presente trabalho o modelo de Hirschberg foi adaptado para o cálculo da quantidade de asfaltenos que precipita por injeção de CO₂. Além disso, três diferentes métodos de caracterização da fração pesada (exponencial, gama e generalizada) foram comparativamente avaliados, utilizando diferentes equações para o cálculo do parâmetro de solubilidade. A caracterização representa, de uma forma conveniente, os hidrocarbonetos com 7 ou mais átomos de carbono, sendo apresentados como uma fração agrupada de componentes semelhantes. Observa-se na literatura que a caracterização mais simples (exponencial) é largamente utilizada, enquanto há poucos estudos com as demais caracterizações. Por isso, decidiu-se avaliar comparativamente o efeito da caracterização no cálculo da quantidade de asfalteno precipitado. Outro ponto importante é que, ao invés da análise completa do fluido de reservatório, analisa-se o óleo até a fração C7+ por uma questão de padronização, já que diferentes autores utilizam diferentes aberturas para a fração mais pesada. Além disso, Pedersen *et al.* (2015) sugerem a classificação em componentes definidos até C6 e fração C7+, o que motiva a utilização da composição até C7+ como um dado de entrada.

3.1 Procedimento de Caracterização

Durante a modelagem e simulação da precipitação de asfaltenos, é crucial a determinação precisa de quais frações do petróleo os representam. Hoje em dia, mesmo o petróleo contendo centenas de componentes diferentes, o cálculo de *flash* já é possível, porém é preciso agrupá-los em frações. Por isso, uma boa caracterização é um passo de extrema

importância, pois pode afetar significativamente os resultados. Boa parte desses componentes devem ser agrupados e representados como pseudocomponentes. A caracterização consiste na representação dos hidrocarbonetos com 7 ou mais átomos de carbonos em um número conveniente de pseudo-componentes, conforme ilustra a Figura 2.

Um passo necessário na caracterização é o cálculo da temperatura crítica (T_{ci}), pressão crítica (P_{ci}) e fator acêntrico (w_i) para cada componente da mistura, para que possa ser utilizado em uma equação de estado. Neste capítulo, as caracterizações exponencial, gama e generalizada são utilizadas para que se possam avaliar os seus efeitos no cálculo da quantidade de asfalteno precipitado.

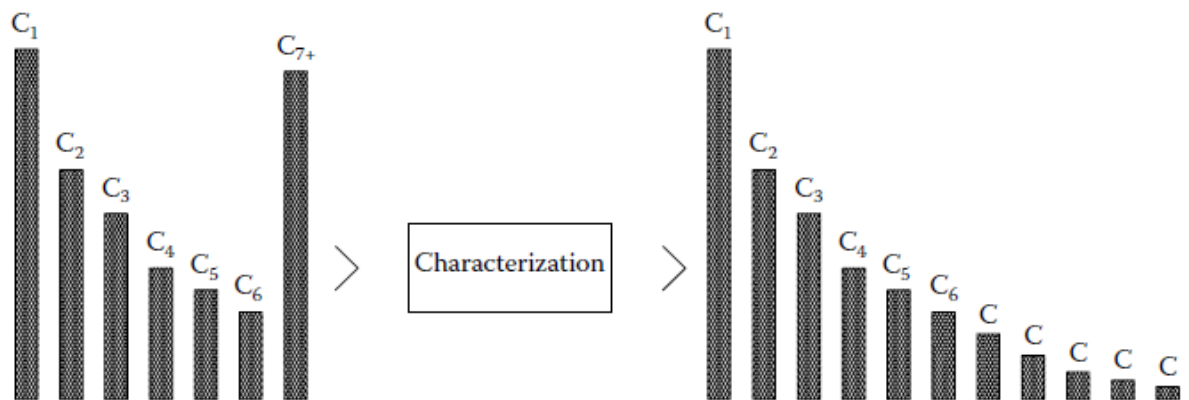


Figura 2 – Esquema geral da caracterização (PEDERSEN et al., 2015).

3.1.1 Caracterização Exponencial

Para as frações denominadas como pseudo-componentes, ou seja, aquelas a partir da fração C₇, as propriedades citadas anteriormente (T_{ci} , P_{ci} e w_i) não estão disponíveis. Sendo assim, a caracterização é necessária para fornecer esses parâmetros. Além disso, um procedimento de *lumping* deve ser realizado para reduzir o número de componentes, tornando possível o cálculo de *flash* (DA SILVA et al., 2014). Inicialmente, Pedersen *et al.* (2015) observaram que há um padrão da composição do óleo (x_i) em função do número de carbonos (CN). Esse padrão é uma distribuição logarítmica e está representada pela Equação (1).

$$\ln(x_i) = A + B \cdot (CN)_i \quad (1)$$

onde A e B são constantes estimadas através de um ajuste da fração molar e da massa molar do resíduo. De maneira similar, as constantes C e D da Equação (2) são estimadas pelo ajuste da massa específica (ρ_i), determinada a partir da densidade medida do resíduo TBP (*True Boiling Point*) e das últimas frações TBP.

$$\rho_i = C + D \cdot \ln[(CN)_i] \quad (2)$$

Utilizando esta extrapolação, a fração molar e a massa molar (MW) podem ser atribuídas para cada subfração da fração C_7^+ . Já a massa molar de cada fração é calculada da seguinte maneira:

$$MW_i = 14 \cdot (CN)_i - 4 \quad (3)$$

O passo seguinte desta caracterização é o cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico para cada componente usando as seguintes correlações (PEDERSEN et al., 2015).

$$T_{ci} = d1 \cdot \rho_i + d2 \cdot \ln(MW_i) + d3 \cdot MW_i + \frac{d4}{MW_i} \quad (4)$$

$$\ln(P_{ci}) = d5 + d6 \cdot \rho_i + \frac{d7}{MW_i} + \frac{d8}{MW_i^2} \quad (5)$$

$$w_i = d9 + d10 \cdot MW_i + d11 \cdot \rho_i + d12 \cdot MW_i^2 \quad (6)$$

onde MW_i e ρ_i são a massa molar e a densidade de cada componente i , respectivamente. As Equações de (4) a (6) contêm doze constantes globais válidas para cada equação de estado. Pedersen *et al.* (2015) fornecem as constantes para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong.

O último passo desta caracterização é o agrupamento baseado na semelhança de massa molar dos componentes. Pedersen *et al.* (2015) recomendam um agrupamento baseado na massa molar. Cada pseudo-componente é agrupado com componentes de massa molar aproximadamente iguais entre si e as propriedades críticas e o fator acêntrico são as médias ponderadas das propriedades T_c , P_c e w da caracterização individual da fração C_7^+ .

3.1.2 Caracterização gama

Esta caracterização é baseada na distribuição de probabilidade de massa molar, que é uma descrição contínua das frações pesadas, considerada a distribuição de concentração de todos os componentes. O fato é que essa distribuição é mais realista, pois é capaz de descrever as verdadeiras características dos fluidos que possuem vários compostos cujas propriedades variam tanto que não é possível fazer a identificação individualmente. A massa molar é uma função dos parâmetros α , β e η e também da função gama, representada por $\Gamma(x)$, sendo 'x' a composição do óleo. A distribuição é dada pela seguinte equação:

$$F(MW) = \left[\frac{(MW - \eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \right] \quad (7)$$

onde o parâmetro α indica o tipo de distribuição e pode ser calculado utilizando uma correlação empírica, proposta por Greenwood e Arthurduand (1960), e a função gama é definida da seguinte maneira:

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (8)$$

Os parâmetros β e η podem ser calculados da seguinte maneira:

$$\beta = \frac{MW_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad (9)$$

$$\eta \approx \frac{110}{1 - \left(1 + \frac{4,043}{\alpha^{0,723}}\right)} \quad (10)$$

onde MW é a massa molar.

A fração molar (x_i) e a massa molar (MW) são obtidos da seguinte maneira:

$$x_i = \left[\frac{\Gamma_{inc}\left(\alpha, \frac{MW - \eta}{\beta}\right)}{\Gamma(\alpha)} \right] \Bigg|_{MW_i^-}^{MW_i^+} \quad (11)$$

$$MW_{av} = \frac{\left[\frac{\beta * \Gamma_{inc} \left(\alpha + 1, \frac{MW - \eta}{\beta} \right)}{\Gamma(\alpha)} \right]_{MW_i^-}^{MW_i^+}}{z_i} \quad (12)$$

onde Γ_{inc} é a função gama incompleta superior. A gravidade específica (SG) é obtida a partir da correlação de Soreide (1989):

$$SG_i = 0,2855 + c_f(MW_i - 66)^{0,13} \quad (13)$$

onde MW_i^+ e MW_i^- são os limites de massa molar para cada fração de grupo de carbonos e o subscrito “av” indica o valor médio.

As correlações para as propriedades críticas foram obtidas a partir da correlação de Twu (1984) e para o fator acêntrico é uma equação desenvolvida por Edmister (1958).

3.1.3 Caracterização generalizada

Riazi (1997) propôs uma nova correlação, que pode ser aplicada para diferentes propriedades (P_i), baseada na distribuição de Weibull (DHULESIA, 1984):

$$P_i = P_o + P_o \left[\frac{A}{B} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - x_i} \right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad (14)$$

onde x_i é a fração acumulada do componente, P_i é a propriedade a ser avaliada e P_o é o parâmetro a ser estimado juntamente com os parâmetros A e B. A fração molar para qualquer grupamento de carbono e a massa molar média podem ser determinadas da seguinte maneira:

$$x_i = \exp \left(-\frac{B}{A} MW_i^{*-B} \right) - \exp \left(-\frac{B}{A} MW_i^{*+B} \right) \quad (15)$$

$$MW_{av}^* = \frac{\left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{B}} \left[\Gamma_{inc} \left(1 + \frac{1}{B}, \frac{B}{A} P_i^{*B} \right) - \Gamma_{inc} \left(1 + \frac{1}{B}, \frac{B}{A} P_i^{*B} \right) \right]}{z_i} \quad (16)$$

onde Γ_{inc} é a função gama incompleta superior.

As propriedades críticas e o fator acêntrico foram obtidos de maneira similar à distribuição gama (vide seção 3.1.2).

3.2 Metodologia para o cálculo da quantidade de asfalto precipitado

Hirschberg *et al.* (1984) desenvolveram a seguinte equação para a determinação da fração volumétrica de asfalto solúvel no óleo $(\phi)_a$, considerando o equilíbrio líquido-líquido:

$$(\phi)_a = \exp \left\{ \frac{V_a}{V_L} \left[1 - \frac{V_L}{V_a} - \frac{V_L}{R \cdot T} \cdot (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \right\} \quad (17)$$

onde V é o volume molar (obtido pela relação entre a massa molar e a massa específica), δ é o parâmetro de solubilidade e os subscritos “L” e “a” são referentes à fase líquida (óleo) e a fase líquida asfáltica (asfaltos puros), respectivamente. Em seu trabalho, Hirschberg *et al.* (1984) fizeram uso da teoria modificada de Flory-Huggins, obtendo a Equação ((17) ao considerar a igualdade entre o potencial químico da fase asfáltica e o da fase solvente, no equilíbrio.

O cálculo do parâmetro de solubilidade de um componente é expresso por:

$$\delta = \left[\frac{\Delta H^{vap} - RT}{V} \right]^{1/2} \quad (18)$$

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

$$w_i = \frac{3}{7} \cdot \left(\frac{\theta_{ci}}{1,0 - \theta_{ci}} \right) \cdot \log(P_{ci}) - 1,0 \quad (19)$$

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 o cálculo da entalpia de vaporização do componente i em seu ponto normal de ebulição, usando a Equação (20):

$$(\Delta H_i)_T = (\Delta H_i)_{T_{bi}} \cdot \left(\frac{T_{ci} - T}{T_{ci} - T_{bi}} \right)^{0,38} \quad (20)$$

O volume molar do óleo é calculado da seguinte maneira:

$$V_m = \sum_i x_i \cdot \frac{MW_i}{\rho_i} \quad (21)$$

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:

$$\delta_m = \sum_i \delta_i \cdot \frac{X_i \cdot V_i}{V_m} \quad (22)$$

Finalmente, a fração em peso de asfaltenos solúveis no óleo é dada por:

$$S_a = \frac{\phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}}{(1 - \phi_a) \cdot \frac{MW_L}{V_L} + \phi_a \cdot \frac{MW_a}{V_a}} \quad (23)$$

onde MW_a e MW_L são as massas molares do asfalteno e do óleo, respectivamente. O MW_a é determinado pela caracterização (massa molar das frações mais pesadas), comparando-se a fração em peso das últimas frações (também obtida pela caracterização) com a fração total de asfalteno no óleo. Em seguida, determina-se a quantidade de asfalteno precipitado, que corresponde à diferença entre a fração do asfalteno solúvel no óleo antes da injeção de CO_2 (fornecido pela análise SARA) e a fração de asfalteno solúvel após a injeção do CO_2 (S_a), calculada a partir da Equação (23). Esta é função dos valores de fração volumétrica do asfalteno dissolvido no óleo, $(\phi)_a$, e dos volumes molares da fase líquida e da fase asfalteno, V_L e V_a , respectivamente. O V_a é obtido pela relação entre a massa molar do asfalteno e sua massa específica. Todo o procedimento é realizado para diferentes injeções de CO_2 , o que faz com que a quantidade de CO_2 no óleo se altere e conseqüentemente a composição global

mude, e novos cálculos de *flash* são realizados para cada injeção do gás. Diferentes valores de parâmetro de solubilidade são obtidos à medida que CO₂ é injetado e, conseqüentemente, novos valores são obtidos para a fração em peso de asfalto solúvel no óleo, contrariamente ao que ocorre na depleção, em que a composição do óleo não se altera para pressões superiores à pressão de bolha.

3.2.1 Ajuste utilizando o fator de ajuste f

O cálculo da quantidade de asfalto precipitado é muito sensível ao valor do parâmetro de solubilidade, o que faz necessária a obtenção de um fator de ajuste “ f ”, obtido como a razão da diferença entre o parâmetro de solubilidade estimado $(\delta a - \delta L)_{est}$ pela diferença do parâmetro de solubilidade calculado $(\delta a - \delta L)_{calc}$, conforme expresso pela Equação (25).

Para o cálculo do parâmetro de solubilidade do asfalto é necessário utilizar um ponto experimental da quantidade de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂. Com esse cálculo, é possível calcular a quantidade de asfalto precipitado com o menor desvio possível (abaixo de 0,001), quando comparado ao valor experimental, expresso pela Equação (24).

$$Desvio (\%) = \left| \frac{Y_i^{calc} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right| \quad (24)$$

onde Y é a propriedade de interesse.

Primeiramente, determina-se $(\delta a - \delta L)_{est}$ que fornece a raiz da função de asfalto solúvel no óleo. $(\delta a - \delta L)_{calc}$ é obtido pelo método de Hirshberg. Logo após, calcula-se f através da equação (25). Com auxílio da Equação (18), é possível calcular o δL . Em seguida, calcula-se o parâmetro de solubilidade do asfalto. Com os valores de parâmetro de solubilidade estimado e calculado, obtém-se um fator de ajuste:

$$f = \frac{(\delta a - \delta L)_{est}}{(\delta a - \delta L)_{calc}} \quad (25)$$

O fator de ajuste obtido é utilizado para os demais pontos, permitindo o cálculo do parâmetro de solubilidade do asfalto e conseqüentemente da fração de asfalto precipitado para várias injeções de CO₂. Vale ressaltar que para alguns óleos, o ajuste em um único ponto fornece uma curva de asfalto precipitado de baixa qualidade (desvio médio maior que 10% entre os valores calculados e experimentais). Para esses óleos, dois pontos experimentais são utilizados (das extremidades) e uma média entre os fatores desses dois pontos é utilizada.

3.2.2 Ajuste na diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida e o parâmetro de solubilidade da fase asfáltica

Adicionalmente, um segundo tipo de ajuste é aqui proposto no intuito padronizar o procedimento de ajuste anterior. Esse ajuste difere do anterior pelo fato da correlação ser obtida entre $(\delta a - \delta L)$ e a fração molar de CO₂, enquanto que o anterior correlaciona o fator f com a fração molar de CO₂.

Nesse caso, é preciso utilizar dois pontos experimentais da quantidade de asfalto precipitado para diferentes valores de fração molar do CO₂ injetado no reservatório. De maneira padrão, utilizam-se os pontos experimentais da quantidade de asfalto precipitado em cada extremidade (menor e maior injeção do gás) para o ajuste. Em cada ponto, ajusta-se a diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida e o da fase asfáltica, a fim de se minimizar o desvio entre os valores experimentais e calculados da quantidade de asfalto precipitado. Após realizar esse procedimento em cada ponto experimental, obtém-se uma relação linear entre diferença do parâmetro de solubilidade e fração molar de CO₂. Essa relação é utilizada para calcular a quantidade de asfalto precipitado para diferentes frações molares de CO₂.

3.3 Resultados e discussões

Neste capítulo, seis óleos da literatura foram utilizados para o cálculo da quantidade de asfaltos precipitados e as informações mais relevantes podem ser visualizadas na Tabela 3. Óleos com diferentes características (com diferentes composições, temperatura do reservatório e pressão de injeção do CO₂) foram utilizados para melhor testar a aplicabilidade da abordagem sugerida.

Tabela 3 - 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} (MPa)	27,57	25,00	20,00	16,00	16,00	13,10
P ^{sat} (MPa)	7,51	9,00	7,42	2,89	4,92	2,20
MW C ₇ ⁺ (g/mol)	339,04	400,00	415,26	277,87	302,85	259,00
ρC ₇ ⁺ (g/cm ³)	0,947	0,946	0,916	0,906	0,844	0,902
Asfalteno (wt%)	11,00*	6,67**	1,82**	4,90*	4,85*	5,40*

O1: (NAKHLI et al., 2011); O2: (YANG et al., 1999); O3: (HU et al., 2004); O4 e O5: (SRIVASTAVA et al., 1997); O6: (NOVOSAD et al., 1990)

*Sem informações do solvente utilizado na titulação

**Titulação com *n*-C₅

Para aplicar este método, é preciso selecionar pelo menos um dado experimental relacionando a fração molar de CO₂ injetada à respectiva fração mássica de asfalteno solúvel no óleo para a obtenção do fator de ajuste. O critério para o uso do fator de ajuste depende da qualidade da curva de quantidade asfalteno precipitado *versus* fração molar de CO₂. O ajuste começa em um único ponto e depois é aplicado aos demais. Para alguns óleos foi necessária a seleção de dois pontos de injeção de CO₂ para se estimar o fator de correção do parâmetro de solubilidade do asfalteno adotando como critério a qualidade da curva, que pode ser analisada através do desvio médio entre os valores calculados e experimentais de asfalteno precipitado em função da fração molar de CO₂. Para este propósito, um desvio médio inferior a 10% é considerado satisfatório. Além disso, a observação visual também contribui para a análise da

qualidade da curva. A curva de precipitação poderia apresentar picos ao longo da injeção do gás, mesmo possuindo um baixo desvio médio, porém isso não seria suficiente para assegurar um bom comportamento. Espera-se que a curva de asfalto precipitado sempre aumente à medida que se injeta CO_2 e qualquer comportamento que fuja a esse perfil também indica uma curva de baixa qualidade. Em outras palavras, a partir do momento em que tem início a precipitação, quanto maior a quantidade de CO_2 injetado, maior será a quantidade de asfalto precipitado. Com o modelo apresentado, não é possível determinar a quantidade máxima de asfalto precipitado. É possível apenas determinar as quantidades precipitadas próximas das frações de CO_2 experimentais disponíveis. Ajustando-se dois pontos, é preciso encontrar uma relação entre o fator de ajuste e a fração molar de CO_2 , que varia de óleo para óleo.

Silva *et al.* (2014) consideraram o resíduo constituído de 17 frações, que é a quantidade máxima de frações disponibilizada pelo simulador SPECS (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*, Universidade Técnica da Dinamarca – DTU). A densidade da fração C_7^+ afeta de maneira significativa a pressão de saturação, já que uma mudança na densidade pode alterar a caracterização do óleo, principalmente nas propriedades críticas do resíduo, pois tais propriedades estão relacionadas à densidade de cada fração. Consequentemente, as propriedades mais importantes para o cálculo da pressão de saturação, como temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico também sofrem variações significativas, assim como a curva de pressão de saturação.

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os valores calculados e experimentais de fração em peso de asfalto solúvel no óleo, além do desvio relativo percentual, em função da fração molar de CO_2 injetado. Entre todos os óleos, alguns precisaram do ajuste em um único ponto (O2, O3, O5 e O6). Para o óleo O2 foi calculado um fator de ajuste para 0,786 de fração molar de CO_2 . O fator de ajuste neste ponto foi o responsável pelo melhor ajuste da curva com relação aos pontos experimentais. Este fator foi utilizado para os demais e nota-se que há um desvio médio relativamente baixo (inferior a 10%), sendo que a precipitação se inicia para uma injeção em que a fração molar de CO_2 atinge cerca de 50%. Vale ressaltar que o modelo prevê satisfatoriamente o comportamento do asfalto precipitado quando o sistema entra no equilíbrio líquido-vapor. Para o óleo O5, apesar da baixa fração em peso de asfalto (4,85%) e de metano (7,49% molar) foi suficiente ajustar apenas um ponto (fração molar de 0,652 de CO_2), o que forneceu uma curva bem próxima dos pontos experimentais, como pode ser visto pela Figura 3.

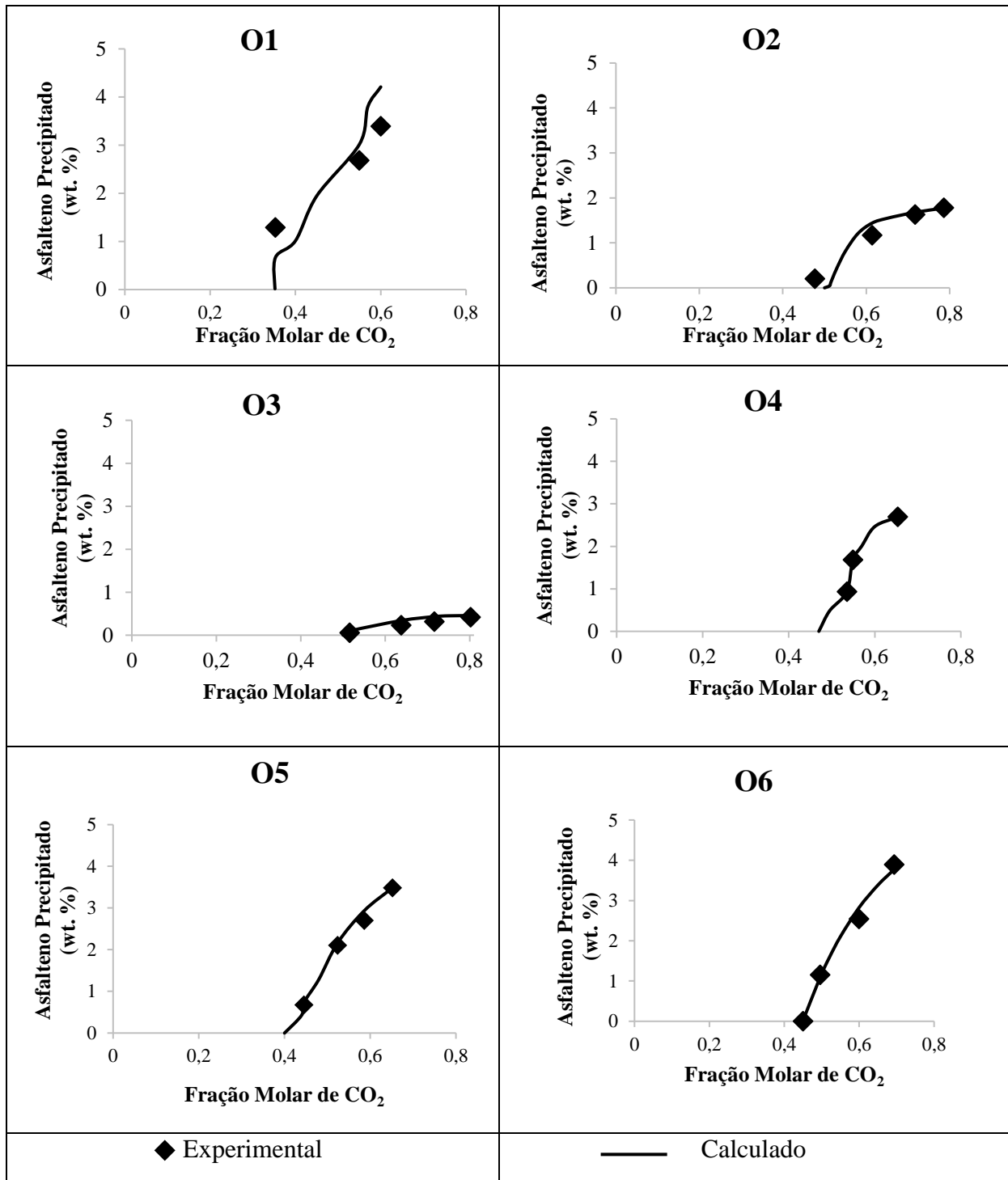


Figura 3 – Efeito da injeção de CO₂ na fração de asfalto precipitado utilizando a caracterização exponencial para os óleos O1 a O6.

A Figura 3 mostra os gráficos da quantidade de asfalto precipitado *versus* fração molar de CO₂ para os óleos O1 a O6, comparando os valores experimentais e calculados. Diferentemente do que acontece para os demais óleos, a quantidade de asfalto precipitado calculada em função da fração molar de CO₂, para os óleos O1 e O4, não possui boa

concordância com os dados experimentais quando se utiliza apenas um ponto para o ajuste, como pode ser visto na Figura 3. Para esses dois óleos, a curva de asfalto precipitado exibe mudanças abruptas ao longo da injeção de CO₂. Em ambos os casos, dois pontos experimentais de cada extremidade são utilizados para o ajuste proposto. Isso faz com que a curva calculada se aproxime desses pontos em detrimento do comportamento esperado, ou seja, que a quantidade de asfalto precipitado sempre aumente com a injeção de CO₂. De acordo com Hu *et al.* (2004), a quantidade de asfalto precipitado aumenta com o aumento da fração de CO₂ injetado e isso é o que se observa através da Figura 3. Analisando o comportamento de todas as curvas e os desvios médios, nota-se que a distribuição exponencial apresenta os melhores resultados. Para o óleo O4, todos os resultados obtidos com as três distribuições estão no Apêndice A.

A Tabela 4 mostra o resultado para os pontos experimentais de todos os óleos e com o uso das diferentes caracterizações. O valor calculado da fração em peso de asfalto solúvel no óleo é representado por (S_a) e este foi obtido para várias frações molares de CO₂, ou seja, essa é a fração de asfalto que está no óleo e ainda não foi precipitada. Já a Figura 3 mostra os dados em relação à quantidade precipitada, para uma melhor visualização. A fração de asfalto solúvel é exatamente a diferença entre a fração total e a fração precipitada. Os pontos experimentais utilizados no ajuste estão sinalizados por asterisco (*). Todos os cálculos são realizados em base molar.

É importante frisar que não foi possível a determinação das quantidades de asfalto solúvel para os óleos O2 e O3, utilizando o fator de ajuste f com as caracterizações gama e generalizada, devido à baixa qualidade dos resultados. O ajuste sugerido não se aplicou bem nesses dois casos, o que reforça a ideia de um segundo ajuste com melhor desempenho, que é discutido mais adiante. A Tabela 4 revela que alguns pontos apresentaram desvios relativos significativos. Inicialmente, toda a análise foi realizada com apenas um tipo de caracterização: a exponencial. O critério utilizado para a obtenção dos fatores de correção, incluindo os pontos experimentais, baseou-se no uso dessa primeira caracterização. Sendo assim, para uma melhor comparação entre todas as caracterizações, manteve-se o tipo de ajuste (vide item 3.3.1). É possível que isso seja um indicativo dos altos desvios que são observados para todos os óleos, principalmente para o óleo O5, que possui um desvio médio de 33,06% para a caracterização gama e 31,21% para a caracterização generalizada. O uso da caracterização exponencial é a mais adequada para o tipo de ajuste que está sendo proposto, devido aos menores desvios obtidos no cálculo da fração de asfalto solúvel no óleo.

Tabela 4 – Comparação entre o valor experimental e calculado da fração mássica de asfalto solúvel no óleo, para cada fração molar de CO₂ injetado.

	Sa total (%)	CO ₂ injetado	Exponencial		Gama		Generalizada		
			Sa exp (%)	Sa calc (%)	Desvio (%)	Sa calc (%)	Desvio (%)	Sa calc (%)	Desvio (%)
O1	11,00	0,36*	9,71	9,73	0,25	9,74	0,30	9,74	0,31
		0,55	8,3	8,07	2,81	8,05	2,96	8,22	1,01
		0,6*	7,61	7,43	2,33	7,65	0,53	7,64	0,39
O2	6,67	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	1,82	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	4,90	0,535*	3,97	3,96	0,20	3,98	0,36	3,98	0,28
		0,549	3,22	3,26	1,36	3,75	16,54	3,75	16,51
		0,653*	2,21	2,20	0,51	2,21	0,20	2,23	0,77
O5	4,85	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
O6	5,40	0,45*	5,4	5,38	0,37	5,38	0,37	5,38	0,45
		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

(*) Pontos experimentais utilizados no ajuste.

Analisando-se o desempenho das curvas dos óleos O1 e O4, observa-se que há uma mudança abrupta em seu comportamento quando se aproximam dos pontos experimentais que são utilizados para a obtenção do fator de ajuste, comprometendo a qualidade da descrição devido a um problema de convergência ocasionado pelo fator f . Por essa razão, um novo ajuste foi proposto entre a diferença do parâmetro de solubilidade e a fração molar de CO₂ no intuito de obter resultados com menores desvios e com o comportamento mais próximo do esperado, para estes dois óleos. Esse segundo ajuste consiste na determinação dos valores exatos da diferença entre o parâmetro de solubilidade do asfalto e a fase líquida ($\delta_a - \delta_L$) para os pontos de cada extremidade (menor e maior injeção de CO₂). Logo após, uma correlação entre essa diferença do parâmetro de solubilidade e a fração molar de CO₂ é obtida. Os resultados podem ser vistos na Figura 4. Inicialmente, esse segundo ajuste foi testado para

os óleos O1 e O4 e posteriormente discutido com mais detalhes para outros óleos no tópico 3.3.1.

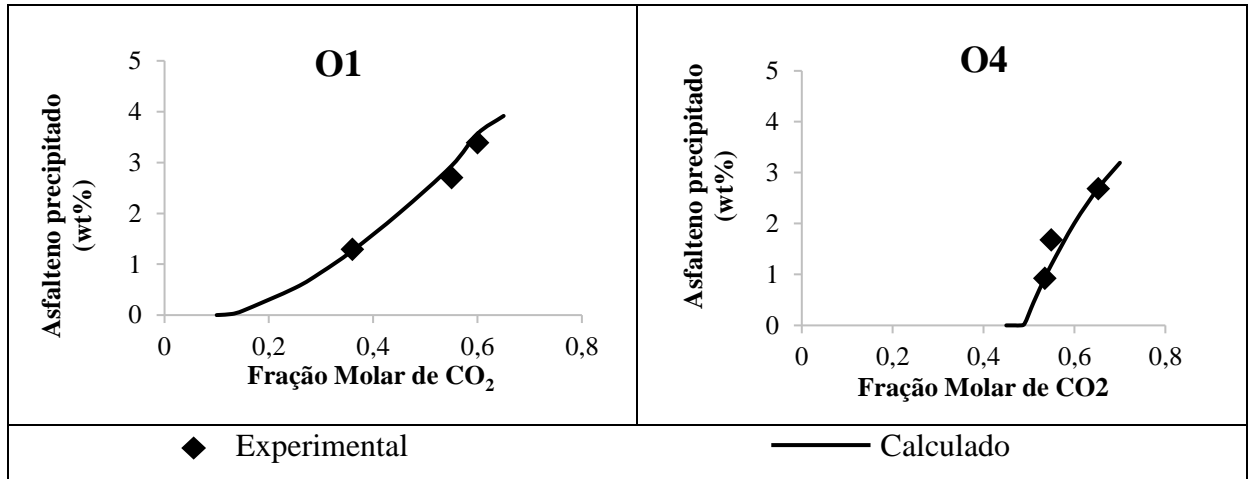


Figura 4 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização exponencial para os óleos O1 e O4 através do ajuste entre a diferença do parâmetro de solubilidade ($\delta_a - \delta_L$) e a fração molar de CO₂.

Esse segundo ajuste é necessário por conta da sensibilidade desta abordagem quando se utiliza o modelo proposto por Hirschberg *et al.* (1984). Observou-se que os valores calculados de parâmetro de solubilidade (para a fase asfáltica e para a fase líquida) através do uso de correlações disponíveis na literatura não são suficientes para produzir resultados condizentes com os valores experimentais, tais como as propostas por Riazi (2005) e Yarranton *et al.* (2005). A menor alteração nos valores desses parâmetros quando aplicados na Equação (17) mudam significativamente o cálculo da fração volumétrica do asfalto solúvel no óleo uma vez que essa é uma função exponencial do quadrado da diferença do parâmetro de solubilidade entre a fase líquida e a fase asfáltica. Conseqüentemente, o cálculo da fração de asfalto precipitado também é significativamente afetado. Como pode ser visto pela Figura 3 e reforçado pela Tabela 4, alguns óleos não se adequam totalmente no padrão esperado mesmo utilizando o fator de ajuste e por este motivo um segundo tipo de ajuste é estudado.

Esse novo ajuste baseia-se na minimização do desvio entre os valores calculado e experimental da fração de asfalto precipitado para pontos de menor e maior injeção de CO₂. Em outras palavras, para os óleos O1 e O4 (que possuem mudanças abruptas em seu comportamento), ajustam-se os dois pontos experimentais em cada extremidade. O mesmo ajuste foi realizado para os óleos O2 e O3 e os resultados estão detalhados na próxima seção. Vale ressaltar que sempre é preciso se basear em dados experimentais, para que em seguida os

demais valores de asfalto precipitado sejam interpolados. Os valores calculados de $(\delta_a - \delta_L)$ para este método foram obtidos através do uso dos dados experimentais de asfalto precipitado para a menor e a maior injeção de CO_2 . Para todas as frações molares de CO_2 que é injetado, $(\delta_a - \delta_L)$ é primeiramente calculado em função da fração molar de CO_2 . A Tabela 5 mostra as funções obtidas para este cálculo e a Figura 5 apresenta essa correlação em um gráfico de $(\delta_a - \delta_L)$ versus fração molar de CO_2 . Logo após, calcula-se o δ_L utilizando as equações de (18) a (20). Com o cálculo de $(\delta_a - \delta_L)$ e δ_L possível a determinação do δ_a . A principal diferença entre esse método e o que utiliza o fator de ajuste está no comportamento da curva obtida e na determinação do início da precipitação. Com este ajuste, a curva de asfalto precipitado possui um comportamento mais próximo do linear do que o apresentado na Figura 3, além de não apresentar variações abruptas ao longo da injeção do CO_2 como observado para os óleos O1 e O4, utilizando o ajuste anterior.

Tabela 5 - Cálculo de $(\delta_a - \delta_L)$ em função da fração molar de CO_2

Óleo	$(\delta_a - \delta_L)/\text{MPa}^{0,5}$
O1	$0,6068X\text{CO}_2 + 2,2142$
O4	$1,1581X\text{CO}_2 + 1,7731$

Para o óleo O1, obteve-se a diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase asfáltica e da fase líquida correspondente ao menor desvio percentual no cálculo do asfalto precipitado para as frações molares de 0,36 e 0,6 de CO_2 . Com auxílio da correlação obtida na Tabela 5 é possível calcular os parâmetros de solubilidade para uma ampla faixa de injeção de CO_2 . Já para o óleo O4, os pontos utilizados para o ajuste foram 0,535 e 0,653 de fração molar de CO_2 , exatamente como foi feito para o óleo O1. Nota-se que, além da curva apresentar um comportamento mais adequado (a fração de asfalto precipitado sempre aumenta com a injeção de CO_2), o novo ajuste proposto também indica um *onset* de precipitação diferente do ajuste anterior. Nessa nova análise, o *onset* de precipitação do asfalto para o óleo O1 está em torno de 18% molar de CO_2 , enquanto anteriormente este valor estava em torno de 37%, mostrando uma enorme diferença entre os dois procedimentos. O valor experimental é de 21% molar de CO_2 .

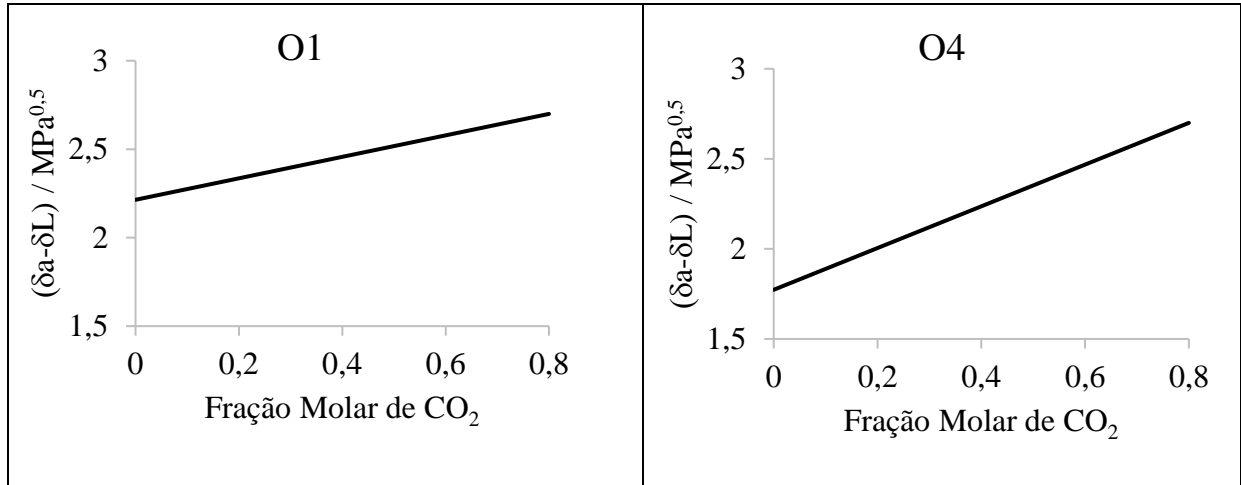


Figura 5 – Correlação de $(\delta_a - \delta_L)$ em função da fração molar de CO_2 .

3.3.1 Influência do ajuste utilizando o fator f

Nessa seção faz-se uma análise comparativa das três caracterizações no cálculo da quantidade de asfalto precipitado devido à injeção de CO_2 , para os mesmos óleos (Tabela 3). O mesmo ajuste utilizando o fator f foi necessário, inclusive os pontos experimentais utilizados para o ajuste e, para efeito de comparação, manteve-se o valor do fator de correção obtido nos mesmos pontos de injeção. A proposta nesse tópico é manter o mesmo ajuste para que se possa realizar uma melhor comparação.

Os óleos O2 e O3 não apresentaram resultados satisfatórios para as caracterizações gama e generalizada, fugindo completamente do comportamento esperado, e por este motivo não há detalhes para esses dois óleos com relação a essas duas caracterizações.

Já para os óleos O1 e O4, percebe-se que os resultados para os três tipos de caracterizações são semelhantes, além de apresentarem baixo desvios. Neste caso, uma pequena diferença no ajuste foi realizada, já que o ajuste originalmente proposto não se adequou a nenhum tipo de caracterização. O que se propõe neste caso é utilizar dois pontos experimentais (em cada extremidade) e obter o melhor valor da diferença de parâmetro de solubilidade entre o asfalto e a fase líquida baseado no cálculo da quantidade de asfalto solúvel no óleo. Com a diferença obtida em cada extremidade, é possível obter uma correlação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a fração molar de CO_2 , ou seja, determinar os valores de parâmetro de solubilidade para cada fração do dióxido de carbono injetado, exatamente como foi feito para os óleos O1 e O4 na seção 3.2.2, porém utilizando as caracterizações gama e

generalizada. Baseado neste ajuste para os óleos O1 e O4, não é possível afirmar qual o melhor tipo de caracterização, uma vez que cada uma apresenta resultados ligeiramente diferentes. Porém, no geral e através da análise dos demais óleos, nota-se que a caracterização exponencial possui resultados mais satisfatórios.

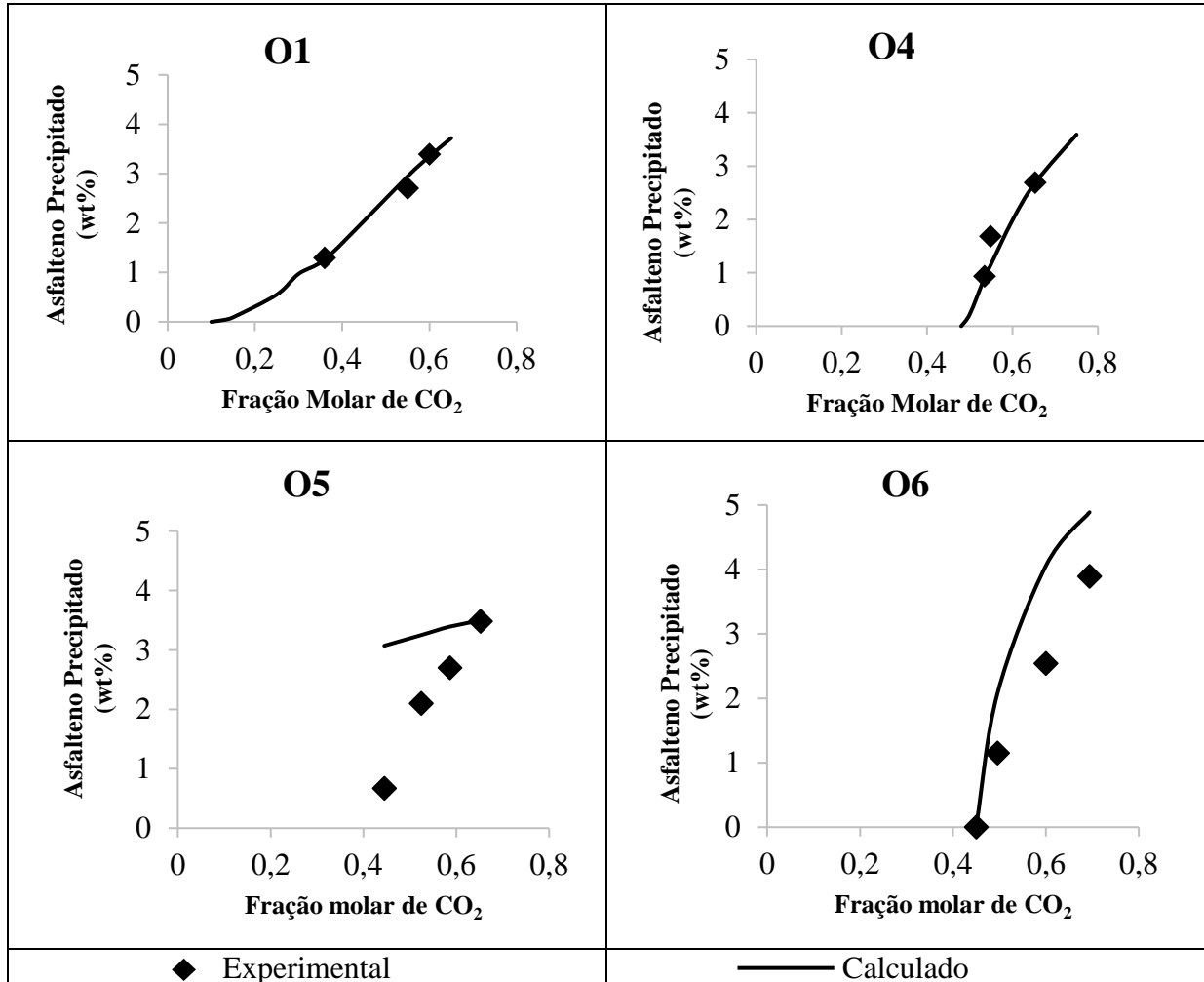


Figura 6 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização gama.

A Figura 6 e Figura 8 reforçam o que foi dito sobre a influência da caracterização e o ajuste utilizado. Para fins comparativos, foi mantido o tipo de ajuste da caracterização exponencial. Mesmo que alguns pontos apresentem desvios baixos, o que se observa de uma maneira geral é que o comportamento das curvas, utilizando as caracterizações gama e generalizada, foge bastante do comportamento padrão (quantidade de asfalto precipitado aumentando com a injeção do CO₂, exatamente como ocorre na Figura 4), sendo que em alguns casos é impossível determinar o *onset* de precipitação. Como exemplo, o óleo O4 apresenta oscilações no comportamento da curva de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂, quando se utiliza a caracterização exponencial, que demonstram que o ajuste

realizado é responsável por desvios relativamente altos quando se compara a quantidade de asfalto calculada com o valor experimental. Já para o óleo O5, observa-se uma grande discrepância com relação aos valores experimentais, com um comportamento totalmente fora do padrão, tornando impossível a determinação do *onset* de precipitação.

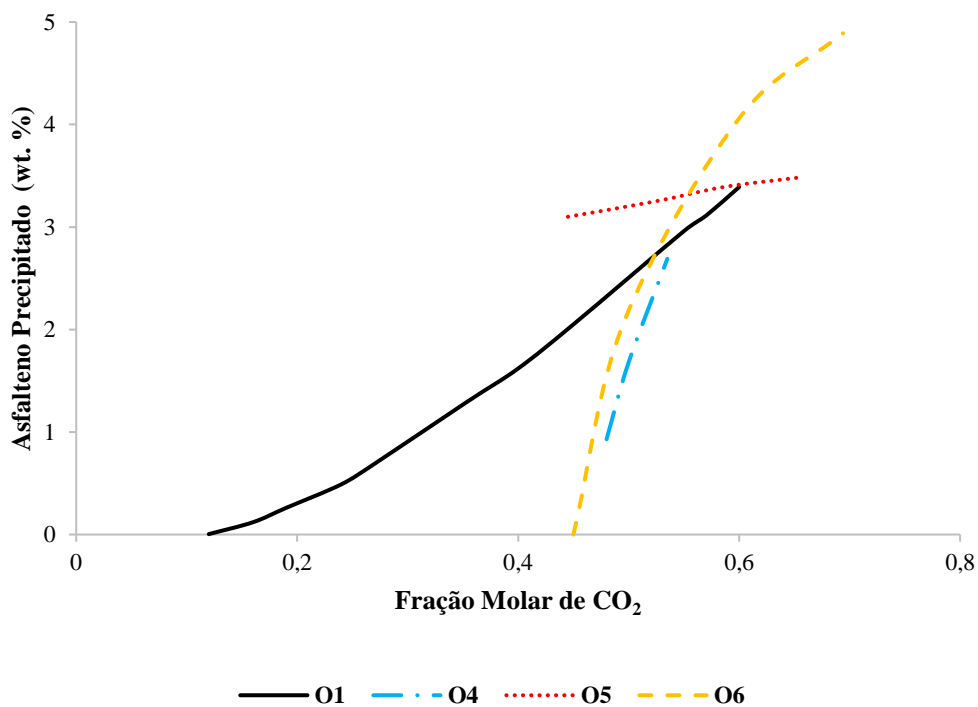


Figura 7 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização gama para todos os óleos.

Todas as curvas apresentadas na Figura 6 (utilizando a caracterização gama) foram traçadas em um único gráfico, para comparação do comportamento do asfalto precipitado de todos os óleos. O resultado por ser observado pela Figura 7.

A Figura 8 apresenta os resultados de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂ utilizando a caracterização generalizada.

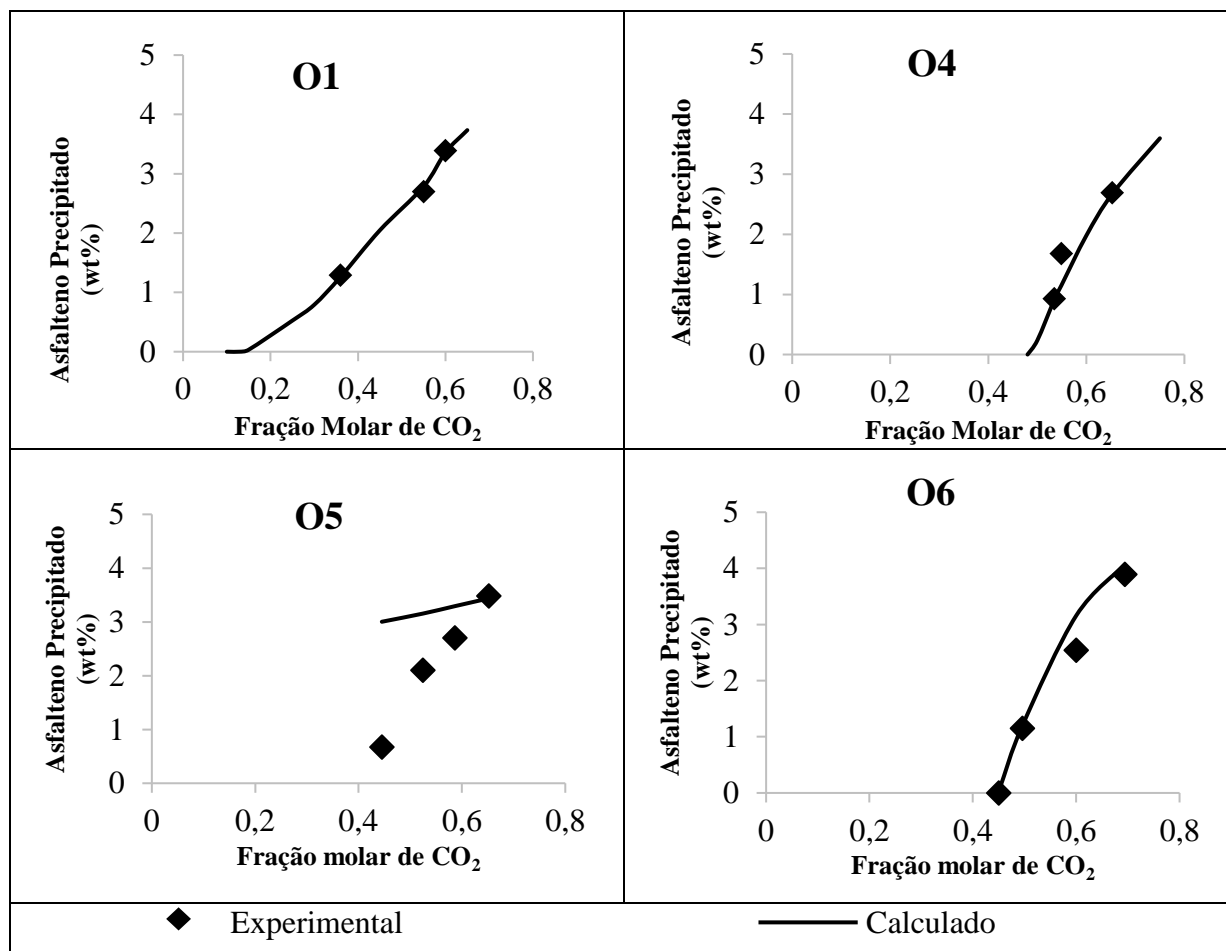


Figura 8 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização generalizada.

De maneira similar à Figura 7, a Figura 9 apresenta as curvas de asfalto precipitado para todos os óleos em um único gráfico, para fins comparativos, utilizando a caracterização generalizada.

O ajuste utilizando o fator f nem sempre contribui com bons resultados e isso pode ser comprovado através das Figura 6 e Figura 8. Vale a pena frisar que podem ser utilizados até dois pontos experimentais para a obtenção do fator de ajuste. As características de cada óleo são determinantes para o uso deste fator, o que é uma desvantagem desse método, uma vez que não foi possível adotar um procedimento padrão para o ajuste e, em duas situações (óleos O2 e O3 utilizando as caracterizações gama e generalizada), não foi possível o cálculo da curva de asfalto precipitado.

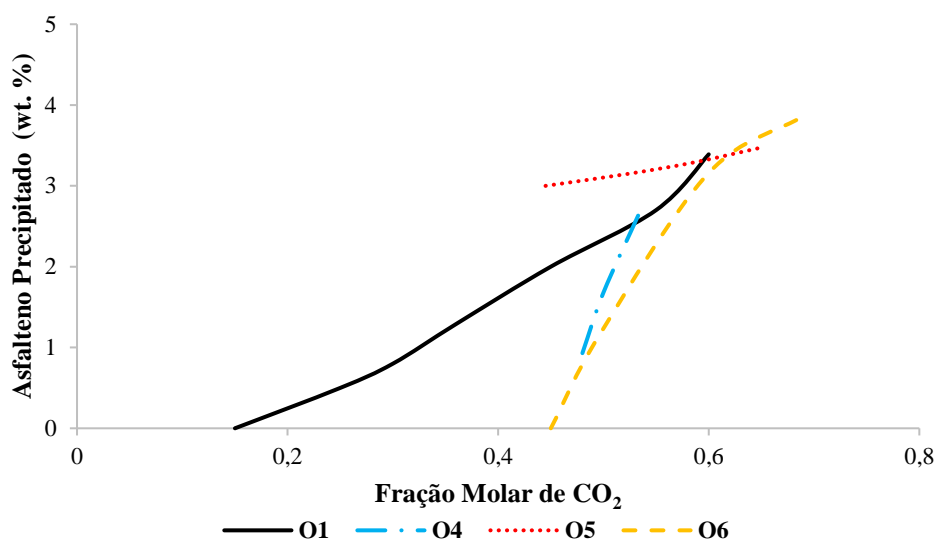


Figura 9 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização generalizada para todos os óleos.

Para os óleos O1 e O4, dois pontos experimentais foram utilizados para o ajuste, enquanto para os demais óleos, apenas um ponto experimental. Isso demonstra que um maior número de pontos experimentais utilizados para o ajuste contribui positivamente, o que pode ser constatado na Tabela 6. O óleo O5 foi originalmente ajustado com o uso de apenas um ponto experimental (0,652 de injeção de CO₂), porém um segundo ponto foi utilizado (0,445 de injeção de CO₂). Uma média entre os fatores de ajuste de cada ponto foi calculada e aplicada para as demais injeções de CO₂ para o cálculo da fração em peso de asfalto solúvel. Os resultados mostram uma melhora significativa, conforme esperado, comprovada pelos baixos desvios entre os valores calculados e experimentais da fração em peso de asfalto solúvel.

Tabela 6 - Comparação entre o valor experimental e o 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

A avaliação utilizando o fator de ajuste, para todas as caracterizações, apresentou alguns resultados discrepantes, o que impacta de maneira direta a análise e a discussão dos resultados. Isso pode ser observado principalmente para os óleos O2, O3 e O5, quando se utilizam as caracterizações gama e generalizada. De maneira similar ao que foi feito para os óleos O1 e O4 na caracterização exponencial, um segundo ajuste foi realizado para estes óleos no intuito de se obterem resultados mais condizentes com a realidade.

3.3.2 Influência do ajuste na diferença entre os parâmetros de solubilidade da fase líquida e da fase asfáltica

Diferentemente do que foi visualizado anteriormente, um segundo tipo de ajuste foi proposto para se evitar a falta de padrão no procedimento. Portanto, um único procedimento é adotado e os resultados comprovam a simplicidade e a qualidade deste ajuste. Neste caso é preciso que se utilizem dois pontos experimentais da quantidade de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂ injetada. Em todos os óleos, os pontos escolhidos são os de cada extremidade, ou seja, o primeiro ponto corresponde a fração molar com a menor quantidade de asfalto precipitado e o segundo ponto possui a maior quantidade. Em termos de quantidade de asfalto solúvel no óleo, isso significa que o primeiro ponto possui a maior quantidade e o segundo a menor quantidade. Esse mesmo procedimento que consiste no cálculo de $(\delta_a - \delta_L)$ foi adotado para os óleos O1 e O4 na caracterização exponencial, como pode ser visto na Figura 4 no início deste capítulo.

Tabela 7 – Cálculo de $(\delta_a - \delta_L)$ em função da fração molar de CO₂ para as caracterizações gama e generalizada.

Óleo	$(\delta_a - \delta_L)$ MPa ^{0,5}	
	Gama	Generalizada
O2	$0,4917X_{CO_2} + 1,8416$	$0,4673X_{CO_2} + 1,7709$
O3	$0,3390X_{CO_2} + 1,8511$	$0,3413X_{CO_2} + 1,8817$
O5	$0,9951X_{CO_2} + 1,7068$	$1,0431X_{CO_2} + 1,7238$

A Figura 10 mostra a correlação obtida entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a fração molar de CO₂ que foi inicialmente apresenta na Tabela 7. Vale ressaltar que são correlações lineares e que a

diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase líquida e a fase asfáltica aumenta com a fração molar de CO₂.

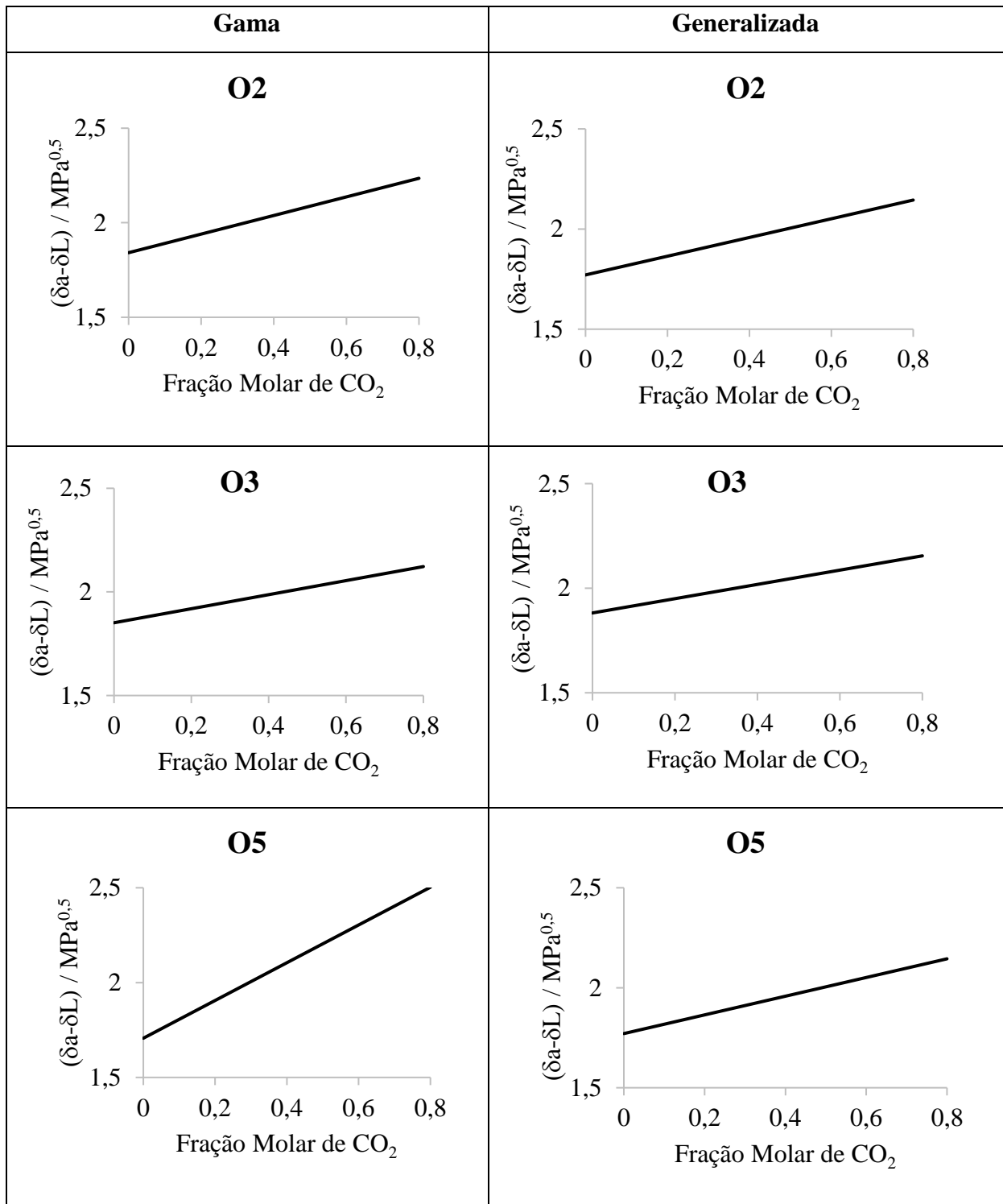


Figura 10 – $(\delta_a - \delta_L)$ em função da fração molar de CO₂ para as caracterizações gama e generalizada.

Em cada um desses pontos, ajusta-se a diferença entre o parâmetro de solubilidade do asfalteno e o da fase líquida, de modo que o cálculo da quantidade de asfalteno precipitado tenha o menor desvio possível quando comparado com o valor experimental. Após esse ajuste, é obtida uma relação linear dessa diferença entre os parâmetros de solubilidade em função da fração molar de CO₂. Isso permite que se calcule a diferença entre os parâmetros de solubilidade para diferentes frações molares de CO₂. Esses óleos foram escolhidos para este ajuste, pelo fato do procedimento anterior (utilizando o fator de ajuste f) apresentar resultados bem discrepantes. As funções obtidas entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a fração molar de CO₂ podem ser visualizadas na Tabela 7. As Figura 11 e Figura 12 mostram os resultados para os óleos O2, O3 e O5, utilizando as caracterizações gama e generalizada.

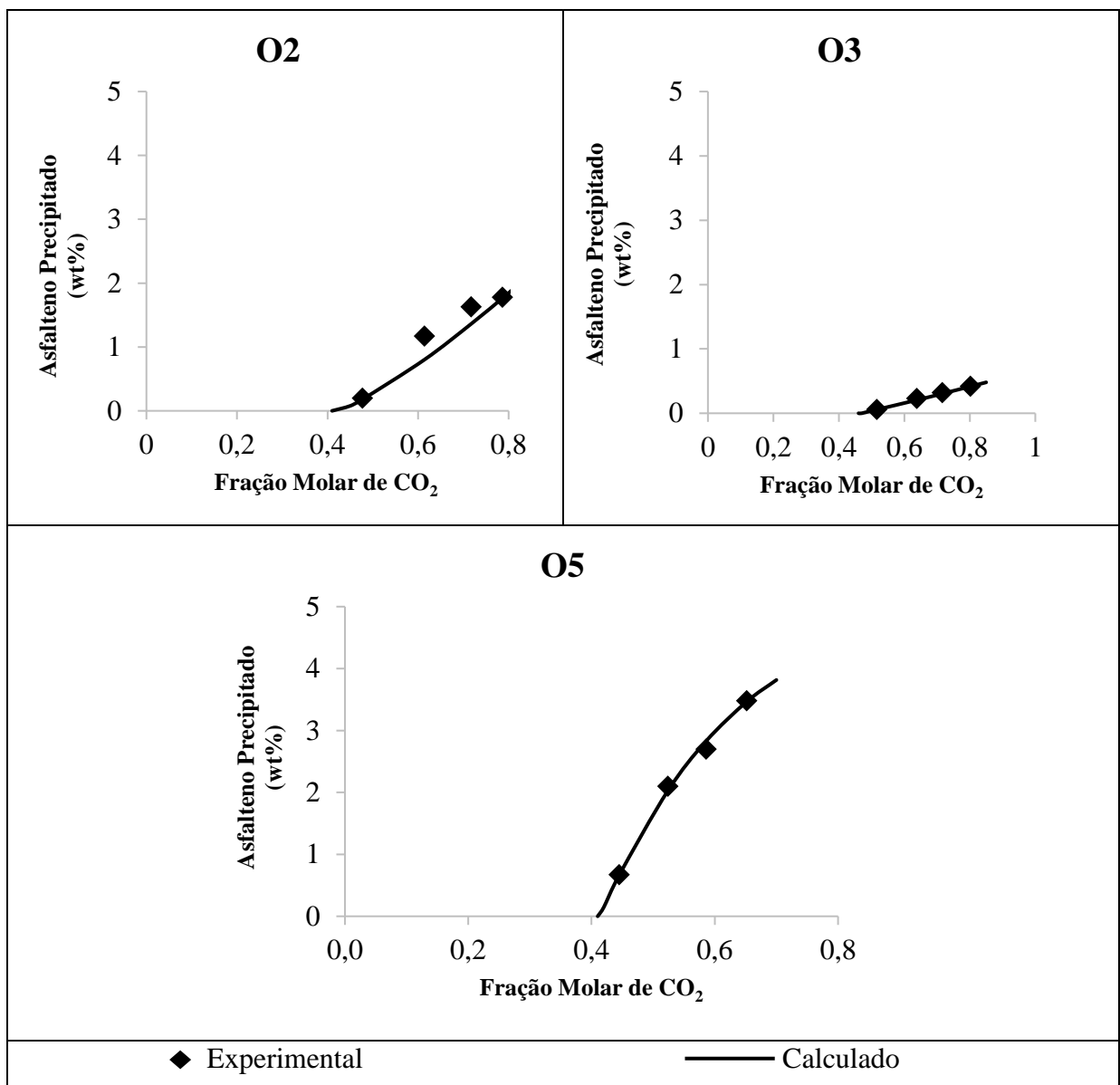


Figura 11 – Efeito da injeção de CO₂ na quantidade de asfalteno precipitado utilizando a caracterização gama com novo ajuste.

Algumas características para este ajuste merecem destaques para esta análise. Primeiro, em relação à qualidade dos resultados. Utilizando tanto a caracterização gama quanto a generalizada), a curva de asfalto precipitado se aproxima bastante dos dados experimentais, apresentando baixos desvios e com melhor desempenho que o ajuste anterior. Outra característica diz respeito ao comportamento das curvas. Em todos os casos, observa-se um comportamento praticamente linear. Isso é uma vantagem dessa metodologia, pois, além de propiciar uma curva bem ajustada aos pontos experimentais, mostra que a quantidade precipitada sempre aumenta com a injeção de CO_2 , o que condiz com a teoria. Além disso, tanto para a caracterização gama quanto para a generalizada, as curvas praticamente se sobrepõem, ou seja, apenas através dos valores da quantidade de asfalto precipitado e seus respectivos desvios é possível notar a diferença entre as mesmas.

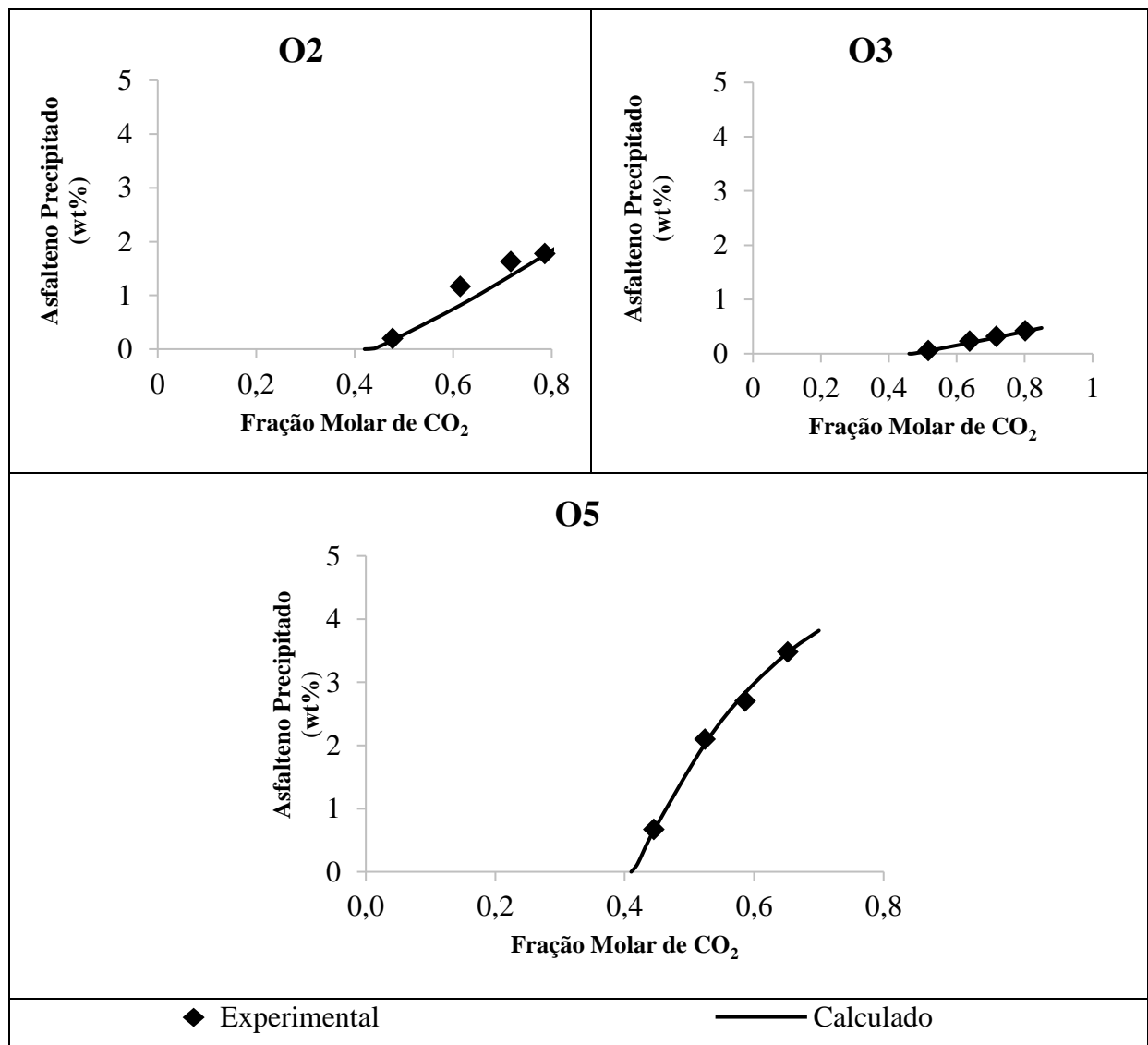


Figura 12 – Efeito da injeção de CO_2 na quantidade de asfalto precipitado utilizando a caracterização generalizada com novo ajuste.

A Tabela 8 apresenta os resultados calculados para a fração em peso de asfalto solúvel em cada fração molar de CO₂, bem como seus desvios absolutos. Os valores dos desvios são relativamente baixos para todos os óleos em todas as caracterizações. Vale lembrar que o ajuste em relação ao fator f apresentou resultados discrepantes para valores intermediários de injeção de CO₂ (pontos experimentais que estão localizados entre cada extremidade) visto anteriormente na Tabela 4. Por outro lado, o ajuste na diferença do parâmetro de solubilidade forneceu um resultado com melhor qualidade e com menores desvios, como pode ser visto nas Figura 11 e Figura 12.

Tabela 8 – Comparação entre o valor experimental e o calculado da fração em peso de asfalto solúvel.

	CO ₂ injetado	Sa exp (%)	Gama		Generalizada	
			Sa calc (%)	Desvio (%)	Sa calc (%)	Desvio (%)
O2	0,477*	6,47	6,49	0,34	6,51	0,54
	0,614	5,50	5,87	6,71	5,86	6,46
	0,717	5,04	5,31	5,36	5,30	5,22
	0,786*	4,89	4,91	0,37	4,92	0,52
O3	0,516*	1,76	1,76	0,17	1,77	0,49
	0,638	1,59	1,62	1,58	1,62	1,95
	0,716	1,50	1,52	1,04	1,52	1,43
	0,802*	1,40	1,40	0,21	1,41	0,64
O5	0,445*	4,18	4,18	0,09	4,20	0,42
	0,524	2,75	2,82	2,62	2,83	2,73
	0,586	2,15	2,02	6,02	2,02	6,07
	0,652*	1,37	1,38	0,93	1,38	0,75

3.3.3 Efeito do número de pseudo-componentes

Adicionalmente, foi realizada uma análise do efeito do número de frações que determina o resíduo, que é crucial para selecionar com boa precisão quais frações constituem a fase asfáltica. Essa análise foi realizada usando a caracterização exponencial e o ajuste com o fator de ajuste. De acordo com a Tabela 9, uma maior quantidade de frações representativas do resíduo fornece resultados mais próximos do experimental. Escolheu-se abrir o resíduo em 17 frações, já que este é o máximo disponível no simulador SPECS. Uma

possível explicação para este resultado é que, quanto maior for o número de componentes (número de frações do resíduo) para representar a fração C_7^+ , menor será a fração molar de cada um desses componentes. Aumentando-se a precisão na determinação da fração em peso de cada fração, melhora a comparação com a quantidade de asfalto da análise SARA. A escolha de cinco ou dez componentes torna as frações molares maiores em cada componente e, conseqüentemente dificulta a distinção de quais componentes representam a fase asfáltica. Embora o asfalto esteja sempre presente na fração mais pesada do óleo, é uma classe de componentes cujas estruturas não são bem conhecidas e, portanto, podem levantar vários questionamentos acerca de suas propriedades. Uma abertura do resíduo em um número maior de componentes faz com que alguns parâmetros, como por exemplo o volume molar e o parâmetro de solubilidade, tenham valores mais condizentes com aqueles amplamente aceitos na literatura. A Tabela 9 apresenta os resultados para diferentes quantidades de frações do resíduo. NC_7^+ denota o número de componentes que representam o resíduo, S_a é a fração em peso de asfalto solúvel no óleo e ΔS_a é o desvio relativo.

Tabela 9 – Influência do número de componentes da fração C_7^+ no cálculo da fração em peso de asfalto dissolvido no óleo utilizando a caracterização exponencial.

Óleo	Fração Molar de CO_2	Fração NC_7^+	$(S_a)_{calc}$	$(S_a)_{exp}$	ΔS_a (%)
O1	0,36	5	12,84	9,71	32,19
		10	7,28		25,07
		17	9,92		2,21
O2	0,786	5	0,12	4,89	97,46
		10	1,03		78,87
		17	4,90		0,14
O3	0,516	5	4,40	1,76	150,18
		10	2,09		18,65
		17	1,84		4,45
O4	0,535	5	9,81	3,97	147,05
		10	5,44		37,03
		17	4,27		7,56
O5	0,652	5	4,52	1,37	229,76
		10	2,83		107,09
		17	1,36		0,44
O6	0,450	5	7,95	5,381	47,18
		10	4,02		25,51
		17	5,28		0,34

É possível perceber que, para todos os óleos, os melhores resultados foram obtidos quando a caracterização foi realizada utilizando 17 frações, com a caracterização exponencial. Escolhendo-se 5 ou 10 frações, como pode ser visualizado na Tabela 9, as frações molares de cada componente são maiores, o que dificulta a identificação das frações asfálticas. Como a fração de asfalto obtida da análise SARA normalmente é bem pequena, fica realmente mais difícil a determinação da fração que representa o asfalto. Para todos os óleos, percebe-se que o erro é menor quando 17 frações são selecionados. Este número de componentes é o utilizado para o cálculo do fator de ajuste e, além de fornecer os melhores valores da fração em peso de asfalto solúvel, também propicia valores mais precisos do parâmetro de solubilidade e do volume molar do asfalto.

3.4 Conclusões parciais

Com relação às modificações do modelo proposto por Hirschberg *et al.* (1984), destaca-se a importância da caracterização. Como há a necessidade do uso das equações de estado, é preciso que se determinem as propriedades críticas a partir do procedimento de caracterização. Caracterizar a fração C7+ é o primeiro passo de todo o procedimento. Este é um passo de suma importância, uma vez que é possível determinar quais componentes representam os asfaltos. Por isso, um estudo comparativo entre diferentes tipos de caracterização foi realizado neste capítulo. Destaca-se ainda a importância da extensão da fração pesada para determinar o número de componentes que podem ser selecionados para representar o asfalto e o uso de diferentes ajustes, que contribui significativamente para maior precisão dos resultados. Esse método de ajuste permite que a curva se aproxime dos pontos experimentais, o que também é utilizado nos demais capítulos, mas com suas devidas peculiaridades. Demonstra-se assim a importância do ajuste proposto no item 3.3.2, em que é possível obter uma correlação entre a diferença do parâmetro de solubilidade ($\delta_a - \delta_L$) e a fração molar de CO₂, o que permite que se obtenham as curvas de precipitação bem ajustadas aos dados experimentais. Uma curva bem ajustada pode determinar de maneira bem precisa a quantidade de asfalto que se precipita quando uma determinada quantidade de CO₂ é injetada, bem como o *onset* de precipitação, que é discutido com mais detalhes no capítulo seguinte.

Em poços com injeção de CO₂, utilizando as modificações na equação de Hirschberg e todas as estratégias sugeridas, é possível aplicar o método com sucesso no cálculo da quantidade de asfalto precipitado devido à injeção de CO₂, com uma boa precisão. As

simulações realizadas mostram uma boa aplicabilidade dos modelos na quantificação dos asfaltenos que precipitam em óleo com características diversas (composição, pressão e temperatura de reservatório), além de ser possível fazer análises qualitativas relacionadas ao onset de precipitação (fração molar de CO_2 em que se inicia a precipitação dos asfaltenos). Vale lembrar que os modelos aqui aplicados necessitam de dados experimentais de asfalto precipitado para a sua validação. Futuramente, novos estudos podem ser realizados para que o método se torne preditivo e possa ser usado quando dados experimentais não estiverem disponíveis.

4 CÁLCULO DO INÍCIO DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS BASEADO NA MASSA ESPECÍFICA DA MISTURA DE ÓLEO E CO₂

Neste capítulo propõe-se um novo método para o cálculo do início (*onset*) da precipitação de asfaltenos, através do monitoramento da variação da massa específica da mistura de óleo e CO₂. A massa específica se apresenta como um importante parâmetro a ser estudado, tanto nos processos envolvendo a injeção de CO₂, quanto nos processos de depleção, ou até mesmo na injeção de outros gases. A variação da massa específica pode ser utilizada para indicar o *onset* de precipitação dos asfaltenos, ou seja, a partir do ponto em que o sistema passa da região de uma fase para a região de duas ou mais fases. Nesse ponto, a massa específica muda seu comportamento à medida que CO₂ é adicionado à mistura.

Vários estudos encontrados na literatura se dedicam ao cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos, mas os modelos utilizados requerem dados experimentais que exigem esforços significativos, equipe qualificada com profissionais de diversas áreas, além de altos investimentos o que pode ser uma forte restrição, já que a obtenção de dados experimentais não é algo trivial e geralmente implica em custos elevados (DA SILVA et al., 2014).

Durante a injeção de CO₂, antes do *onset* da precipitação, ocorre um aumento contínuo do volume da mistura de óleo e CO₂ (denominado de inchamento do óleo), já que o gás, por ser leve e com alta difusividade, se mistura com o óleo, formando um líquido que escoar com maior facilidade. Nessa etapa, há apenas uma fase líquida. O aumento do volume implica na redução da massa específica do óleo. Esse comportamento pode ser observado na Figura 13. Porém, o inchamento cessa no momento em que se inicia a precipitação dos asfaltenos, ou seja, quando ocorre a formação da segunda fase, pois, a partir desse ponto, a adição de CO₂ deixa de expandir (inchar) o óleo e passa a contribuir para o aumento da massa específica da fase líquida rica em óleo.

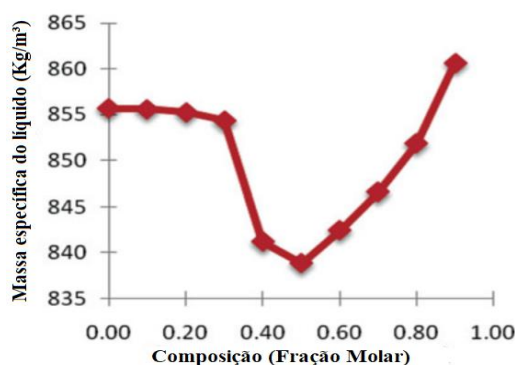


Figura 13 – Comportamento da massa específica do óleo em função da fração molar de CO₂.

(adaptado de TAHAMI et al., 2014)

4.1 Metodologia

Algumas informações são cruciais para aplicação do novo método aqui desenvolvido. Primeiro, é preciso selecionar óleos com dados disponíveis de composição até a fração C7+, temperatura do reservatório (T_{res}), pressão do sistema e pressão de bolha para diferentes frações molares de CO_2 . Esses dados são usados para o cálculo da pressão de bolha em diferentes concentrações de CO_2 e para o cálculo do *flash*, necessário para se obter o valor da massa específica da mistura de óleo e CO_2 . Em seguida, o novo método faz a descrição do diagrama de fases representado pela pressão de saturação em função da fração molar de CO_2 , conforme ilustra a Figura 14. Nesse diagrama, há apenas uma fase líquida na região acima da curva da pressão de saturação. Porém, à direita dessa curva, podem coexistir duas ou três fases em equilíbrio. O número de fases depende das condições de pressão e da fração molar de CO_2 (WINZINGER et al., 1991; CREEK et al., 1993). Sendo assim, é possível afirmar que não ocorre a precipitação de asfaltenos na região à esquerda da curva da pressão de saturação, ou seja, para valores de fração molar de CO_2 compreendidos entre os pontos A e B, em que o ponto B corresponde à interseção entre a curva da pressão de saturação e a da pressão de injeção de CO_2 ou da pressão mínima de miscibilidade (PMM), que é a menor pressão em que dois fluidos passam a ser miscíveis entre si a uma dada temperatura. A miscibilidade ocorre ao primeiro contato entre dois fluidos ou mediante múltiplos contatos. Após o ponto B, ocorre a precipitação dos asfaltenos, ou seja, o ponto B indica o *onset* de precipitação caso os asfaltenos solubilizados no óleo sejam instáveis.

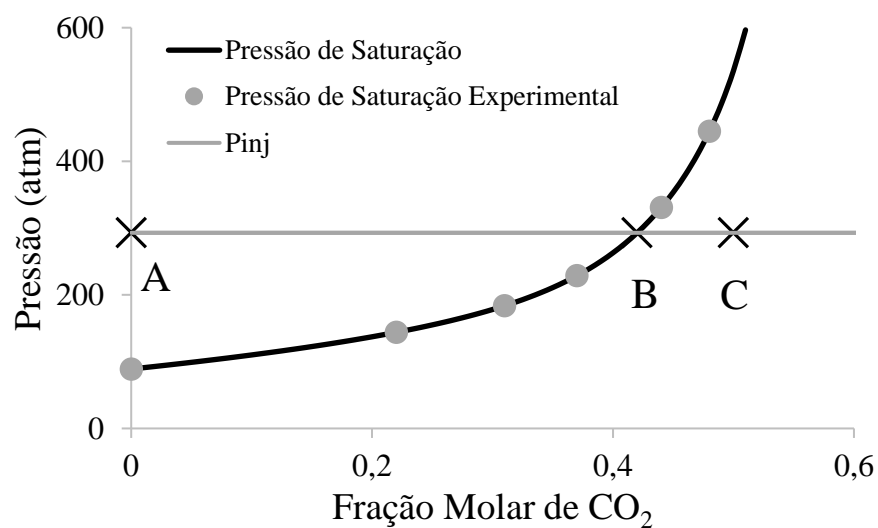


Figura 14 – Pressão de injeção do CO_2 e pressão de saturação do óleo em função da fração molar de CO_2 (adaptado de OLIVEIRA et al., 2015).

A formação de uma nova fase no ponto B, pode ser detectada através do monitoramento da massa específica da mistura de óleo e CO₂. Para a injeção de CO₂ entre os pontos A e B, há uma única fase em expansão e por isso ocorre a correspondente diminuição da massa específica à medida que o CO₂ incha o óleo. É importante salientar que em alguns casos o inchamento do óleo não implica na redução da massa específica. Porém, para os óleos estudados, o que se observa é um inchamento do óleo até o momento em que se inicia a precipitação dos asfaltenos. O ponto B é um ponto de inflexão para a massa específica da mistura de óleo e CO₂, a partir do qual se observa uma abrupta mudança de comportamento. A partir desse ponto, há o aumento da massa específica da mistura à medida que o CO₂ é adicionado, devido à vaporização das frações mais leves. Nesse momento há o aparecimento da fase asfáltica. Na pressão correspondente ao ponto B, a mistura de óleo e asfalteno possui um volume total menor (massa específica maior) do que seria o volume correspondente a somente o óleo em uma fase (PEDERSEN et al., 2015).

No método aqui proposto, é necessário utilizar uma equação de estado para o cálculo da massa específica e da pressão de saturação da mistura de óleo e CO₂. Foi escolhida a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972), expressa equações de (26) a (28), por ser bastante difundida e aceita na indústria de petróleo para o cálculo dessas propriedades.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (26)$$

onde P é a pressão, T é a temperatura, v é o volume molar, a e b são os parâmetros específicos para correção da não-idealidade devido às forças atrativas e ao tamanho das moléculas, e R é a constante universal dos gases. Vale lembrar que não houve correção de Peneloux. Os parâmetros a e b podem ser definidos de acordo com as seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (27)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i \quad (28)$$

onde x_i é a fração molar do componente i e k_{ij} é o parâmetro de interação binária entre os componentes i e j .

Para o cálculo da pressão de saturação (pressão de bolha) da mistura multicomponente constituída de óleo e CO₂, primeiro é preciso ajustar o parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre o metano e a fração mais pesada do óleo. Em seguida, calcula-se o *flash* na temperatura do reservatório e pressão do sistema.

4.1.1 Estimação do parâmetro de interação binária (k_{ij})

É essencial estimar o parâmetro de interação binária (k_{ij}), a partir de dados experimentais da pressão de saturação da mistura de óleo e CO₂ utilizando a equação de estado SRK. O k_{ij} permite a utilização mais eficiente do parâmetro a , calculado pela regra de mistura, para computar as interações intermoleculares de cada par de componentes i e j . O k_{ij} pode ser considerado igual a zero para componentes com valores de polaridade próximos. Sabe-se que os hidrocarbonetos são basicamente compostos apolares, por isso é razoável que o k_{ij} entre esses componentes seja considerado zero. No entanto, no petróleo é comum a presença de não hidrocarbonetos, como, por exemplo, N₂, H₂S e CO₂, o que requer valores de k_{ij} diferentes de zero. Valores negativos de k_{ij} indicam que a atração entre dois componentes é maior do que seria caso esse valor fosse zero. Os valores apropriados de k_{ij} para as demais frações, tanto para a equação de estado SRK quanto PR, podem ser encontrados com mais detalhes em Pedersen (2015).

Devido à alta sensibilidade do cálculo da pressão de saturação para diferentes injeções de CO₂ ao valor do k_{ij} entre metano e a fração C7+, este parâmetro foi reestimado apenas para esses componentes, enquanto para os demais componentes foram usados os mesmos valores de k_{ij} propostos por Pedersen et al. (2015).

Em suma, as etapas principais do método aqui proposto são:

- a) Primeiramente, estima-se o parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre o metano e a fração C7+ (resíduo), a fim de se ajustar a equação de estado SRK aos dados experimentais da pressão de saturação em função da fração molar de CO₂. Para os demais componentes, os valores de k_{ij} são obtidos de Pedersen et al. (2015);
- b) Em seguida, são feitos sucessivos testes de estabilidade, à medida que o CO₂ é injetado, na pressão do sistema e temperatura do reservatório, para se observar quantas fases são formadas e se obtém uma correlação do k_{ij} em função da fração molar de CO₂.

- c) Calcula-se a quantidade de asfalto solúvel no óleo, que diminui a partir do ponto em que a precipitação se inicia. Considera-se a pressão do sistema como a pressão utilizada para obter os dados experimentais da quantidade de asfalto precipitado em função da fração molar de CO₂ injetado. Pode ser a pressão de injeção do CO₂ ou a pressão em que os experimentos foram realizados.

Com o auxílio do simulador SPECS (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*, Universidade Técnica da Dinamarca - DTU), é possível realizar os cálculos seguindo-se essas etapas do método aqui proposto.

4.1.2 Teste de estabilidade

Para o teste de estabilidade, utiliza-se o modelo de Hirschberg e, de maneira similar ao realizado no capítulo anterior, é preciso que se faça um ajuste na diferença do parâmetro de solubilidade da fase líquida e da fase asfáltica. Primeiramente, utilizam-se para o ajuste frações molares de CO₂ onde não há precipitação de asfaltenos. Dessa maneira, sabe-se que a fração em peso de asfalto solúvel é a máxima, o que permite o ajuste em $(\delta_L - \delta_a)$ para essas pequenas frações. Ou seja, calcula-se o valor de asfalto solúvel no óleo (dado pela análise SARA) ajustando-se $(\delta_L - \delta_a)$. Logo após, obtém-se uma correlação entre $(\delta_L - \delta_a)$ e fração molar de CO₂. Com o auxílio dessa correlação, é possível a determinação de $(\delta_L - \delta_a)$ para diferentes frações de CO₂ e conseqüentemente o cálculo de δ_L (18 no capítulo 3) e δ_a . Com esses parâmetros devidamente calculados, calcula-se a fração em peso de asfalto solúvel no óleo através do modelo de Hirschberg. Observa-se que a precipitação tem início a partir do momento em que o valor calculado de Sa passa a diminuir. Isso significa que o valor calculado da fração em peso de asfalto solúvel no óleo (Sa) passa a ter um valor inferior à fração em peso total de asfalto, indicando a formação da fase asfáltica. A Figura 15 apresenta um fluxograma simplificado do procedimento utilizado para o teste de estabilidade.

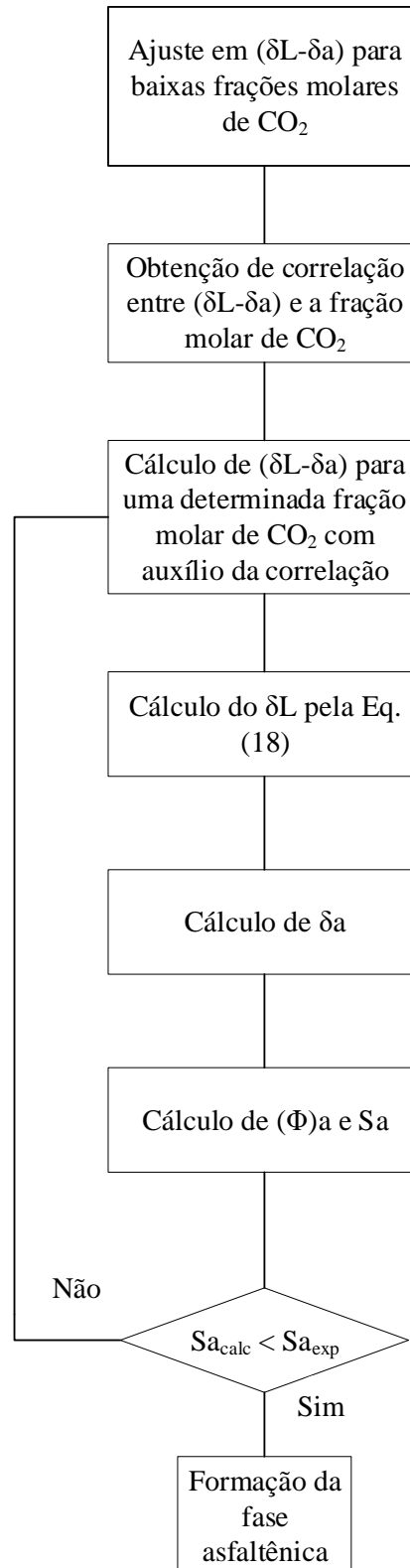


Figura 15 – Fluxograma simplificado para o teste de estabilidade utilizando o método proposto.

4.2 Resultados e Discussões

A Figura 16 mostra um diagrama de fases do tipo pressão *versus* fração molar de CO₂ para um sistema óleo/CO₂. Esse diagrama pode ser analisado comparativamente com a curva de massa específica *versus* fração molar de CO₂, revelando que, a partir do ponto em que o sistema sai da região de uma fase (L₁) para o de duas (VL₁) ou três (VL₁L₂) fases, tem início a precipitação de asfaltenos, pois a formação de uma fase vapor (contendo frações leves) contribui para a instabilidade dos asfaltenos em solução e leva à precipitação. Essa transição de fases corresponde ao ponto de inflexão da curva de massa específica *versus* fração molar de CO₂.

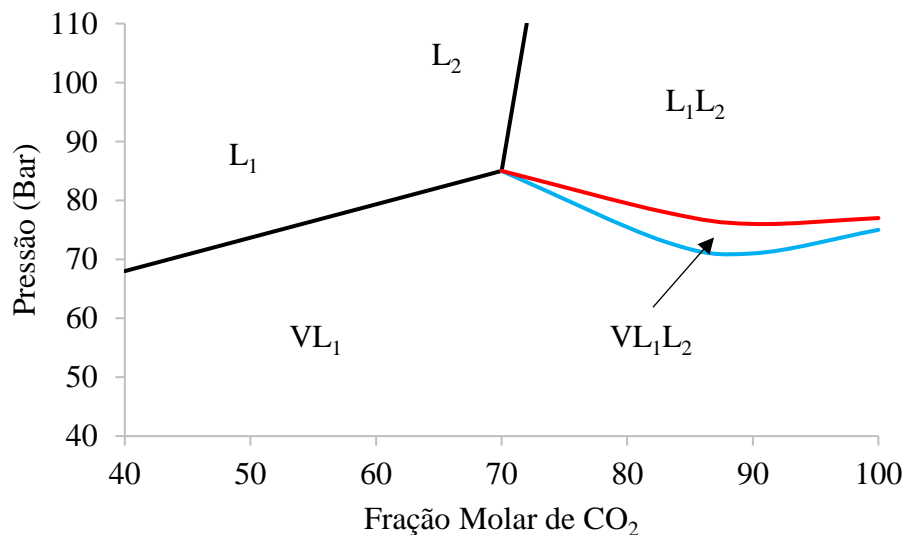


Figura 16 – Diagrama de fases para o sistema óleo/CO₂.

No presente estudo, sete óleos foram selecionados da literatura e as suas características principais estão na Tabela 10, incluindo a pressão do sistema (P) e a temperatura do reservatório (T_{res}). Para o óleo O2, a pressão de 25 MPa corresponde à pressão do reservatório.

Com o intuito de se avaliar o efeito do parâmetro de interação binária na determinação do *onset* de precipitação de asfaltenos, duas abordagens foram realizadas e podem ser visualizadas na Figura 17. O objetivo desta figura é mostrar que a fração molar de CO₂ no ponto de inflexão da curva de massa específica, calculada utilizando o k_{ij} variável, coincide com a fração molar de CO₂ onde ocorre a interseção da pressão do sistema com a pressão de saturação. Além disso, a Figura 17 mostra que não é possível a determinação do *onset* de precipitação através do uso errôneo do k_{ij} (k_{ij} fixo).

Na primeira, usa-se o k_{ij} para as diferentes frações molares de CO₂ (aqui denominado de k_{ij} variável). Na segunda abordagem, o valor do k_{ij} foi ajustado apenas para o óleo, ou seja, sem a adição de CO₂ (nesse caso denominado de k_{ij} padrão). A seguir apresenta-se a descrição detalhada do procedimento de ajuste do k_{ij} .

Tabela 10 - Propriedades e composição de óleo cru.

Óleo	O1	O2	O3	O4	O6	O7	O8	O9
Componente	Composição (% mol)							
N ₂	0,13	0,69	0,96	0,96	0,96	0,57	0,11	1,20
CO ₂	2,07	1,17	0,16	0,58	0,03	2,46	2,30	0,20
H ₂ S	0,02	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,65	0,00
C1	17,06	26,11	24,06	4,49	3,87	36,37	53,13	30,90
C2	8,05	1,39	0,76	2,99	2,51	3,47	6,58	3,50
C3	6,88	0,62	3,26	4,75	4,63	4,05	3,9	2,87
i-C4	1,33	0,24	0,64	0,61	1,24	0,59	0,66	0,33
n-C4	4,43	0,17	2,70	1,92	3,88	1,34	1,59	1,41
i-C5	2,38	0,07	0,52	1,27	2,30	0,74	0,73	0,40
n-C5	2,79	0,03	1,06	2,19	2,82	0,83	1,06	1,02
C6	3,35	1,31	0,70	0,00	0,00	1,62	2,94	1,69
C7+	51,51	68,20	65,18	79,94	77,66	47,96	26,35	56,48
Tres (K)	369,00	343,15	339,00	332,15	338,15	373,15	416,00	339,00
P (MPa)	27,57	25,00	20,00	8,00	11,10	27,60	48,26	20,00
P ^{sat} (MPa)	7,51	9,00	7,42	2,89	2,20	2,07	32,41	10,28
MW C7+ (g/mol)	339,04	400,00	415,26	277,87	259,00	335,19	220,06	371,66
ρC7+ (g/cm ³)	0,947	0,946	0,916	0,906	0,902	0,940	0,827	0,899
Asfalteno (wt%)	11,00*	6,67**	1,82**	4,90*	5,40*	*	**	1,68**

O1: (Nakhli et al., 2011); O2: (Yang et al., 1999); O3: (Hu et al., 2004); O4: (Srivastava et al., 1997); O6: (Novosad et al., 1990); O7: (Cho et al., 2018); O8: (Ashoori et al., 2014); O9: (Hu et al., 2004)

*Sem informações do solvente utilizado na titulação

**Titulação com *n*-C5

A Figura 17 apresenta os resultados para o óleo O6-A, onde o eixo vertical à esquerda representa a massa específica (curvas em azul e vermelho pontilhadas) e o eixo vertical à direita representa a pressão (curvas em preto e preto pontilhadas). Essa mesma figura mostra os resultados da massa específica em função da fração molar de CO₂ quando se usa o k_{ij} variável e o k_{ij} fixo comparado com a pressão de saturação e a pressão do sistema. O ponto de inflexão na curva de massa específica com k_{ij} variável corresponde ao *onset* de precipitação onde os componentes leves se evaporam passando para a fase vapor.

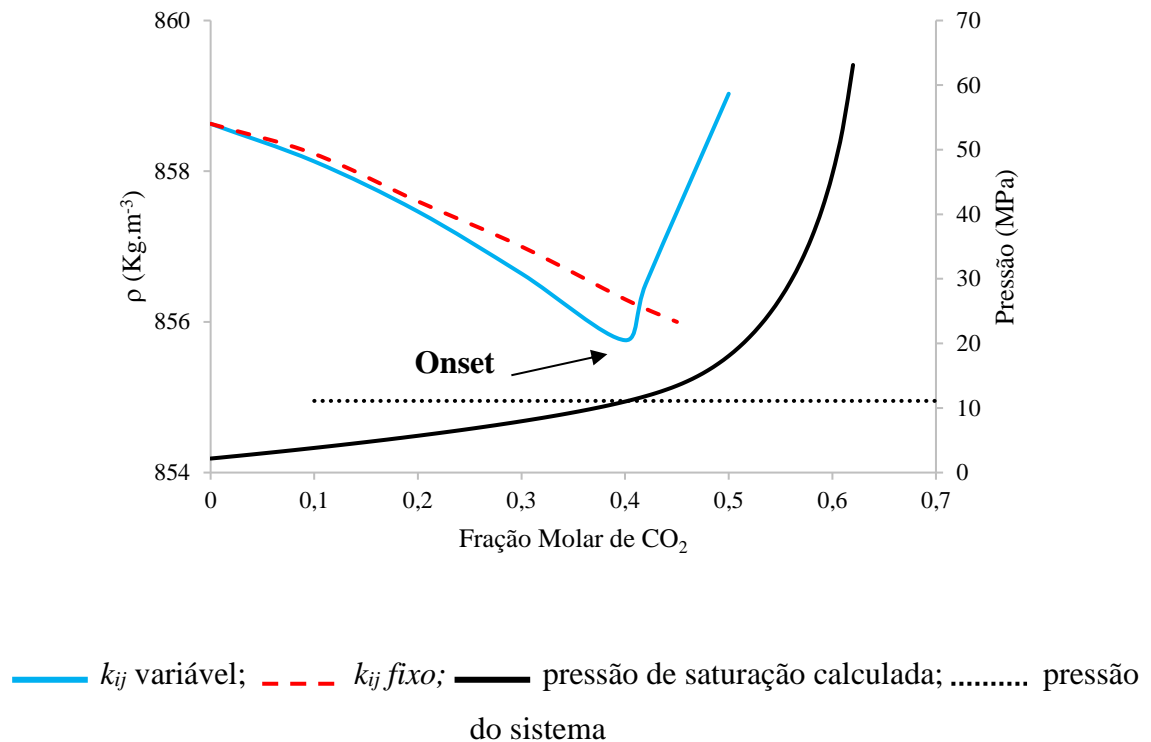


Figura 17 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O6-A, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

Para os óleos O6 e O8, há duas pressões disponíveis, conforme mostra a Tabela 10, e em ambas as condições há dados experimentais do onset de precipitação dos asfaltenos. Por esse motivo, o óleo O6 foi dividido em O6-A e O6-B e o óleo O8 em O8-A e O8-B. Chama a atenção o fato de que o *onset* de precipitação do asfalteno para as duas condições do óleo O6 ser o mesmo (44,7% de injeção do CO₂), provavelmente por serem pressões relativamente próximas uma da outra. Os dados experimentais são mostrados na Tabela 12.

Os dados experimentais necessários para a utilização do método aqui proposto são: composição do óleo, pressão do sistema, temperatura do reservatório e pressões de saturação para várias frações molares de CO₂. Para a maioria dos óleos disponíveis na literatura, há uma escassez de dados experimentais, o que restringe o emprego desse método. Isso pode ser contornado através do uso de um método alternativo para os óleos que não dispõem de dados experimentais de pressão de saturação.

Vale ressaltar que apenas os óleos O3 e O4 fornecem uma ampla faixa de pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ e, por esse motivo, não necessitam de um tratamento diferenciado como mencionado. Para estes óleos, os vários dados de pressão de saturação, fornecidas por Hu *et al.* (2004) e Srivastava *et al.* (1997), foram usados para ajuste de um valor de k_{ij} para cada fração molar de CO₂ e estabeleceu-se uma relação entre o k_{ij} em função

da fração molar de CO₂, o que possibilitou o cálculo da massa específica para uma ampla faixa de injeção.

Para os demais óleos, não há dados experimentais de pressão de saturação disponíveis em função da fração molar de CO₂. Com a ausência desses dados não é possível dar sequência à metodologia proposta. Por isso, o seguinte procedimento alternativo foi adotado:

- a) Ajuste do k_{ij} entre o metano e a fração C7+ através da função objetivo (minimização dos desvios entre a pressão de saturação calculada e experimental, sem injeção CO₂);
- b) Cálculo da pressão de saturação em função da fração molar de CO₂, utilizando apenas o parâmetro de interação binária obtido no item (a);
- c) Novo ajuste do k_{ij} para duas frações molares de CO₂ (0,25 e 0,50), para a mesma função objetivo do item (a);
- d) Utilizando-se os valores de k_{ij} , estimados para as três frações molares de CO₂ (0,0, 0,25 e 0,50), obtém-se uma correlação do k_{ij} em função da fração molar de CO₂;
- e) A fração molar de CO₂ em que a curva de massa específica apresenta um ponto de inflexão é onde se forma a fase gasosa e também corresponde ao *onset* de precipitação dos asfaltenos;
- f) Um teste de estabilidade, através do cálculo da quantidade de asfalto solúvel, é usado para comprovar o aparecimento da nova fase asfáltica.

A Tabela 11 apresenta as correlações obtidas para todos os óleos estudados. É importante ressaltar que, para os óleos O3 e O4, o procedimento alternativo não foi necessário, pois há dados experimentais de pressão de saturação. O comportamento especial dos óleos O1, O7 e O8 é discutido no tópico 4.3 e por isso não há nenhuma correlação desses óleos na Tabela 11. Os óleos O7 e O8 não fornecem o valor experimental do *onset* de precipitação do asfalto. Não há qualquer informação sobre o *onset* ao longo do texto e o gráfico da quantidade de asfalto precipitado *versus* fração molar de CO₂ não é preciso. Provavelmente é um valor em torno de 0,00 e 0,01 de injeção de CO₂. Portanto, devido ao *onset* de precipitação ocorrer para uma fração molar de CO₂ muito pequena, o valor de k_{ij} permanece inalterado. Isso explica a ausência de uma correlação entre o k_{ij} em função da fração molar de CO₂ na Tabela 11.

Tabela 11 – Relação entre k_{ij} e fração molar de CO₂.

Óleo	Correlação de k_{ij}
O1	-
O2	$1,4 X_{CO_2}^2 - 0,25 X_{CO_2} - 0,145$
O3	$1,0069X_{CO_2}^2 - 0,2566X_{CO_2} - 0,1595$
O4	$1,9584 X_{CO_2}^2 - 1,4912 X_{CO_2} - 0,2356$
O6-A	$2,08 X_{CO_2}^2 + 0,48 X_{CO_2} - 0,27$
O6-B	$2,08 X_{CO_2}^2 + 0,48 X_{CO_2} - 0,27$
O7	-
O8-A	-
O8-B	-

Para se avaliar a necessidade da utilização de diferentes valores de k_{ij} , duas abordagens foram testadas:

- Uso do k_{ij} calculado para a fração molar de CO₂ igual a zero (k_{ij} fixo);
- Uso do k_{ij} calculado através do procedimento descrito (k_{ij} variável).

O comportamento das curvas de massa específica em função da fração molar de CO₂, construídas para ambas as abordagens, é mostrado nas Figura 17 a Figura 22 (k_{ij} variável e k_{ij} fixo).

A Figura 17 mostra o resultado do cálculo da massa específica e da pressão de saturação, da mistura de óleo e CO₂, em função da fração molar de CO₂, para o óleo O6-A usando o k_{ij} variável e o k_{ij} fixo. A curva de massa específica calculada usando o k_{ij} variável apresenta um comportamento decrescente com o aumento da fração molar do CO₂ até um ponto de mínimo e em seguida a massa específica começa a aumentar, o que significa que esse ponto de inflexão (em torno de 40% molar de CO₂) coincide com o *onset* de precipitação de asfalto. A Figura 17 também mostra que esse valor da fração molar de CO₂ é muito próximo do valor (devido a um erro de truncamento) em que a pressão do sistema intercepta a curva de pressão de saturação da mistura de óleo e CO₂. Até o ponto de inflexão, há apenas uma única fase presente e qualquer injeção de CO₂ é responsável pelo inchamento do óleo, ou seja, ocorre o aumento do volume do óleo e, conseqüentemente, a sua massa específica decresce. Após o ponto de inflexão, o sistema se encontra na região de duas ou três fases, ou seja, ocorre o aparecimento de uma nova fase líquida, mais pesada, comprovado pelo teste de estabilidade através do cálculo da fração de asfalto solúvel no óleo. Qualquer injeção de

CO₂ a partir do ponto de inflexão não é mais suficiente para aumentar o volume do óleo, e por isso a massa específica tende a aumentar em função da fração molar de CO₂, por conta da vaporização das frações mais leves. Vale ressaltar que toda essa análise só foi possível utilizando o k_{ij} variável.

Para o valor de k_{ij} fixo, os resultados não são conclusivos, ou seja, a equação de estado SRK não foi capaz de calcular o *onset* de precipitação de asfalteno, pois a curva de massa específica decresce continuamente com o aumento da fração molar de CO₂, sem que apareça um ponto de inflexão. O uso do k_{ij} fixo faz com que os valores de pressão de saturação para diferentes frações molares de CO₂ não sejam corretamente calculados.

Comparando-se a Figura 17 com a Figura 18, ambas apresentam um comportamento semelhante das curvas de massa específica, calculadas tanto com k_{ij} fixo quanto com k_{ij} variável, do início da injeção de CO₂ até o ponto de inflexão, a partir do qual a diferença entre as curvas aumenta drasticamente, consequência da incapacidade da equação SRK prever o *onset* de precipitação do asfalteno usando o k_{ij} fixo.

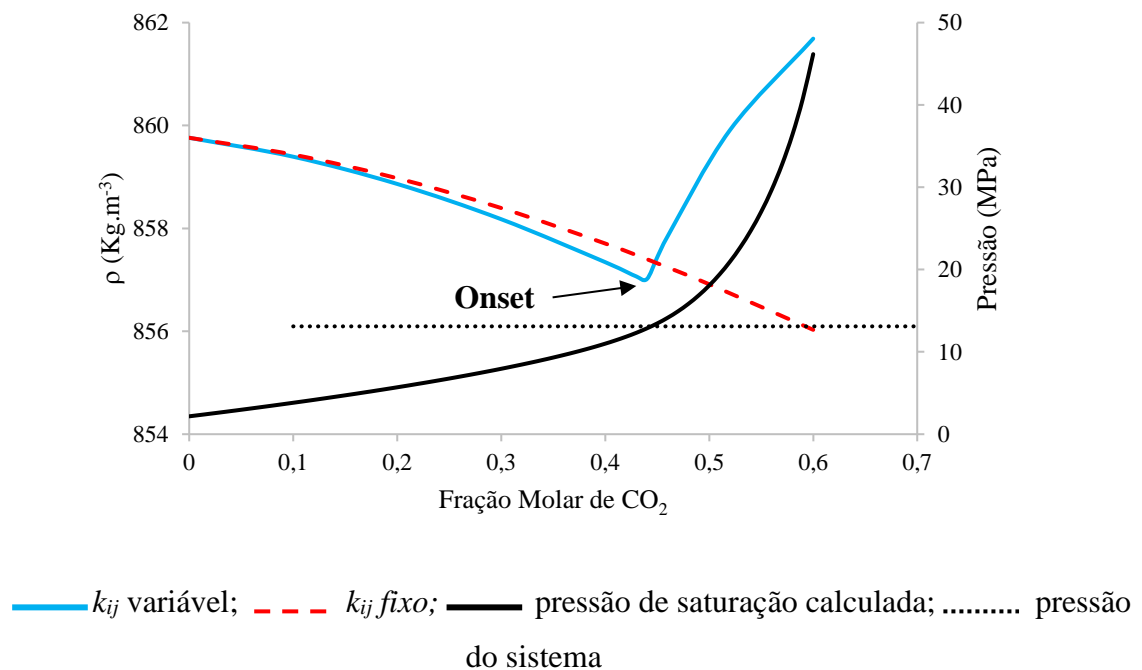


Figura 18 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O6-B, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

A Figura 19 e a Figura 20 mostram os resultados para os óleos O2 e O3, respectivamente. O comportamento é similar aos óleos anteriores, principalmente em relação ao k_{ij} variável. Embora esses óleos possuam características diversas, ou seja, diferentes composições, pressão e temperatura do reservatório, a determinação do *onset* de precipitação

dos asfaltenos foi determinada com coerência física. Os desvios entre o *onset* de precipitação experimental e calculado para os óleos O2 e O3 foram de 5,49% e 2,08%, respectivamente. Os valores da fração molar de CO₂ prevêm o *onset* de precipitação de asfaltenos (interseção entre os valores calculados da pressão do sistema e a pressão de saturação) em 43 e 47 %, respectivamente, enquanto os valores da fração molar de CO₂ no *onset* experimental são 45,5 e 48,0%, respectivamente. Nesse intervalo de fração molar de CO₂, o sistema atinge o equilíbrio líquido-vapor, sendo responsável pela precipitação.

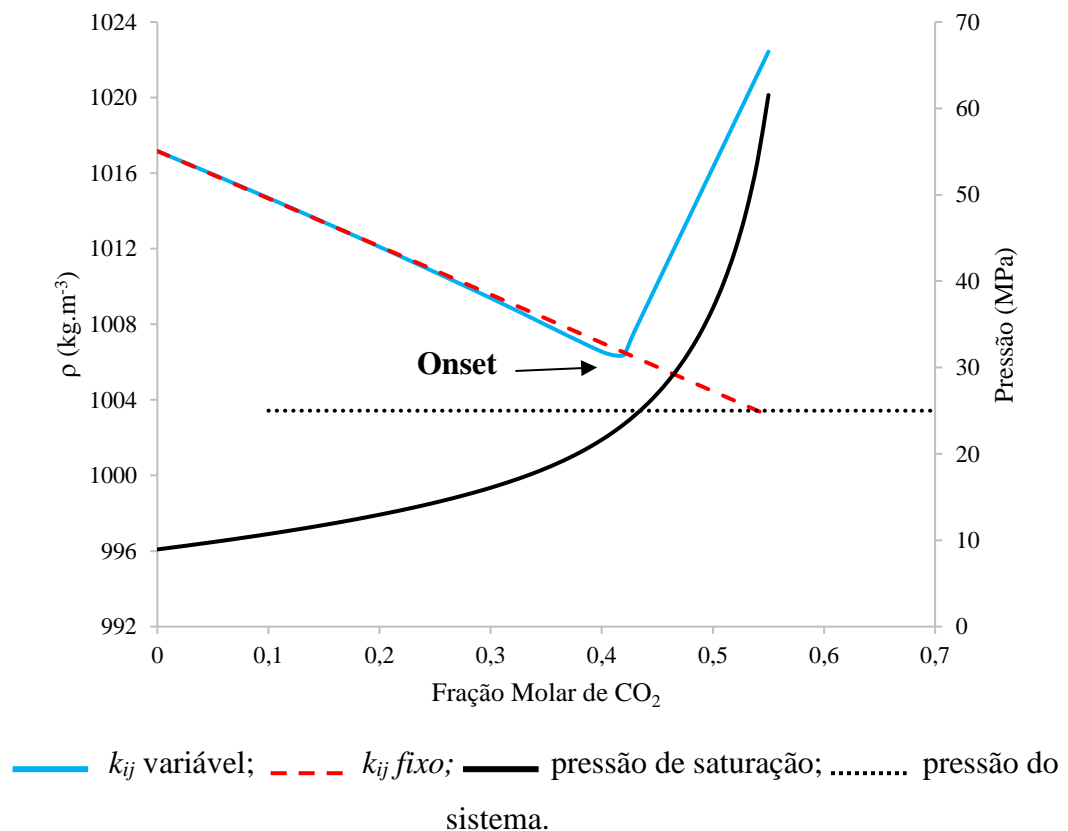
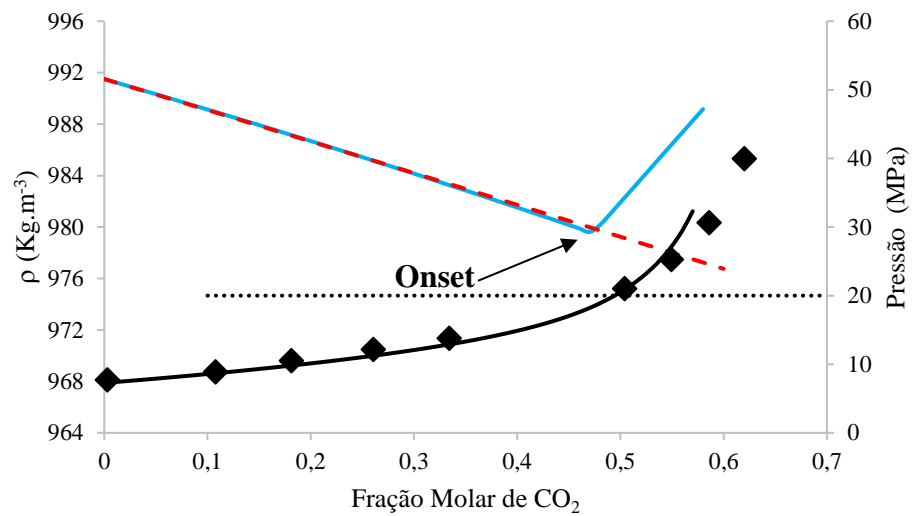


Figura 19 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O2, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

A disponibilidade de dados experimentais da pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O3 permitiu a obtenção de uma correlação quadrática para o k_{ij} em função da fração molar CO₂ (Tabela 11).



— k_{ij} variável; - - - k_{ij} fixo; — pressão de saturação; pressão do sistema; ◆ pressão de saturação experimental.

Figura 20 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO_2 para o óleo O3, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

A Figura 22 ilustra os resultados obtidos para o óleo O4, que também dispõe de dados experimentais de pressão de saturação em função da fração molar de CO_2 . A curva de massa específica, calculada pela equação SRK usando o k_{ij} variável, apresentou o comportamento esperado, com o ponto de inflexão correspondendo aproximadamente ao mesmo valor de fração molar de CO_2 em que ocorre a interseção da pressão do sistema com a curva de pressão de saturação. O valor calculado da fração molar de CO_2 prevê o *onset* de precipitação de asfaltenos em 40 %, enquanto o valor da fração molar de CO_2 no *onset* experimental é 43 %. O desvio entre o *onset* experimental e o calculado foi de 6,98% para este óleo. É importante chamar a atenção para esse óleo. De acordo com Srivastava et al. (1995), o *onset* de precipitação dos asfaltenos (43 % de CO_2) é obtido quando se trabalha com a pressão de 8 MPa e temperatura de 332,15 K. Essa pressão de trabalho é na verdade a pressão de saturação do óleo. Para essas condições de pressão e temperatura, o óleo passa da região de estabilidade para a região de instabilidade quando se injeta 43 % de CO_2 . Em outras palavras, o óleo está passando de uma região de fase líquida para outra região onde há equilíbrio asfalteno-líquido-vapor. Ainda segundo o Srivastava et al. (1995), há uma segunda avaliação considerando a pressão de 16 MPa e temperatura de 332,15 K. Nessas condições, o *onset* de precipitação ocorre para 46 % de injeção de CO_2 . O mesmo teste foi realizado para essas condições de pressão, porém os resultados não foram conclusivos, como pode ser visto pela Figura 21.

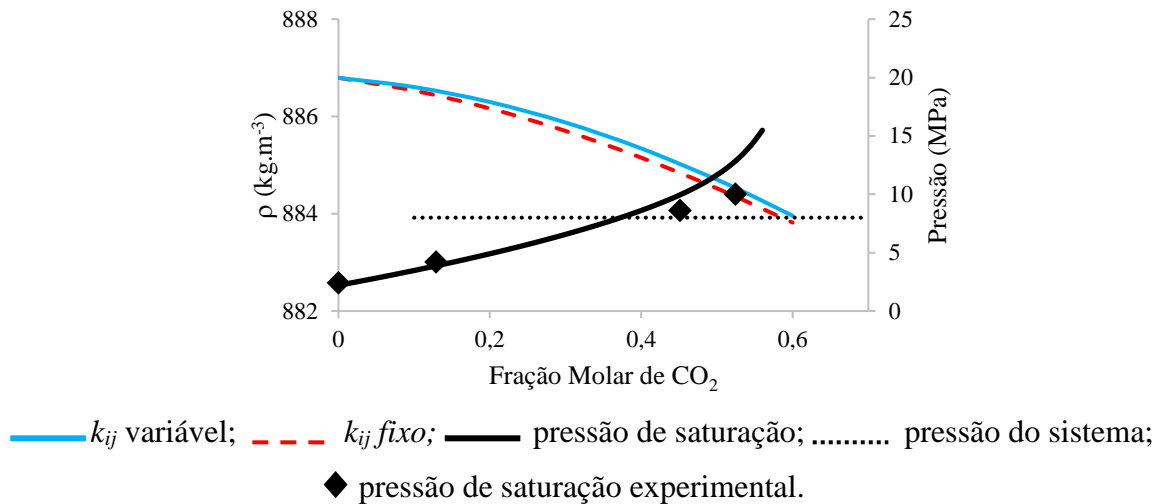


Figura 21 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O4, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux à 16 Mpa e 332,15 K.

No caso da Figura 21 a massa específica do óleo está sempre decrescendo quando se utiliza o k_{ij} variável, com um comportamento similar ao observado para o k_{ij} fixo. Não foi percebida nenhuma mudança abrupta na massa específica (ponto de inflexão) e conseqüentemente não foi possível a determinação do *onset* de precipitação nessas condições de pressão e temperatura. A razão para este comportamento pode estar associada à alta pressão utilizada e alta quantidade de componentes não voláteis. Como a quantidade de componentes voláteis é bem pequena, logo a passagem dos componentes leves para a fase vapor não é capaz de causar essa mudança abrupta na massa específica e por isso ela sempre decresce.

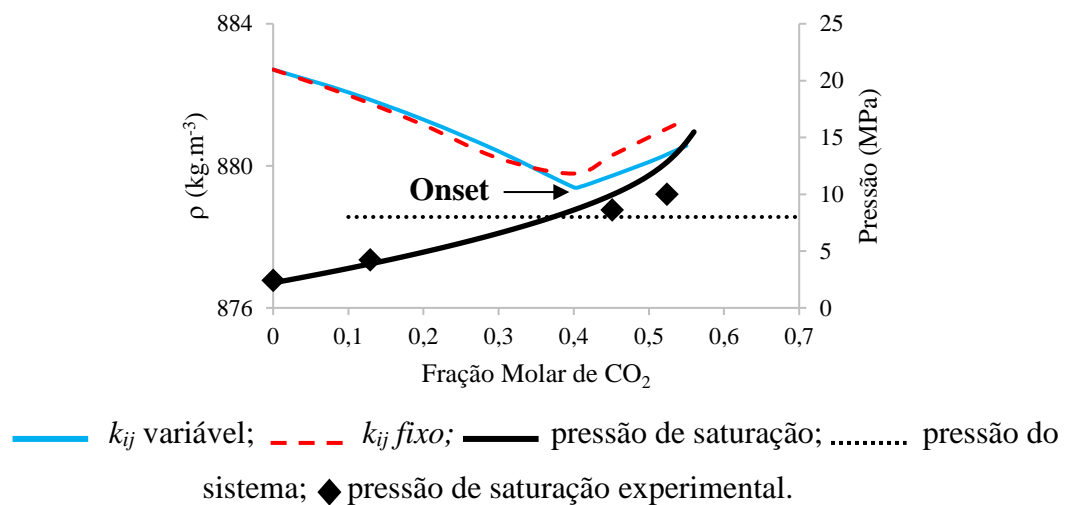


Figura 22 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O4, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

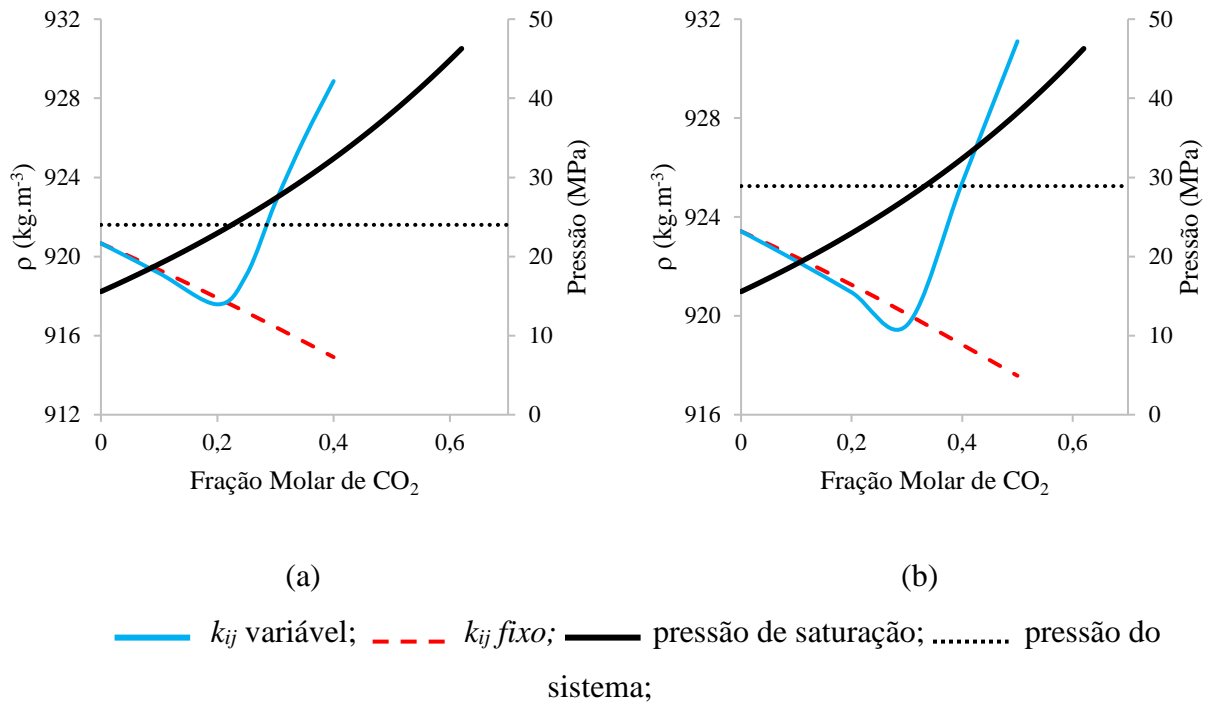


Figura 23 – Massa específica do óleo e pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂ para o óleo O9, calculadas pela equação SRK sem a correção de Peneloux: (a) P = 24,00 MPa e (b) P = 28,9 MPa.

A Figura 23 apresenta um teste foi feito para o óleo O9 em duas diferentes condições de pressão (24,00 MPa e 28,9 MPa). Esse óleo foi estudado pelo Hu et al. (2004) assim como o óleo O3. Diferentemente do óleo O3, não há dados experimentais do *onset* de precipitação para esse óleo. Porém, as avaliações realizadas mostram que a curva simulada de massa específica possui ponto de inflexão em uma fração molar de CO₂ bem próxima da interseção da pressão do sistema com a pressão de saturação. Essa fração molar de CO₂ diverge de uma pressão para outra. Na pressão de 24 MPa, tanto o ponto de inflexão quanto a interseção da pressão do sistema com a pressão de saturação ocorrem em torno de 25% de injeção. Já para a pressão de 28,9 MPa, o ponto de inflexão está em torno de 29% de injeção de CO₂.

A Tabela 12 sintetiza os resultados do cálculo do *onset* de precipitação dos asfaltenos usando a equação SRK com o k_{ij} variável, para todos os óleos testados, incluindo os respectivos desvios absolutos entre os valores calculados e experimentais da fração molar de CO₂. Observa-se que os desvios obtidos são relativamente baixos, quase todos inferiores a 10%, com a média desses desvios de apenas 5,3 %.

Tabela 12 – Comparação entre o valor experimental do *onset* de precipitação de asfalteno e o valor calculado através da determinação do ponto de inflexão da curva de massa específica, expresso em termos da fração molar de CO₂.

Óleo	Calc. <i>Onset</i>	Exp. <i>Onset</i>	<i>Desvio</i> (%)
O1	0,21	0,22	4,54
O2	0,43	0,455	5,49
O3	0,47	0,48	2,08
O4	0,40	0,43	6,98
O6-A	0,40	0,447	10,51
O6-B	0,44	0,447	1,57
O7	0,00	0,00	0,00
O8-A	0,01	0,01	0,00
O8-B	0,00	0,00	0,00

Vale ressaltar que, para todos os óleos testados (vide Tabela 12), o valor experimental do *onset* de precipitação é inferior a 50% de injeção do CO₂. Isso indica a necessidade de uma quantidade significativa de CO₂ para desencadear a precipitação dos asfaltenos. Nesses casos, é recomendável operar a injeção de CO₂ no reservatório até um limite de segurança inferior a este valor, para evitar a precipitação de asfaltenos. Entretanto, para outros óleos, esse *onset* pode ser muito inferior a 50% molar de CO₂, como, por exemplo, para os óleos O1, O7 e O8 (vide Tabela 12), o que requer mais cuidado no planejamento e operação da injeção de CO₂. O comportamento especial dos óleos O1, O7 e O8 é discutido na seção 4.3.

O valor do *onset* de precipitação de asfaltenos também pode ser calculado a partir da interseção da pressão do sistema com a curva de pressão de saturação em função da fração molar de CO₂, que não é exatamente igual ao valor dado pelo ponto de inflexão da curva de massa específica. Essa pequena diferença ocorre por um erro de truncamento no cálculo da pressão de saturação em função da fração molar de CO₂. Entretanto, como o parâmetro k_{ij} da equação SRK foi ajustado usando-se dados experimentais de pressão de saturação em função da fração molar de CO₂, é mais plausível considerar a predição do *onset* pela equação SRK através da interseção da pressão do sistema com a curva de pressão de saturação.

Tabela 13 – Comparação entre o valor experimental do *onset* de precipitação de asfalto e o valor calculado através da interseção entre a pressão do sistema e a curva de pressão de saturação, expresso em termos da fração molar de CO₂.

Óleo	Calc. <i>Onset</i>	Exp. <i>Onset</i>	Desvio(%)
O2	0,44	0,455	3,30
O3	0,49	0,48	2,08
O4	0,38	0,43	11,62
O6-A	0,41	0,447	8,28
O6-B	0,44	0,447	1,57

4.2.1 Teste de estabilidade

No intuito de se confirmar a precipitação dos asfaltenos, realiza-se um teste de estabilidade com auxílio do modelo proposto por Hirschberg para cálculo da quantidade de asfalto precipitado.

Tabela 14 – Fração molar de CO₂ em que ocorre a precipitação do asfalto através do teste de estabilidade.

Óleo	Calc <i>Onset</i>	Exp <i>Onset</i>	Desvio(%)
O2	0,42	0,455	7,69
O3	0,43	0,48	10,42
O4	0,41	0,43	4,65
O6	0,46	0,48	4,17

A Tabela 14 mostra os valores de *onset* calculados através do teste de estabilidade, apresentando valores bem próximos dos experimentais. Adicionalmente, as correlações obtidas entre a diferença do parâmetro de solubilidade e a fração molar de CO₂ é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a Fração Molar de CO₂.

Óleo	$(\delta_a - \delta_L) / \text{MPa}^{0,5}$
O2	$0,8919 X_{\text{CO}_2} + 3,8382$
O3	$0,3259 X_{\text{CO}_2} + 4,4090$
O4	$0,9132 X_{\text{CO}_2} + 4,3403$
O6	$0,9122 X_{\text{CO}_2} + 4,3725$

Os resultados obtidos mostram uma boa concordância com os valores experimentais, uma vez que os desvios obtidos estão abaixo de 10%, com exceção do óleo O3 que está ligeiramente acima.

4.3 Determinação da AOP através da análise da massa específica da mistura óleo e CO₂

No *onset* de precipitação dos asfaltenos, espera-se que o sistema esteja na transição de uma fase líquida para outra com duas ou mais fases, como foi mostrado pela Figura 14. De acordo com Hu *et al.* (2004) e a Figura 14, no *onset* de precipitação dos asfaltenos, espera-se que a pressão de saturação seja igual à pressão do sistema. Assim, é possível ajustar o k_{ij} para a fração molar de CO₂ onde ocorre a transição de fases (já que a pressão do sistema é igual à pressão de saturação). Como a pressão de saturação do óleo (sem injeção de CO₂) está disponível para todos os óleos, também é possível determinar k_{ij} nessa pressão. Em outras palavras, o k_{ij} entre o metano e a fração C7+ é determinado através de um ajuste com a pressão de saturação para as frações molares de 0% de CO₂ e a fração molar de CO₂ em que se inicia a precipitação dos asfaltenos. Portanto, existem dois pontos de injeção de CO₂ disponíveis que possibilitam a obtenção do k_{ij} e esses dois pontos são usados para obter uma correlação entre a fração molar de CO₂ e k_{ij} .

A eficácia deste método é demonstrada quando um segundo ponto é usado para se obter uma correlação linear entre a fração molar de CO₂ e k_{ij} . O segundo ponto deve corresponder à fração molar de CO₂ em que se tem início a precipitação dos asfaltenos. Exatamente nesta fração molar, a curva de massa específica calculada com o k_{ij} da correlação linear apresenta um ponto de inflexão, ou ponto de mínimo (Figura 24). A seta vermelha indica a fração correspondente ao *onset* de precipitação.

As relações lineares entre o parâmetro de interação binária (k_{ij}) e a fração molar de CO₂, obtidas para os óleos O1, O2, O6-A e O6-B, são mostrados na Tabela 16. Não há nenhuma correlação para os óleos O3 e O4 na Tabela 16, porque os dados experimentais de pressão de saturação em função da fração molar de CO₂ estão disponíveis para estes óleos. Quanto aos óleos O7 e O8, não foi necessário utilizar a pressão do sistema como segundo ponto para determinar a correlação linear de k_{ij} , pois para estes óleos basta uma injeção muito pequena de CO₂ (praticamente injeção zero) para ocorrer a precipitação de asfaltenos.

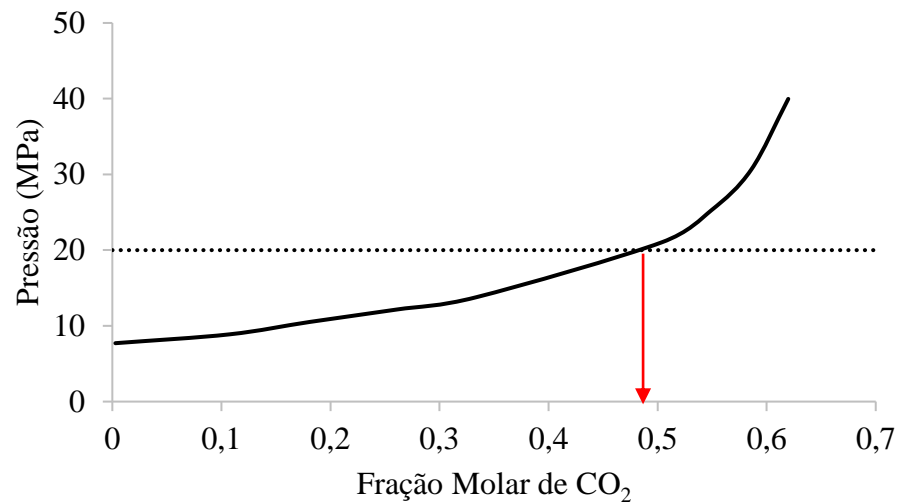


Figura 24 – Pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂. As linhas indicam:
 — pressão de saturação; pressão do sistema.

Tabela 16 – Relação entre k_{ij} e fração molar de CO₂.

Óleo	Correlação do k_{ij}
O1	$1,881X_{CO_2} - 0,197$
O2	$0,28X_{CO_2} - 0,147$
O6-A	$0,92X_{CO_2} - 0,255$
O6-B	$1,30X_{CO_2} - 0,255$
O7	0
O8-A	0
O8-B	0

Nas Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28 são mostrados os gráficos de massa específica *versus* fração molar de CO₂, obtidos pelo cálculo da estabilidade de fases, usando as respectivas correlações de k_{ij} expressas na Tabela 16. No ponto de inflexão, a fração molar de CO₂ corresponde ao *onset* de precipitação dos asfaltenos, como pode ser visto na Tabela 17. Nessas figuras, observa-se a necessidade de se determinar o valor correto de k_{ij} para

diferentes frações molares de injeção de CO_2 , além da pressão de saturação sem injeção de CO_2 . A linha tracejada mostra o erro que seria cometido na determinação do *onset* se o k_{ij} fixo fosse usado. A massa específica passa a aumentar após o *onset*, pois as frações mais leves se vaporizaram, restando na solução as frações mais pesadas e por isso o comportamento da massa específica se inverte.

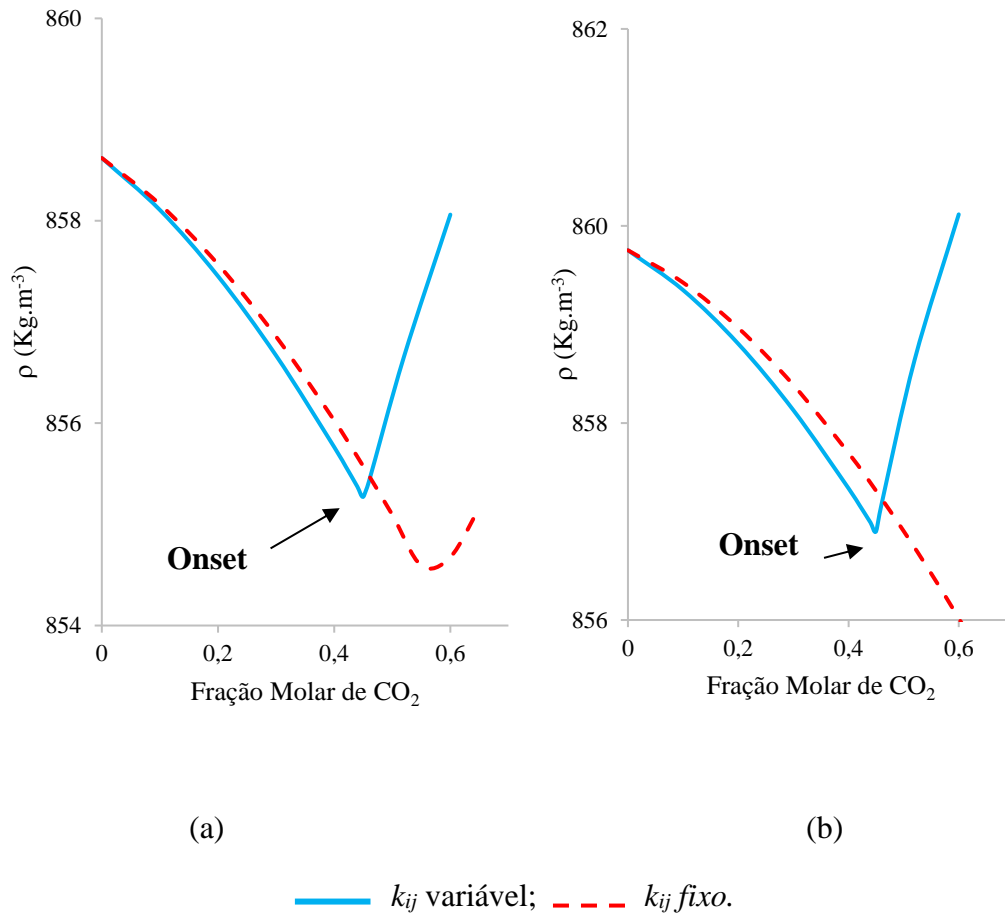


Figura 25 – Massa específica do óleo *versus* fração molar de CO_2 para: (a) Óleo O6-A e (b) óleo O6-B pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

O óleo O1 possui um valor de *onset* bem diferente dos demais (apenas 21%). Isso porque os dados experimentais estão disponíveis para as frações de 36, 55 e 60% de CO_2 . Ao se extrapolar a curva de asfalto precipitado nessas frações de CO_2 , observa-se que a precipitação tem início em torno de 21% de CO_2 .

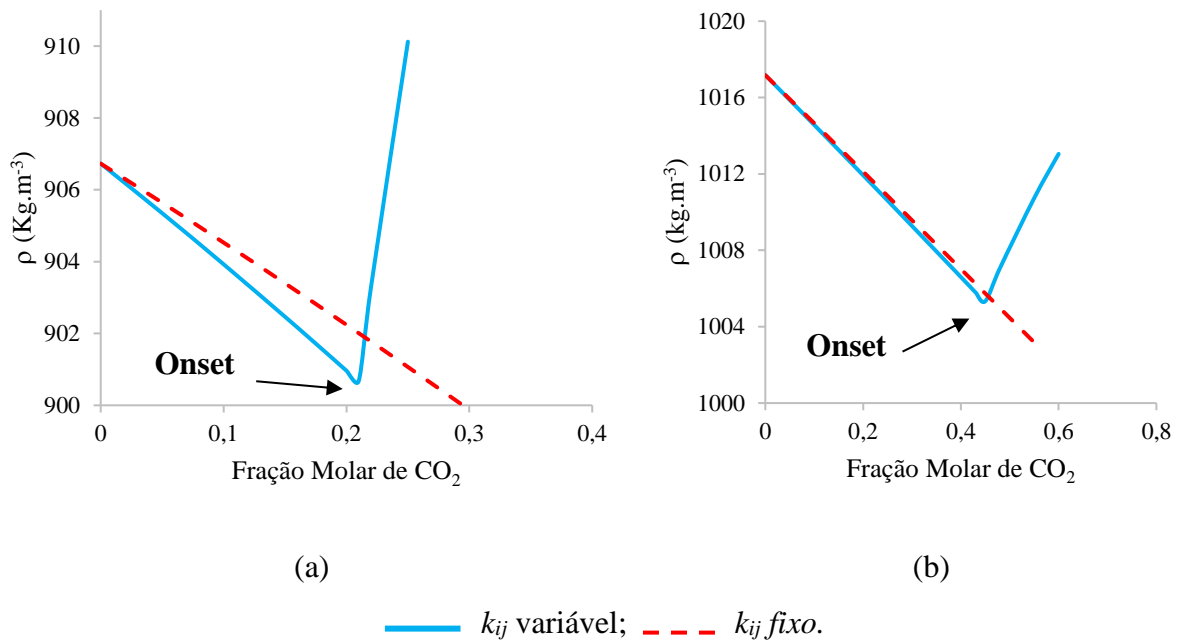


Figura 26 – Massa específica do óleo *versus* fração molar de CO₂ para: (a) Óleo O1 e (b) óleo O2 pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

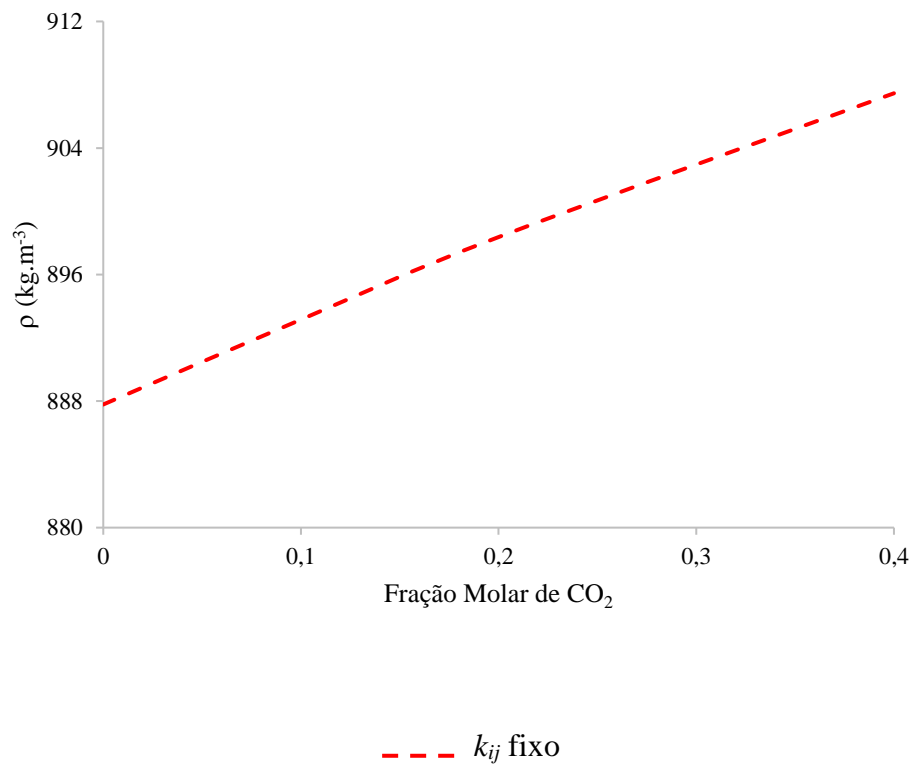


Figura 27 – Massa específica do óleo *versus* fração molar de CO₂ para: óleo O7 pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

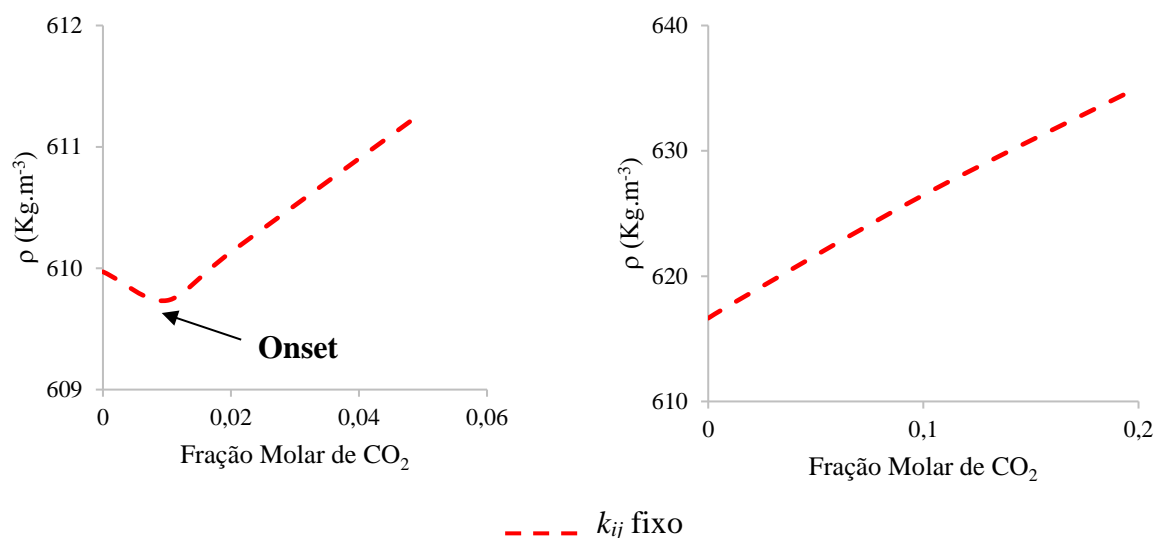


Figura 28 – Massa específica do óleo *versus* fração molar de CO₂ para: (a) óleo O8-A e (b) O8-B pela equação SRK sem a correção de Peneloux.

O trabalho de Ashoori *et al.* (2014) apresenta outros resultados para a precipitação dos asfaltenos em diferentes condições de pressão. Para o óleo O8-A, a pressão é de 48,26 MPa e de 27,58 MPa para o óleo O8-B. Isto explica por que o óleo O8 está dividido em O8-A e O8-B. A pressão de 27,58 MPa foi escolhida para uma segunda análise e observa-se que, nesta condição, a precipitação dos asfaltenos ocorre antes mesmo de qualquer injeção de CO₂. Em outras palavras, o sistema já está em uma região com mais de uma fase e o que é esperado nesta região é o aumento da massa específica à medida que o CO₂ é injetado. É exatamente o que pode ser visto na Figura 28 (b), em que o sistema se encontra a uma pressão abaixo da pressão de saturação. Como a pressão do sistema é menor que a pressão de saturação, todo o CO₂ injetado vai para a fase gasosa, arrastando os leves dissolvidos no óleo e provocando o aumento da massa específica da fase óleo. Não há dados experimentais de pressão de saturação como função da injeção de CO₂. Como o *onset* de precipitação é exatamente no início da injeção, nenhum cálculo adicional de k_{ij} foi necessário, e dessa forma o valor zero foi considerado para todas as frações molares de CO₂. Como a massa específica só aumenta, não há ponto de inflexão, o que permite concluir que o onset de precipitação dos asfaltenos está exatamente no início da injeção de CO₂. O óleo O8-A apresentou um decréscimo da massa específica para uma quantidade bem pequena de CO₂ injetado (0,01), o que mostra que o sistema praticamente está bem próximo da região de instabilidade e uma quantidade bem pequena do gás já é suficiente para dar início à precipitação.

A Tabela 17 mostra uma comparação entre o *onset* experimental e calculado. O *onset* calculado corresponde ao ponto de inflexão (como mostrado nas Figura 25, Figura 26, Figura 27 e Figura 28) e os dados experimentais do *onset* de precipitação dos asfaltenos foram usados para gerar a curva de pressão de saturação *versus* fração molar de CO₂.

Tabela 17 – Comparação entre o valor experimental do *onset* de precipitação de asfaleno e o valor calculado através da determinação do ponto de inflexão da curva de massa específica, expresso em termos da fração molar de CO₂.

Oil	Calc. <i>Onset</i>	Exp. <i>Onset</i>
O1	0,21	0,22
O2	0,45	0,46
O6-A	0,45	0,45
O6-B	0,45	0,45
O7	0,00	0,00
O8-A	0,01	0,01
O8-B	0,00	0,00

Um procedimento análogo ao do óleo O8-B foi realizado para o óleo O7 e o resultado pode ser visto na Figura 27. Este óleo também apresenta *onset* de precipitação no início da injeção de CO₂ e, como esperado, o comportamento de massa específica só aumenta à medida que o CO₂ é injetado. Assim, não há ponto de inflexão. A razão desta segunda avaliação para os óleos O7 e O8 é que, mesmo em uma região instável, ainda é possível tirar conclusões importantes sobre o *onset* de precipitação. Nota-se que, para os óleos O7 e O8-B, mesmo na ausência de um ponto de inflexão (provavelmente por uma diferença entre a massa específica do CO₂ e do óleo que faz com que todo gás injetado aumente a massa específica do óleo), é possível afirmar que o *onset* é logo no início da injeção do CO₂ e, portanto, os resultados calculados correspondem aos dados experimentais. Como só há aumento da massa específica, logo o sistema já apresenta a fase asfáltica.

4.4 Conclusões parciais

Neste capítulo, um método é proposto para detectar a precipitação do asfaleno via massa específica da mistura óleo e CO₂. Este método é mais simples que outros na literatura cujos resultados são bastante satisfatórios. O início da precipitação corresponde ao ponto de

inflexão da curva de massa específica em função da fração molar de CO₂. Para uma boa precisão na determinação deste ponto, é necessário determinar o parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre C1 e C7+ da equação de estado SRK utilizando dados experimentais de pressão de saturação. Na maioria dos casos, o mesmo comportamento foi observado para todos os óleos testados quando se utiliza o k_{ij} variável.

Para alguns óleos nos quais dados experimentais de pressão de saturação estão disponíveis apenas para o óleo original (sem adição de CO₂) e não há dados sobre pressão de saturação em função da injeção de CO₂, um procedimento alternativo foi adotado usando a pressão de saturação e a pressão do sistema (pressão de injeção do CO₂ ou pressão do reservatório) para a determinação de k_{ij} . Isto permitiu a obtenção de uma correlação entre k_{ij} e fração molar de CO₂.

5 CÁLCULO DA PRESSÃO DO ONSET DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS POR DEPLEÇÃO PELO MÉTODO DE HIRSCHBERG

Nesse capítulo apresenta-se o cálculo da pressão do *onset* de precipitação de asfaltenos (AOP – *Asphaltene Onset Pressure*) em função da redução da pressão do reservatório (depleção) a uma determinada temperatura, utilizando-se o modelo proposto por Hirschberg *et al.* (1984). Calculando-se a AOP para várias temperaturas, pode-se construir o envelope de fases, além da determinação da AOP para diferentes frações molares de CO₂.

O envelope de precipitação de asfalto (APE - *Asphaltene Precipitation Envelope*) é um diagrama de fases do tipo pressão *versus* temperatura (vide Figura 29), essencial para a compreensão das transições entre as fases que podem ocorrer em um óleo nas condições do reservatório ou com a sua variação ao longo dos dutos e equipamentos que transportam o óleo até a superfície. No APE, acima ou abaixo dos limites superior e inferior de pressão e temperatura, não há precipitação de asfaltenos. A construção do APE usando dados experimentais do óleo vivo geralmente exige altos investimentos, além da grande dificuldade operacional para se obterem amostras de fundo (CHALANGARAN *et al.*, 2014), sobretudo em águas profundas. Por isso, a validação de modelos capazes de descrever com precisão esses envelopes é uma boa alternativa.

O APE permite identificar as fronteiras de estabilidade dos asfaltenos, onde há duas regiões distintas: uma acima da curva de bolha (limite superior) e outra abaixo (limite inferior). Segundo o Jamaluddin *et al.* (2001), os óleos geralmente apresentam o fenômeno da precipitação de asfaltenos durante a depleção primária. Quando há um decréscimo na pressão do reservatório, o óleo incha, devido à expansão das frações de hidrocarbonetos leves, e sua densidade diminui, deixando de ser capaz de manter as moléculas de asfaltenos solubilizadas. Na condição em que os asfaltenos começam a precipitar (AOP superior) tem-se o limite superior do APE e uma nova fase se forma. A partir desse ponto, à medida que ocorrem reduções adicionais de pressão, aumenta a quantidade de asfalto precipitado devido à crescente expansão dos hidrocarbonetos leves, cujo valor máximo é alcançado na pressão de bolha (BAHRAMI *et al.*, 2015). Reduzindo-se a pressão do reservatório abaixo da pressão de bolha, os hidrocarbonetos leves começam a se vaporizar, formando a fase vapor. Sem esses hidrocarbonetos leves, o óleo contrai, ou seja, sua densidade volta a crescer, e se inicia a ressolubilização dos asfaltenos precipitados. A formação da fase gasosa aumenta a densidade do óleo. Logo, é importante frisar que a precipitação de asfaltenos devido à depleção ocorre

entre a AOP e a pressão de bolha do óleo. Abaixo da pressão de bolha, os asfaltenos começam a ressolubilizar e isso aumenta à medida que se reduz a pressão até a AOP inferior, onde os asfaltenos chegam a ser completamente ressolubilizados pelo óleo. De acordo com Vargas e Tavakkoli (2018), os asfaltenos aparecem pela primeira vez como uma fase separada na AOP. Nas condições de reservatório (vide Figura 29), o óleo se encontra em uma região líquida a alta pressão e temperatura. A pressão e a temperatura passam a diminuir à medida que o óleo sobe em direção à superfície. Com a redução da pressão, o óleo começa a inchar por causa da expansão das frações leves de hidrocarbonetos. Os asfaltenos são insolúveis nos hidrocarbonetos leves, fazendo com que o óleo não seja um bom solvente para o asfalto quando se expande. Dessa maneira, os asfaltenos deixam a fase óleo e começam a precipitar, formando uma fase separada. Na curva de saturação, os hidrocarbonetos leves passam a evaporar, deixando a fase líquida (VARGAS e TAVAKKOLI, 2018).

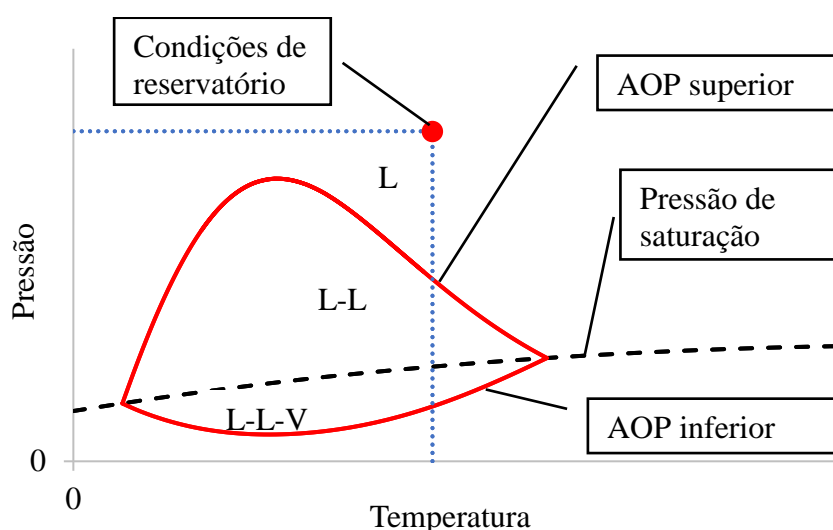


Figura 29 – Envelope de fases (adaptado de BAHRAMI et al., 2015)

É possível observar também na Figura 29 que há duas regiões bem distintas: uma formada por duas fases (líquido e líquido) e outra com três fases (líquido, líquido e vapor). Acima da AOP superior, há somente a fase líquida e nestas condições não há precipitação dos asfaltenos.

A Figura 29 mostra ainda que o efeito da temperatura na AOP superior é relevante. Em pressões mais altas, a não-idealidade do fluido é mais intensa que em baixas pressões e a não-idealidade está relacionada com a interação entre as moléculas. Em altas pressões as moléculas do óleo possuem baixa mobilidade e um aumento na temperatura muda

significativamente a mobilidade dessas moléculas. Já para baixas pressões, a mobilidade é muito maior e, portanto, uma alteração da temperatura não seria tão significativa. Isso explica por que em altas pressões e temperaturas a mudança do AOP superior é maior que o AOP inferior (BAHRAMI et al., 2015). Em outras palavras, para um mesmo intervalo de variação de temperatura, há uma mudança maior na AOP superior quando comparada à AOP inferior.

A precipitação de asfaltenos começa a partir do momento em que o potencial químico do asfalteno puro passa a ser menor que o potencial químico do asfalteno na solução. Assim, pode-se fazer uma análise de desigualdade a partir da equação proposta por Hirschberg *et al.* (1984):

$$\frac{\mu_i - (\mu_i)_{ref}}{RT} = \ln(\phi_i) + 1 - \frac{V_i}{V_m} + \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (29)$$

onde ϕ é a fração volumétrica, V é o volume molar, δ é o parâmetro de solubilidade, μ é o potencial químico e os subscritos i , m e ref se referem ao componente i , mistura e estado de referência do líquido puro, respectivamente.

A fração volumétrica é dada pela Equação (30):

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{V_m} \quad (30)$$

O volume molar é obtido pela Equação (31):

$$V_m = \sum_{i=1}^n x_i V_i \quad (31)$$

O parâmetro de solubilidade é calculado da seguinte maneira:

$$\delta_m = \sum_{i=1}^n \phi_i \delta_i \quad (32)$$

onde δ_i é o parâmetro de solubilidade do componente i , calculado pelas equações (18) a (22) do capítulo 3.

Considerando que o asfalteno como um componente puro, a seguinte condição deve ser satisfeita na AOP:

$$\frac{\mu_A - (\mu_A)_{ref}}{RT} > 0 \quad (33)$$

A precipitação tem início na condição em que o potencial químico do asfalto puro se torna menor que o potencial químico do asfalto em solução. É possível analisar a estabilidade dos asfaltos através da mudança da pressão e usando-se a inequação (33) da seguinte maneira:

$$F = \ln(\phi_i) + 1 - \frac{V_i}{V_m} + \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (34)$$

onde V_i e V_m são calculados com a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Se $F < 0$, não há precipitação. Se $F > 0$, o asfalto é instável e há precipitação. À medida que a pressão diminui à temperatura constante, F aumenta, tornando-se positivo abaixo da AOP superior (YANG et al., 1999).

5.1 Metodologia

O método de Hirschberg *et al.* (1984) faz uso da teoria de Flory-Huggins modificada para prever a precipitação dos asfaltos considerando que a fase precipitada é asfalto puro, o que leva à igualdade do potencial químico entre a fase rica em asfalto e fase rica em óleo (sem asfalto). Na teoria de Flory-Huggins (Flory, 1942), originalmente desenvolvida para modelar o comportamento de fases de soluções poliméricas, o potencial químico é calculado de acordo com a Equação (29). Por raciocínio análogo, Hirschberg *et al.* (1984) propuseram usar essa mesma equação para calcular a fração volumétrica do asfalto dissolvido no óleo. Porém, o objetivo é calcular a pressão em que se inicia a precipitação de asfaltos e a quantidade de asfalto que precipita próxima dessa pressão. Tanto abaixo quanto acima da AOP, há uma diferença entre o potencial químico do asfalto e do solvente, obtendo-se um termo F que pode ser visualizada pela Equação (34). Caso F seja negativo, há uma zona de estabilidade, ou seja, o sistema encontra-se acima da AOP superior. À medida que há uma redução na pressão, o valor de F aumenta até ficar positivo. Quando F é igual a zero, a desigualdade inverte o sinal, passando de valores negativos para valores positivos, ou seja, é possível usar essa condição para calcular o *onset* de precipitação de asfaltos. Para valores de F positivos, pode-se afirmar que a pressão do reservatório é inferior à AOP superior, ou

seja, o sistema encontra-se na região delimitada pela curva de bolha e o limite superior do envelope de fases, que é uma zona de instabilidade, com a presença de asfaltenos precipitados. Em suma, a análise dessa desigualdade permite a avaliação da precipitação de asfaltenos para diferentes condições de pressão e temperatura.

Para uso desse método, destaca-se inicialmente a necessidade de se fazer um ajuste devido à alta sensibilidade do parâmetro de solubilidade no cálculo da AOP. É preciso utilizar dois pontos experimentais de AOP para se fazer o ajuste e melhorar a precisão dos resultados. Com um ponto experimental escolhido, ajusta-se o parâmetro de solubilidade da fase líquida para que a AOP calculada seja a mais próxima possível. O mesmo procedimento é feito para o segundo ponto experimental e assim é possível obter uma relação linear da diferença entre os parâmetros de solubilidade da fase líquida e da fase asfáltica em função da temperatura. A partir da correlação obtida, pode-se construir a curva da AOP *versus* temperatura.

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Determinação da AOP utilizando a caracterização exponencial

Seis óleos da literatura foram utilizados para o estudo do *onset* de precipitação por depleção utilizando o modelo proposto por Hirschberg *et al.* (1984). As informações mais relevantes dos óleos se encontram na Tabela 18.

Conforme já dito, o ajuste nos parâmetros de solubilidade do modelo de Hirschberg é feito baseado nos dados experimentais de AOP. Escolhe-se o valor experimental de AOP na temperatura mais baixa e a diferença ($\delta_a - \delta_L$) é ajustada para a determinação da raiz (método da bissecção) com uma tolerância de 0,0001 MPa. O mesmo procedimento é feito para a AOP na maior temperatura. Em seguida, obtém-se uma relação linear entre ($\delta_a - \delta_L$) e a temperatura, que permite o cálculo da AOP para outras temperaturas. Com dois valores de ($\delta_a - \delta_L$) para duas temperaturas diferentes, obtém-se uma reta entre esses dois pontos através de uma regressão linear simples.

Tabela 18 - Propriedades e composição das amostras de óleo bruto.

Óleo	O10	O11	O12	O13	O14	O15
Componente	Composição (% mol)					
N ₂	0,09	0,09	0,47	0,48	0,80	0,39
CO ₂	1,02	1,02	1,59	0,92	0,05	1,74
H ₂ S	0,05	0,05	1,44	0,00	0,00	0,00
C ₁	42,41	42,41	32,22	43,43	51,02	20,55
C ₂	10,78	10,78	12,42	11,02	8,09	7,31
C ₃	6,92	6,92	10,29	6,55	6,02	5,34
i-C ₄	1,55	1,55	2,03	0,79	1,14	1,00
n-C ₄	2,92	2,92	4,87	3,70	2,83	3,65
i-C ₅	1,47	1,47	2,22	1,28	1,58	3,10
n-C ₅	1,82	1,82	2,71	2,25	1,63	4,75
C ₆	2,86	2,86	4,12	2,70	2,67	5,48
C ₇ ⁺	28,11	28,11	25,62	26,88	24,17	53,31
T _{res} (K)	-	-	410,00	389,15	355,15	-
P _{res} (MPa)	-	-	42,70	62,05	89,63	369,25
P ^{sat} (MPa)	-	-	20,27	22,68	29,38	9,87
MW C ₇ ⁺ (g/mol)	209,50	209,50	284,36	228,07	368,87	311,79
ρC ₇ ⁺ (g/cm ³)	0,852	0,852	0,805	0,865	0,875	0,953
Asfalteno (wt%)	0,50	0,40	3,25	1,30	4,60	12,80

O10 e O11: (LI et al., 2010); O12: (BUENROSTROGONZALEZ et al., 2004); O13 e O14: (JAMALUDDIN et al., 2001); O15: (BAHRAMI et al., 2014)

O cálculo do envelope de precipitação de asfaltenos foi feito utilizando a equação de estado SRK no ambiente do simulador SPECS (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*, Universidade Técnica da Dinamarca - DTU).

Tabela 19 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura.

Óleo	$(\delta_a - \delta_L)/\text{MPa}^{0,5}$
O10	0,0226T + 13,2640
O11	0,0052T + 10,9889
O12	0,0116T + 11,1610
O13	11,6470
O14	20,8740

Para o óleo O14, há apenas um ponto experimental da AOP, o que inviabilizou a obtenção de uma relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura. Nesse caso, o único ponto experimental foi utilizado para o ajuste e os valores dos parâmetros mantidos constantes para toda a faixa de temperatura. Os valores ajustados para $(\delta_a - \delta_L)$ em função da temperatura são apresentados na Tabela 19 e também foram traçados na Figura 30. Para o óleo O13, observa-se que $(\delta_a - \delta_L)$ não se altera para as temperaturas utilizadas no ajuste e por isso esse valor é mantido constante para diferentes temperaturas.

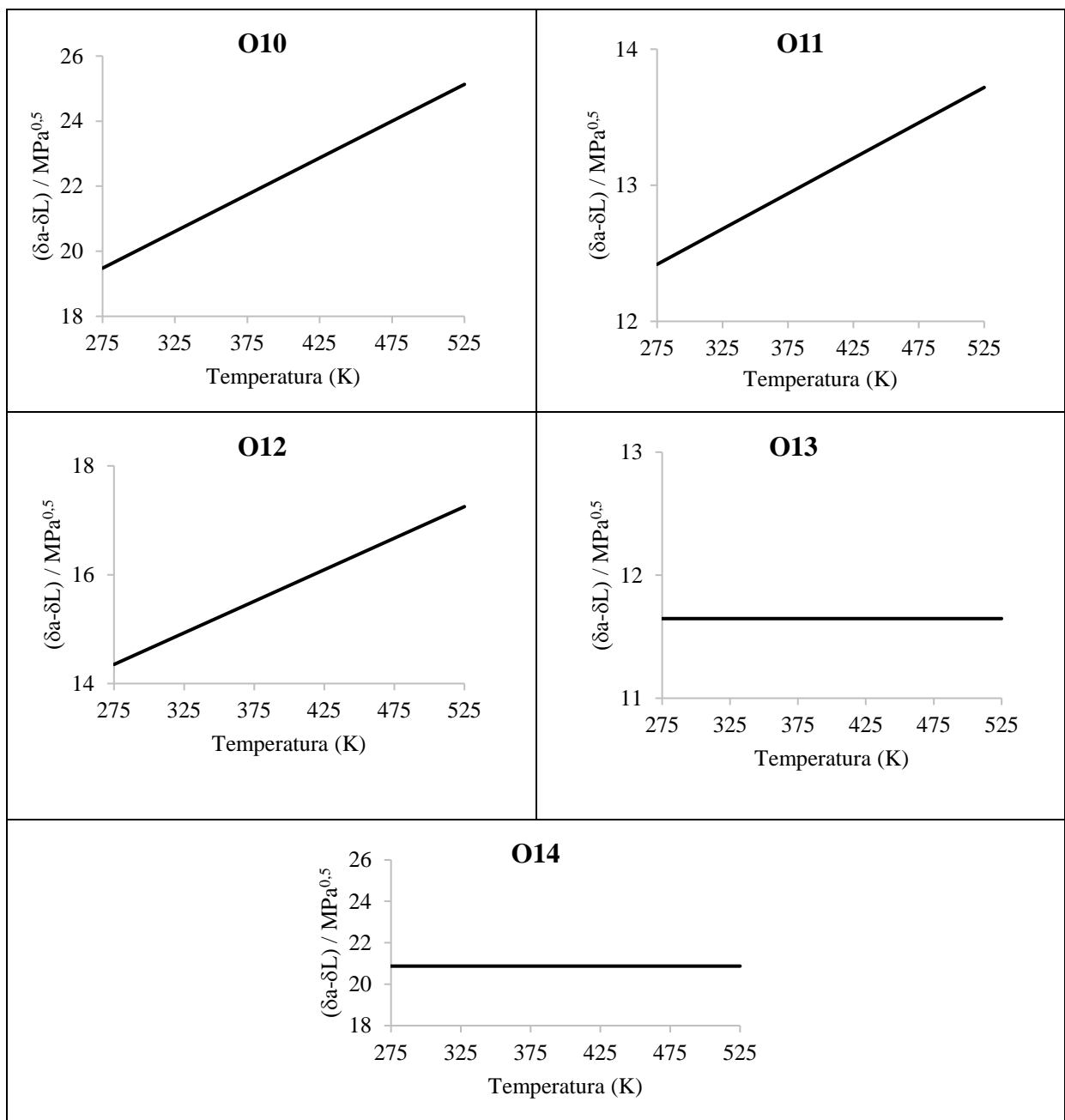


Figura 30 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura utilizando a caracterização exponencial.

Tabela 20 apresenta os valores experimentais da AOP e da pressão de bolha obtidos da literatura e estudados nesse capítulo.

Tabela 20 – Valores experimentais da AOP e da pressão de bolha para os cinco óleos.

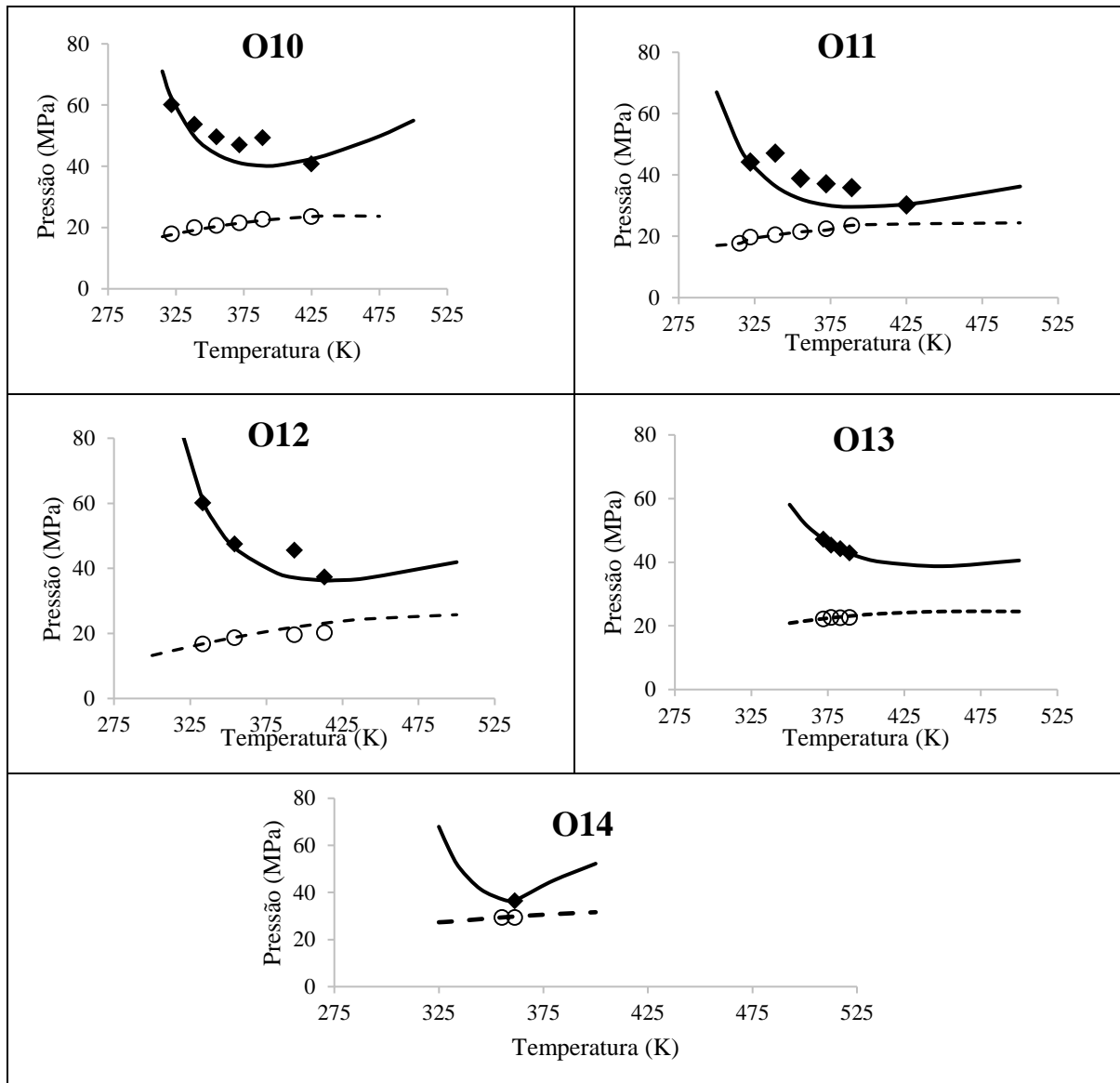
Óleo	T (K)	AOP (MPa)	PB (MPa)
O10	321,73	60,182	17,92
	338,67	53,77	19,96
	354,88	49,69	20,69
	371,82	47,07	21,57
	388,77	49,4	22,73
	424,86	40,8	23,61
O11	315,00	-	17,75
	322,00	44,197	19,79
	338,60	47,135	20,57
	355,15	38,832	21,46
	372,06	37,17	22,48
	388,97	35,89	23,5
	425,00	30,27	-
O12	333,33	60,164	16,78
	354,21	47,486	18,74
	393,41	45,63	19,62
	413,19	37,32	20,27
O13	372,15	47,26	22,21
	377,15	45,42	22,64
	383,15	44,26	22,59
	389,15	42,92	22,68
O14	355,15	-	293,997
	361,15	36,54	29,781

Tabela 21 - Cálculo dos desvios médios da AOP e da pressão de bolha (PB) para os cinco óleos apresentados, usando as caracterizações exponencial, gama e generalizada.

Óleo	Desvio médio (%)			PB
	AOP		Generalizada	
	Exponencial	Gama		
O10	9,63	18,37	10,62	1,63
O11	12,83	15,62	13,10	1,18
O12	6,25	6,24	-	6,54
O13	0,34	0,91	0,44	0,86
O14	0,11	2,02	2,14	0,73

A média dos desvios absolutos entre os valores calculados e experimentais da AOP e da pressão de bolha (PB) se encontram na Tabela 21. A pressão de bolha foi calculada usando-se o simulador SPECS (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*, Universidade Técnica da Dinamarca – DTU), ajustando-se a densidade da fração C7+ a apenas um ponto experimental. Essa densidade foi utilizada para o cálculo da pressão de bolha para as demais temperaturas. A AOP foi obtida através do cálculo de F expresso pela Equação (34). Após a determinação da AOP, calculam-se os desvios em cada ponto experimental e em seguida determina-se uma média desses desvios para cada óleo.

Os envelopes de precipitação de asfaltenos (APE), construídos partir dos resultados calculados da AOP e PB para os óleos O10 a O14, estão na Figura 31. Os dados experimentais foram obtidos de Li e Firoozabadi (2010). O óleo O10 difere do óleo O11 apenas pela quantidade de asfaltenos presente. O óleo O10 possui 0,5% (w/w) enquanto o óleo O11 possui 0,4% (w/w). Essa diferença na quantidade de asfaltenos desses óleos não afeta significativamente a pressão de bolha de ambos.



- AOP; --- Pressão de bolha; (◆) AOP experimental e (○) Ponto de bolha experimental

Figura 31 – Envelope de precipitação dos asfaltenos (APE), calculado pelo método de Hirschberg utilizando a caracterização exponencial.

O comportamento do APE para os óleos O12 e O13 se ajusta satisfatoriamente aos pontos experimentais, que pode ser comprovado através do desvio médio apresentado na Tabela 21. Vale lembrar que, para o óleo O12, há um ponto experimental de AOP que foge ligeiramente deste padrão, sendo o maior responsável pelo desvio de 6,25%. Já para o óleo O13, todos os pontos experimentais, tanto de AOP quanto de PB, estão próximos das respectivas curvas calculadas, com um desvio médio na AOP de 0,34%.

O óleo O14 só dispõe de um único ponto experimental de AOP. Por isso, era de se esperar que a curva calculada passasse muito próxima a esse ponto. Com isso, o óleo O14 apresenta um desvio de quase zero (0,11%) devido ao truncamento no valor dos parâmetros calculados.

De uma maneira geral, a curva de AOP apresenta um comportamento semelhante para os óleos O10 a O14, ou seja, para baixas temperaturas a AOP decresce com o aumento da temperatura, atinge um ponto de mínimo, e em seguida passa a crescer com o aumento da temperatura. Esses óleos apresentam um comportamento diferente do apresentado na Figura 29, porém isso pode acontecer por conta das diferenças entre cada óleo, tais como composição, condições de pressão e temperatura de reservatório. Essas diferenças podem fazer com que a AOP superior decresça com o aumento da temperatura até se encontrar com a curva de saturação (Figura 29) ou apresentar uma concavidade (Figura 31).

Com o objetivo de se avaliar a influência da quantidade de pontos experimentais utilizados na precisão do ajuste, realizou-se uma nova análise para o óleo O10, utilizando-se cinco pontos experimentais de AOP para se obter uma correlação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura. Diferentemente do proposto inicialmente, quando os dois pontos experimentais da extremidade são utilizados, nessa nova análise cinco pontos experimentais são usados no ajuste e uma correlação logarítmica é obtida. Com o uso de uma quantidade maior de pontos experimentais, a precisão do ajuste da curva melhorou consideravelmente, reduzindo o desvio médio na AOP de 9,63 para 2,93%. Nota-se que a dependência entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura não é linear, como foi apresentado na Tabela 19. Isso melhoraria a qualidade dos resultados, pois a quantidade de pontos experimentais utilizados para o ajuste é maior que os casos anteriores. A correlação não-linear de $(\delta_a - \delta_L)$ em função da temperatura é dada por:

$$(\delta_a - \delta_L)/MPa^{0,5} = 8,4286 \ln(T) - 28,1604 \quad (35)$$

A Figura 32 mostra um comparativo entre essa correlação logarítmica, Equação (35), e a correlação linear apresentada na Tabela 19 para o óleo O10. A curva preta tracejada é construída pela correlação logarítmica e a vermelha pela correlação linear.

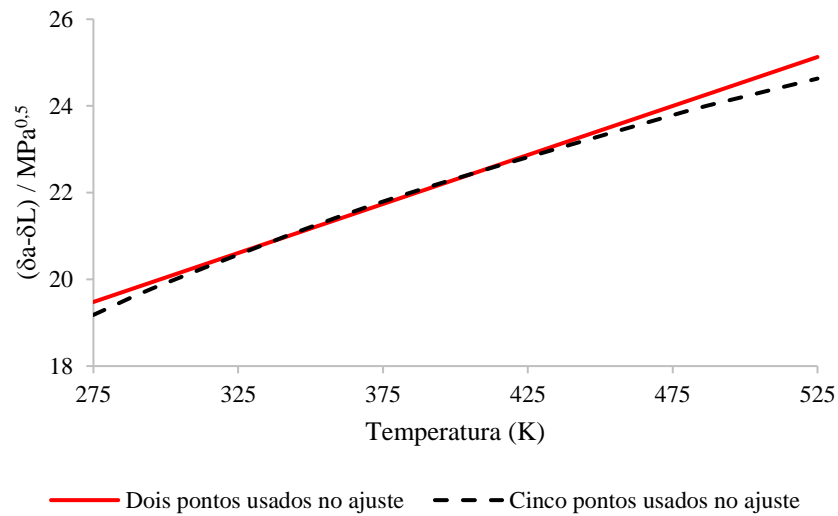
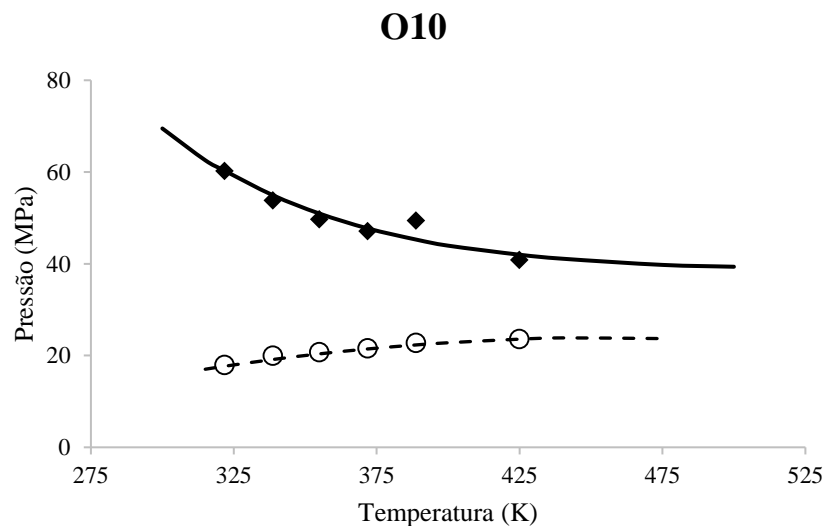


Figura 32 – Correlações obtidas utilizando dois e cinco pontos experimentais para o óleo O10.

A Figura 33 mostra o resultado da AOP calculada usando-se a equação (38). Percebe-se que há uma melhora considerável no ajuste da curva, sendo que a curva da AOP apresenta apenas comportamento decrescente com o aumento da temperatura, o que é diferente do observado na Figura 31. Em todos os casos, a curva de *onset* inferior não foi estudada, devido à dificuldade de se encontrarem dados experimentais na literatura e, por isso, o foco está no cálculo da AOP superior.

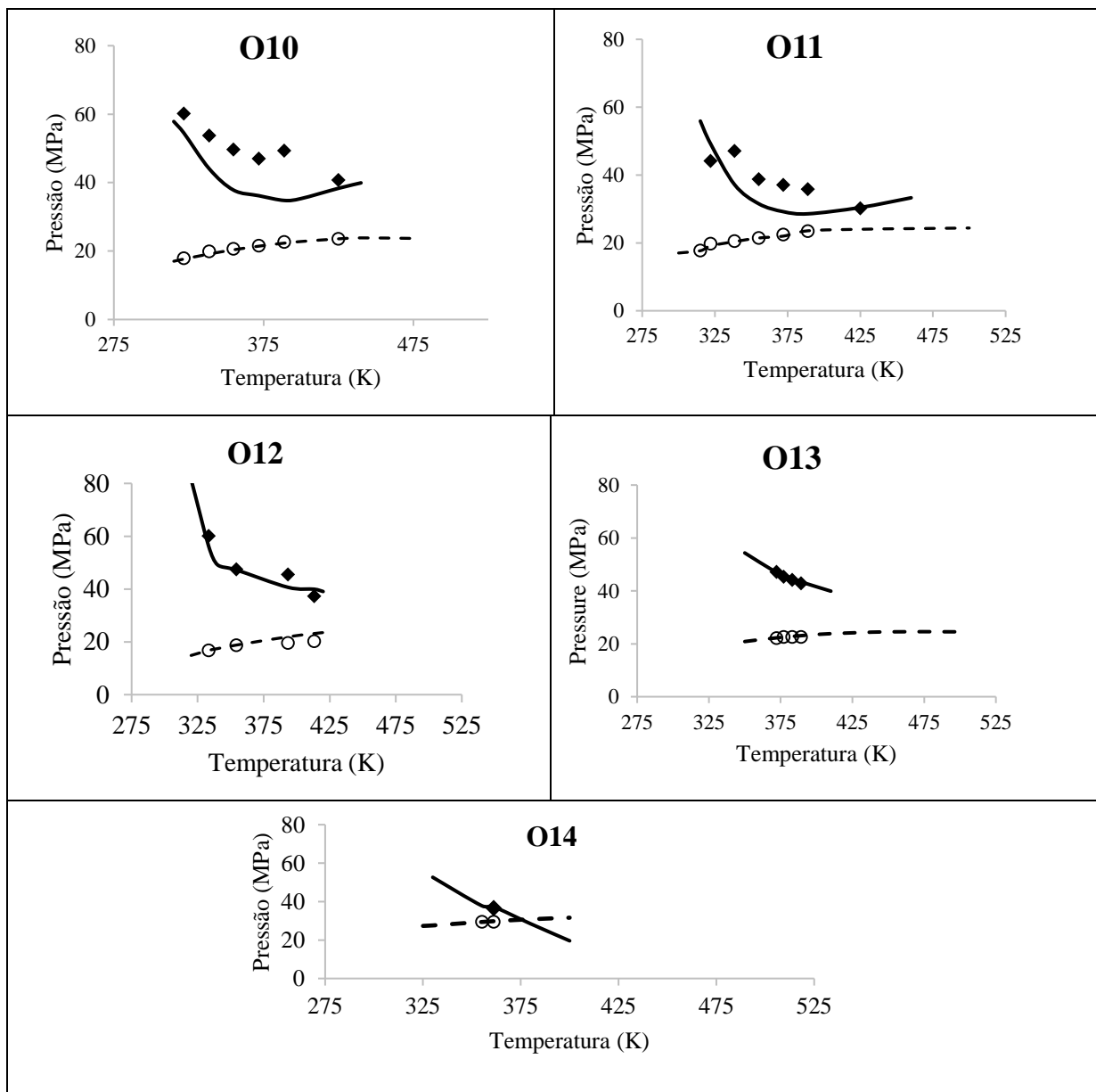


- AOP; -- Pressão de bolha; (◆) AOP experimental e (○) Ponto de bolha experimental

Figura 33 - Onset de Precipitação dos asfaltenos considerando o ajuste em cinco pontos.

5.2.2 Determinação da AOP utilizando a caracterização gama

Todo o procedimento adotado anteriormente com a caracterização exponencial foi reproduzido com a caracterização gama. A Figura 34 mostra o resultado das curvas de AOP e PB calculadas para os mesmos 5 óleos. Para que seja feita uma comparação equânime entre os tipos de caracterização, utiliza-se o mesmo procedimento de ajuste da diferença dos parâmetros de solubilidade em função da temperatura.



- AOP; -- Pressão de bolha; (◆) AOP experimental e (○) Ponto de bolha experimental

Figura 34 – Envelope de precipitação dos asfaltenos (APE), calculado pelo método de Hirschberg utilizando a caracterização gama.

Os óleos O10 e O11 possuem a mesma composição e a única diferença entre eles está na quantidade de asfaltenos (vide Tabela 18). Para ambos, só foi possível agrupar o resíduo em 12 pseudocomponentes, diferentemente da caracterização exponencial em que foi possível trabalhar com 16 frações. Isso porque na escolha do número de máximo de frações que representa o resíduo, há um erro de convergência quando se escolhe qualquer valor acima de 12 pseudocomponentes usando a caracterização gama. Provavelmente isso ocorreu por conta da baixa massa molar do resíduo, que resultou num número menor de pseudocomponentes. De modo análogo ao dos cálculos com a caracterização exponencial, também aqui foi feito um ajuste da diferença entre os parâmetros de solubilidade usando pontos extremos de AOP.

O óleo O12 mostra um comportamento decrescente da AOP com o aumento da temperatura. Diferente dos óleos O10, O11 e O12, este óleo necessita de todos os pontos para que o ajuste consiga correlacionar corretamente os dados experimentais, que estão relativamente próximos entre si. Provavelmente, essa caracterização não é a mais adequada para as características desse óleo, quando se utilizam dois pontos experimentais para o ajuste. Os pontos foram ajustados e uma relação logarítmica foi obtida para $(\delta_a - \delta_L)$ em função da temperatura.

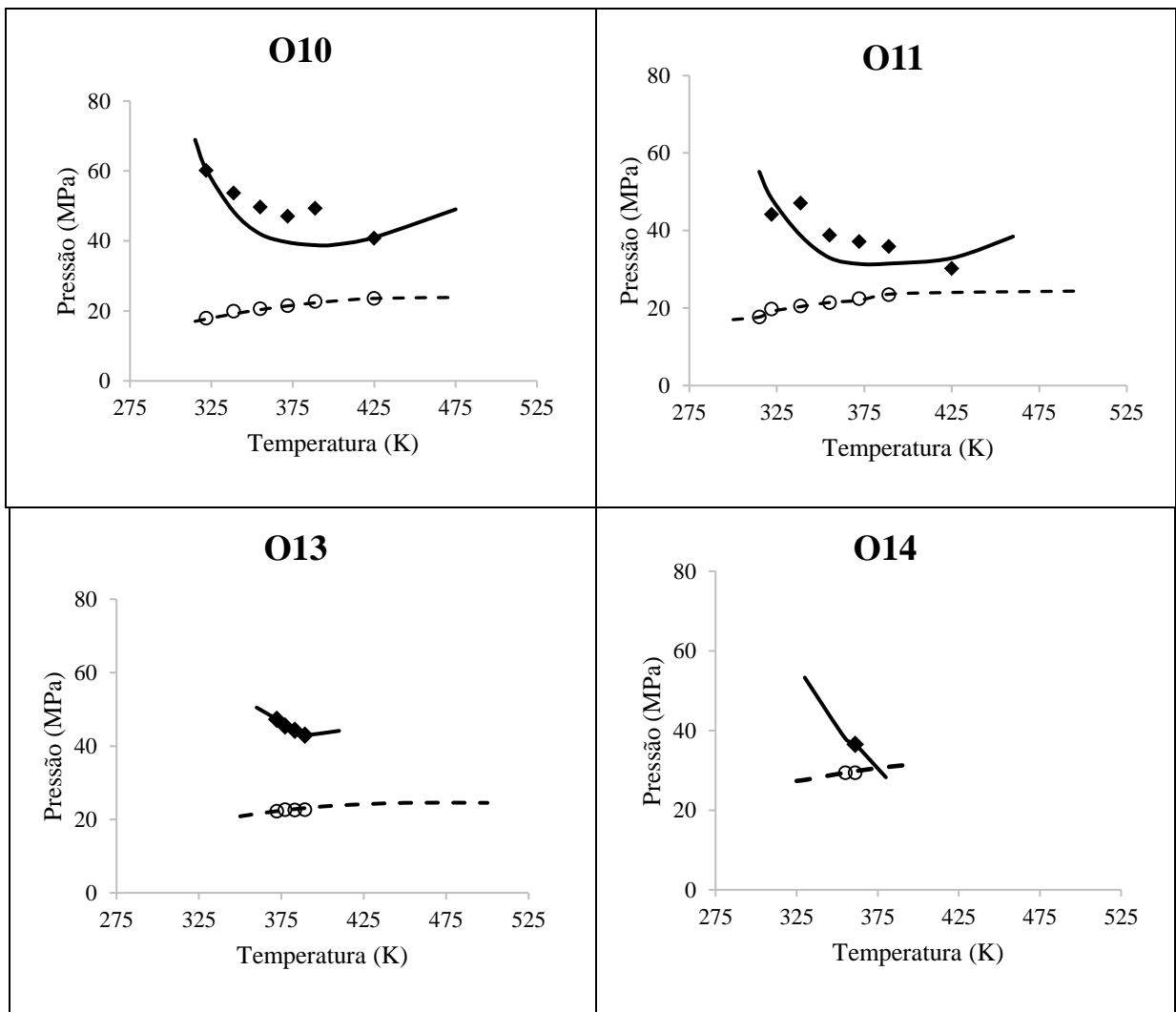
O óleo O14 possui apenas um ponto experimental, como já dito. De maneira análoga ao que foi realizado anteriormente, esse único ponto foi utilizado para o ajuste. O valor da diferença dos parâmetros de solubilidade obtido neste ajuste foi utilizado para as demais temperaturas. Diferentemente da caracterização exponencial, na caracterização gama a curva de AOP calculada sempre decresce com o aumento da temperatura. Além disso, para esse óleo, observa-se que a curva de AOP se encontra com a pressão de saturação, diferentemente do que foi observado nos demais óleos. Também nesse caso a fração C7+ foi estendida da mesma maneira que para as outras caracterizações, ou seja, em 12 pseudocomponentes.

5.2.3 Determinação da AOP utilizando a caracterização generalizada

A Figura 35 mostra o resultado da curva de AOP calculada para os mesmos 5 óleos utilizando a caracterização generalizada. Ela mostra que a curva da AOP calculada para o óleo O10 usando a caracterização generalizada exibiu um comportamento semelhante ao obtido com as outras duas caracterizações, resultando desvio médio de 10,62%. O desempenho da distribuição generalizada na descrição do comportamento da AOP para o óleo O10 foi semelhante ao do óleo O11, uma vez que possuem a mesma composição, diferindo apenas na

quantidade de asfalto. O desvio médio do óleo O11 também é semelhante ao óleo O10 (13,10%).

Para o óleo O13, o procedimento adotado para a construção da curva foi similar ao utilizado na caracterização gama. Os pontos experimentais foram utilizados para se obter uma correlação (logarítmica) entre a diferença dos parâmetros de solubilidade em função da temperatura. Para temperaturas baixas, as duas curvas de AOP, calculadas usando-se a caracterização gama e a generalizada, possuem um comportamento similar, ou seja, a AOP decresce com o aumento da temperatura, conforme expressam os dados experimentais. No entanto, para temperaturas acima de 385 K, a curva de AOP calculada usando-se caracterização generalizada exibe um ponto de mínimo, a partir do qual a AOP aumenta com a temperatura. Vale ressaltar que nesse caso o desvio médio da AOP é de apenas 0,44%.



- AOP; -- Pressão de bolha; (◆) AOP experimental e (○) Ponto de bolha experimental

Figura 35 – *Onset* de Precipitação dos asfaltenos utilizando a caracterização generalizada.

A curva de AOP para o óleo O14, calculada utilizando-se a caracterização generalizada, apresenta praticamente o mesmo comportamento da obtida pela caracterização gama. Há uma pequena diferença nos valores de AOP, porém no geral os resultados são bem semelhantes entre si. Para os óleos O12 (utilizando a caracterização gama) e O14 (utilizando as caracterizações gama e generalizada), há uma mudança brusca no comportamento da curva por conta de alguns problemas de convergência com o simulador utilizado, fazendo com que para algumas condições de pressão e temperatura não seja possível o cálculo da AOP. A Tabela 21 apresenta os desvios médios de AOP calculados para cada óleo utilizando-se as caracterizações exponencial, gama e generalizadas.

De maneira similar à caracterização exponencial, os valores calculados de $(\delta_a - \delta_L)$ para as caracterizações gama e generalizada são apresentadas na Tabela 22, utilizando os dados experimentais de AOP. As correlações apresentadas foram traçadas nas Figura 36 e Figura 37. Ressalta-se novamente que o óleo O14 possui apenas um ponto experimental de AOP e isso impossibilita a obtenção de uma correlação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e temperatura. Nesse caso, o único ponto experimental é usado no ajuste e o valor obtido para $(\delta_a - \delta_L)$ é mantido para as demais temperaturas.

Tabela 22 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura.

Óleo	$(\delta_a - \delta_L)/\text{MPa}^{0,5}$	
	Gama	Generalizada
O10	$0,0070T + 3,8260$	$0,0070T + 3,8304$
O11	$0,0067T + 3,9489$	$0,0069T + 3,8962$
O12	$0,0055T + 2,9643$	-
O13	$2,0839 \ln(T) - 6,6419$	$2,119 \ln(T) - 6,8332$
O14	4,651	4,834

Não foi possível o cálculo da AOP, utilizando a caracterização generalizada, para o óleo O12. O programa utilizado não permitiu o cálculo de *flash* para este caso, provavelmente pelas características do óleo fazendo que não permitia que o programa convergisse.

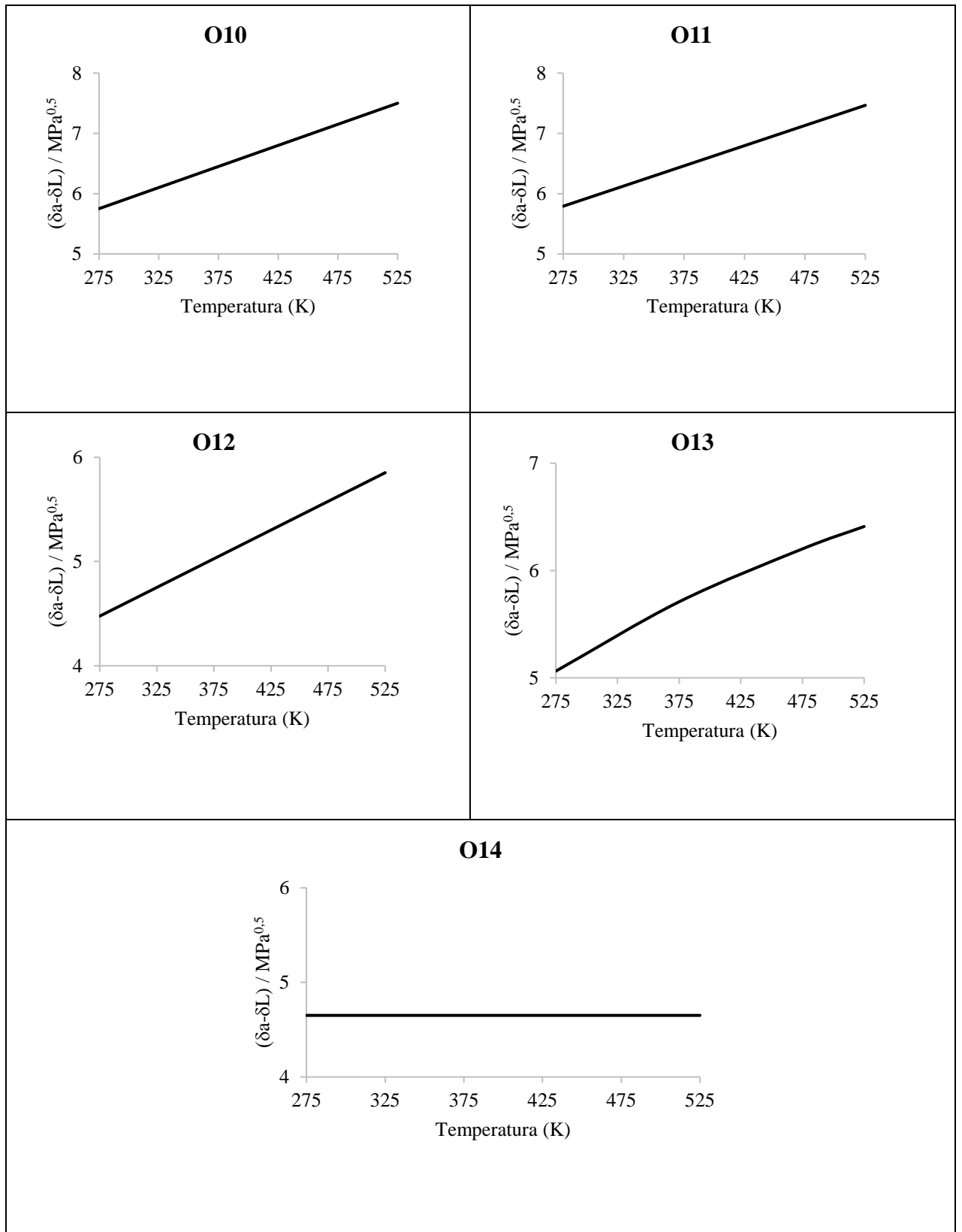


Figura 36 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura utilizando a caracterização gama.

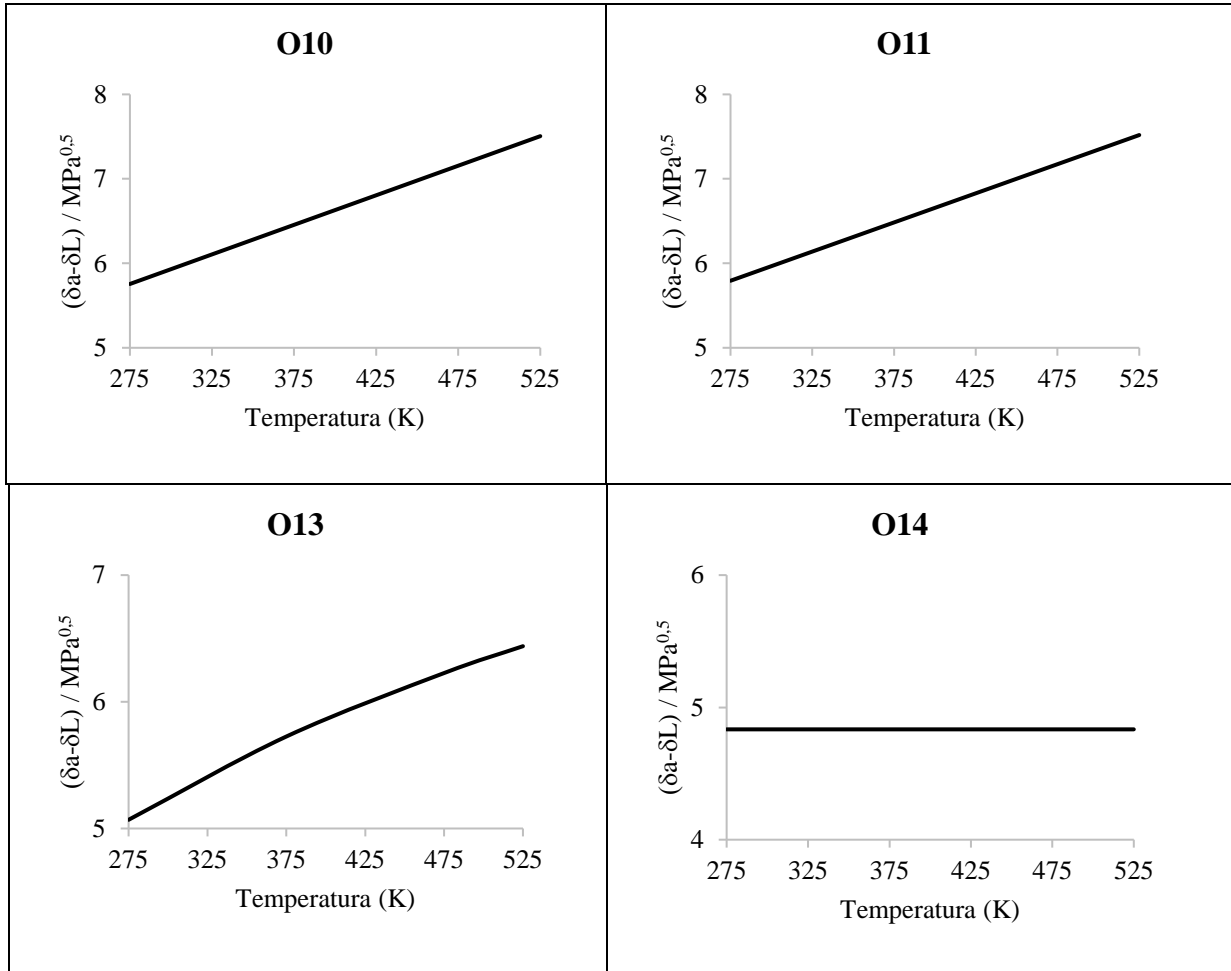


Figura 37 – Relação entre $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura utilizando a caracterização generalizada.

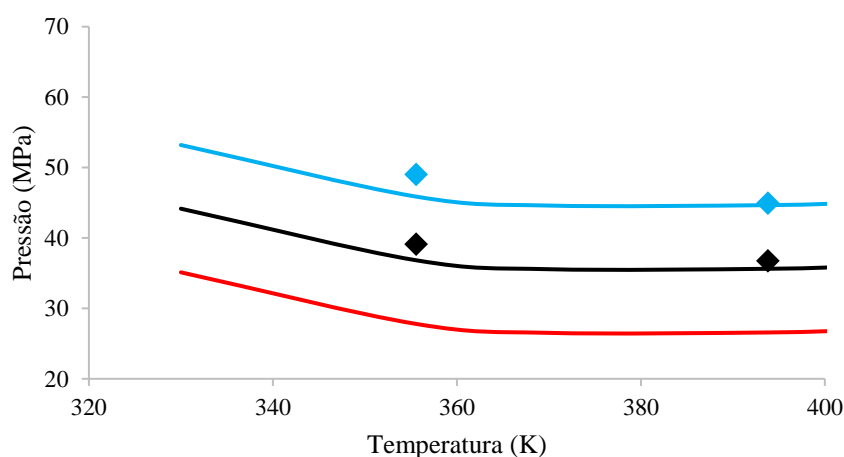
5.2.4 Determinação da AOP para diferentes frações molares de CO_2

Punnapala *et al.* (2013) apresentaram uma abordagem em que é possível a determinação da AOP para frações molares de CO_2 no óleo na faixa 20 a 30 %. Esse óleo foi utilizado como referência para o cálculo do onset de precipitação através do método de HIRSCHBERG utilizado nesse capítulo.

Os pontos experimentais para 20% de injeção de CO_2 foram utilizados, inicialmente, para o levantamento da curva. A construção dessa curva foi feita da mesma maneira utilizada para os óleos O10 a O14, descrita nas seções anteriores. Os dois pontos experimentais para essa injeção do gás foram utilizados para o ajuste, resultando numa relação linear entre a diferença dos parâmetros de solubilidade $(\delta_a - \delta_L)$ e a temperatura. O ajuste em cada ponto consistiu em determinar o valor da diferença de parâmetro de solubilidade correspondente ao valor de AOP mais próximo possível do valor experimental, utilizando o método da bissecção

para a obtenção das raízes. Com a relação linear obtida, foi possível o da AOP para os demais valores de temperatura.

Após a construção da curva com 20% de injeção de CO₂, foi possível a obtenção das demais curvas para outras injeções de CO₂. Como há pontos experimentais para 20 e 30%, a diferença média entre os valores de AOP calculados para essas duas injeções foi de 9,04 MPa. Com o valor calculado de AOP para 20% de injeção de CO₂ e o valor dessa diferença média, foi possível calcular os valores de AOP para várias injeções e várias temperaturas, bastando somar ou subtrair os valores de AOP a partir da curva inicialmente calculada. Em outras palavras, a uma dada temperatura (onde há dados experimentais de AOP) calcula-se a diferença entre a AOP com 30 e 20% de CO₂. Isso é feito para os dois pontos experimentais disponíveis. Com os valores das diferenças, calcula-se uma média entre esses pontos, que é exatamente o valor de 9,04 MPa utilizado como referência para o cálculo da AOP em diferentes injeções de CO₂. Vale ressaltar que esse procedimento foi aplicado apenas para esse óleo com 20 e 30% de injeção de CO₂, não sendo possível afirmar se o mesmo seria bem aplicado para as demais injeções e nem para outros óleos, já que a AOP não possui um comportamento necessariamente aditivo à medida que o CO₂ é injetado.



AOP calculado a 10% de CO₂ (-); AOP calculado a 20% de CO₂ (-); AOP experimental a 20% de CO₂ (◆); AOP calculado a 30% de CO₂ (-); AOP experimental a 30% de CO₂ (◆);

Figura 38 – Pressão do *onset* de precipitação de asfaltenos (AOP), calculado para diferentes frações molares de CO₂ injetado no óleo.

Por falta de dados experimentais, foram inseridos nessa análise os valores calculados por Punnapala et al. (2013) para 10% de injeção de CO₂, com o objetivo de uma comparação

adicional. A curva de AOP calculada apresentou uma leve discrepância com esta abordagem (lembrando que é uma comparação entre duas curvas calculadas), porém as demais curvas apresentaram boa concordância com os pontos experimentais, com um desvio médio de 4,39% (para 20% de CO₂) e 3,45 % (para 30% de CO₂). A Figura 38 apresenta o gráfico de AOP versus temperatura com os resultados obtidos para diferentes injeções do CO₂.

5.3 Construção do envelope de precipitação dos asfaltenos (APE) usando o software Multiflash[®]

Um procedimento de construção de envelope de fases foi feito com o auxílio do software Multiflash[®]. Os dados mais importantes para a construção do envelope de fases são apresentados na Tabela 18.

Uma importante avaliação, originalmente feita por Leontaritis (1996), diz respeito ao envelope de precipitação de asfaltenos (APE), no qual é possível descrever o comportamento de fases dos asfaltenos para diferentes condições de temperatura e pressão. Este envelope mostra a relação entre a pressão e a temperatura, além de identificar a zona de precipitação de asfaltenos (KRUECKERT; SEIBOLD, 2018).

Através do APE, pode-se determinar a pressão na qual se inicia a precipitação dos asfaltenos a uma dada temperatura. No APE, pode-se identificar duas regiões: uma acima da curva de bolha (AOP superior) e outra abaixo (AOP inferior). Normalmente, a precipitação de asfaltenos se inicia para pressões entre a pressão do reservatório e a pressão de bolha do óleo do óleo. Quando há um decréscimo na pressão, as primeiras quantidades de asfaltenos solubilizados começam a precipitar ao atingir o limite superior do APE. À medida que se diminui a pressão, haverá um aumento na quantidade de asfaltenos precipitado, alcançando um valor máximo quando este chegar na pressão de bolha. Abaixo da pressão de bolha, o óleo se torna mais denso até ocorrer uma re-solubilização dos asfaltenos que haviam precipitado (JAMALUDDIN et al. 2001).

A Figura 39 mostra o envelope de fases para o óleo O15, utilizando o simulador Multiflash[®]. Para a construção do envelope é necessário que se tenha a composição do óleo, a análise SARA, a pressão de bolha e a AOP. A análise SARA é necessária para que seja possível fazer a caracterização do petróleo, juntamente com os demais dados. A equação de estado utilizada para a construção do envelope de fases de acordo com o Bahrami et al. (2015) foi a Advanced Redlich-Kwong-Soave (RKSA). Ainda na Figura 39, observa-se que a

temperatura desempenha um papel mais significativo na AOP superior (BAHRAMI et al., 2015). Importante destacar que este óleo tem um comportamento diferente dos apresentados nos itens anteriores provavelmente devido a diferenças na composição, condições de pressão e temperatura. Além disso, o procedimento aqui utilizado faz uso do software Multiflash[®], que permite a construção de todo o envelope, diferentemente do aplicado anteriormente quando foi utilizado o SPECS e o Matlab para construção apenas da AOP superior.

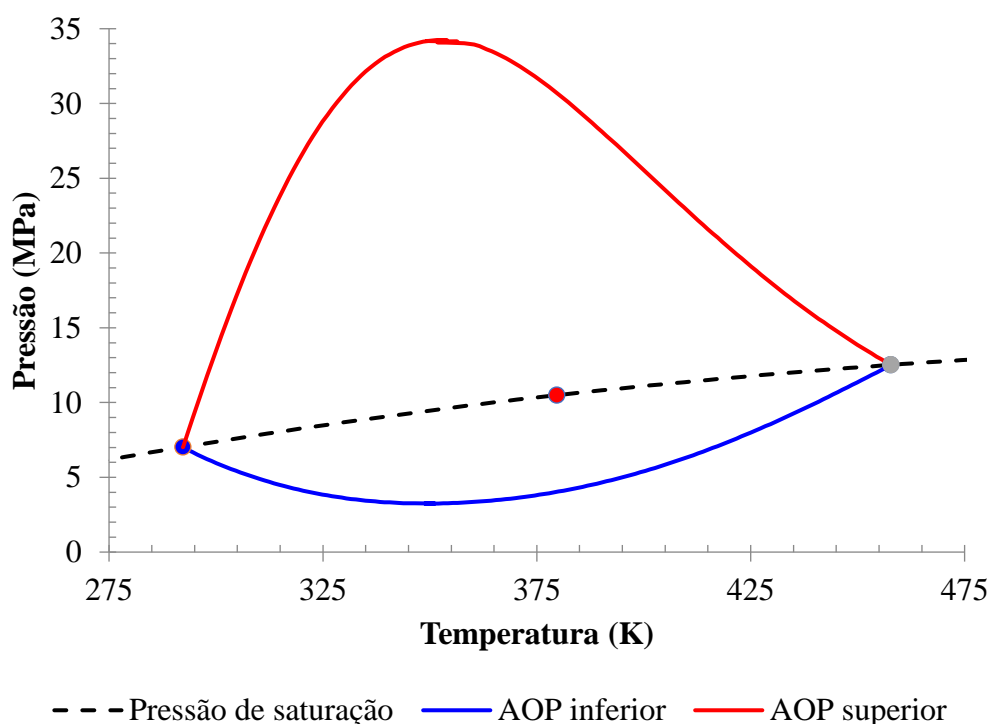


Figura 39 – Envelope de fases para o fluido de reservatório sem injeção de CO₂.

É possível ainda construir o envelope para diferentes injeções de CO₂, o que pode ser visto na Figura 40. À medida que se injeta CO₂, o envelope vai perdendo o comportamento padrão (sem CO₂). Isso permite identificar as regiões onde o CO₂ funciona como inibidor ou como precipitante, a depender da temperatura e pressão, ou seja, há certas condições de temperatura e pressão em que adição de CO₂ não irá fazer com que o asfalto precipite. Como exemplo, considere-se um processo em que pressão está em 11 MPa e temperatura de 453,15 K. Nessas condições e sem injeção de CO₂, o reservatório se encontra numa zona de instabilidade (dentro do envelope) e, portanto, há a precipitação de asfalto. Porém, caso comece a injeção do CO₂ nessas mesmas condições de pressão e temperatura, o comportamento do envelope irá se alterando e, portanto, o reservatório poderá passar a ser

operado em condições favoráveis, ou seja, na zona de estabilidade (sem precipitação de asfalto). Isso pode ser observado na Figura 40, para uma pressão de 9 MPa e 180 °C. Sem injeção de CO₂ e com essas condições de pressão e temperatura, o sistema se encontra em uma região de instabilidade (interior do envelope) e com a injeção de CO₂, mantendo essas mesmas condições de pressão e temperatura, o sistema passa à região estável (região externa) para as injeções de 25 e 50% de CO₂.

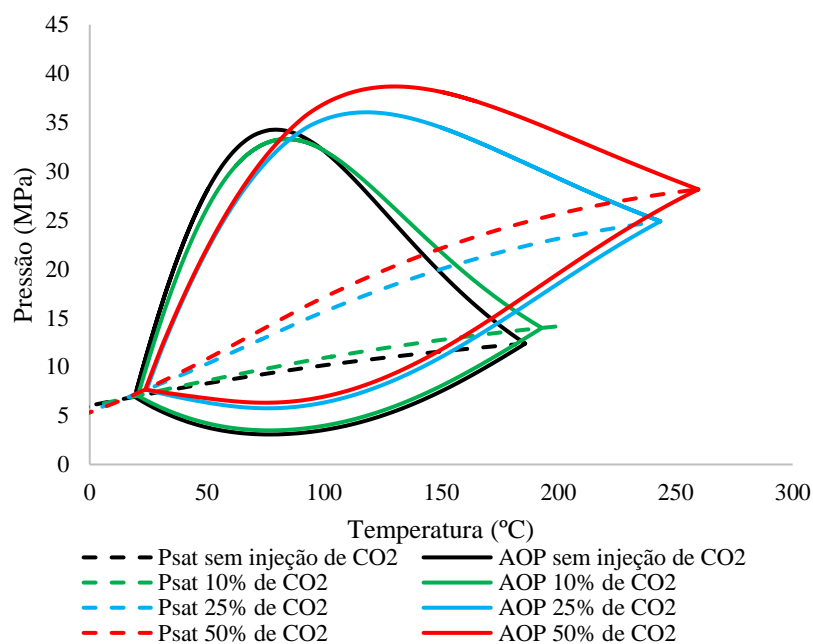


Figura 40 – Envelope de fases para o fluido com várias injeções de CO₂.

Para a identificação das zonas de instabilidade e estabilidade, contrui-se o gráfico da Figura 41 em que a pressão está em função da fração molar de CO₂, para várias temperaturas. Pode-se observar na Figura 41 que, para baixas temperaturas, mais especificamente abaixo da máxima temperatura do limite superior de precipitação, o CO₂ atua como inibidor (a curva apresenta coeficiente angular negativo). Já para altas temperaturas, o CO₂ atua como precipitante e, portanto, a curva possui o coeficiente angular positivo. Para qualquer processo de injeção de gás, a pressão de *onset* aumenta com a temperatura (Bahrami et al., 2015). Porém, este comportamento não é observado para os processos de injeção de CO₂, conforme se observa através da inclinação das curvas na Figura 41. O trabalho do Bahrami faz uma comparação com outros gases, como N₂ e CH₄, porém apenas o CO₂ exhibe o comportamento descrito acima.

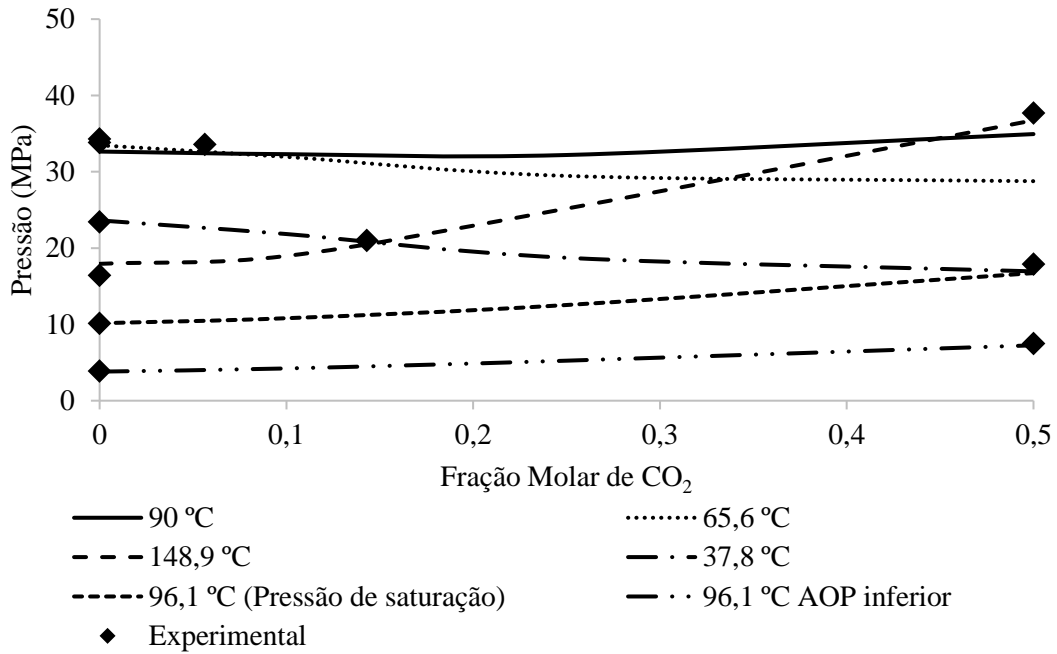


Figura 41– Efeito da temperatura no *onset* de precipitação.

Para uma melhor visualização do comportamento dos envelopes nas Figura 40, o gráfico da Figura 42 foi construído, cruzando as informações deste com o gráfico da Figura 41 em um gráfico 3D, correlacionando pressão, temperatura e fração molar de CO₂ em uma única figura.

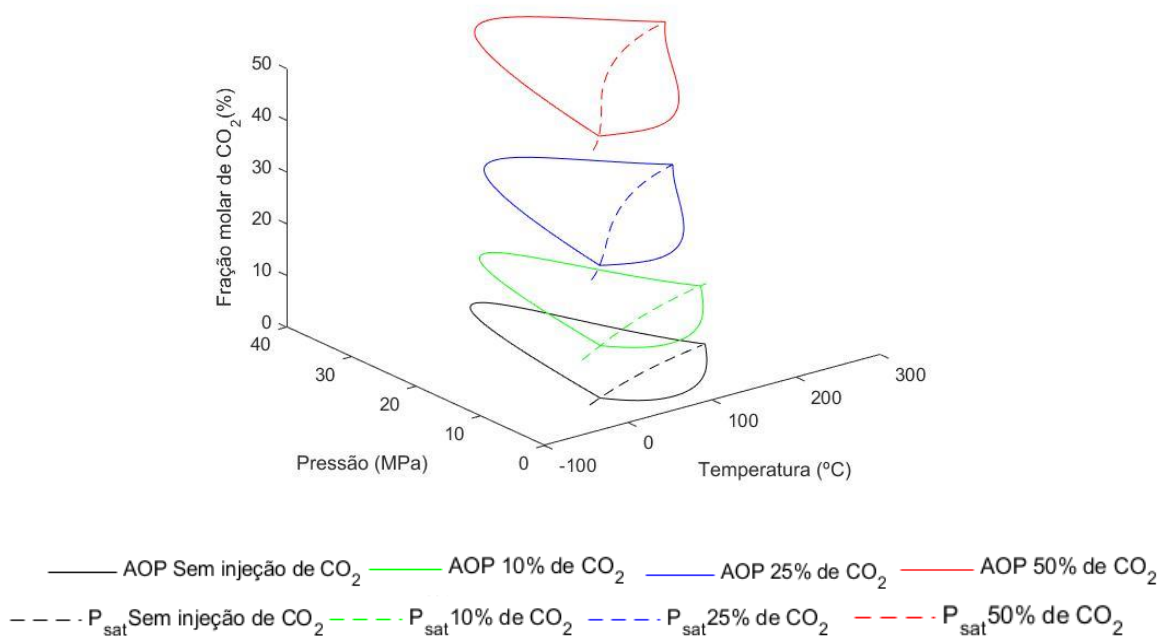


Figura 42– Envelope de fases para o fluido com várias injeções de CO₂ em 3D.

5.4 Conclusões parciais

O modelo de Hirschberg *et al.* (1984) foi utilizado nesse capítulo no intuito de se correlacionar dados experimentais de AOP bem como dados de pressão de saturação para cinco óleos da literatura. Para a aplicação do modelo sugerido, é preciso que se utilize pelo menos dois dados experimentais de AOP. Neste caso, a diferença entre o parâmetro de solubilidade da fase asfáltica e da fase líquida ($\delta_a - \delta_L$) foi calculada através do uso de dois pontos experimentais de AOP em diferentes temperaturas, fornecendo uma boa correlação dos dados experimentais. O efeito da caracterização da fração residual de cinco óleos na determinação da AOP foi avaliado comparativamente utilizando-se 3 tipos de caracterização: exponencial, gama e generalizada. Além disso, envelopes de fases foram construídos com auxílio do software Multiflash[®].

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

A modelagem termodinâmica do comportamento de fases a alta pressão presente da precipitação de asfaltenos, seja por depleção seja por injeção de CO₂, é um grande desafio para a indústria de petróleo e a academia. A própria natureza complexa e variada das moléculas de asfaltenos dificulta o desenvolvimento e aplicação de modelos capazes de descrever a não idealidade de sistemas contendo componentes com polaridades diferentes, grande assimetria de tamanho, além da possibilidade de associação/agregação das estruturas moleculares. Além disso, a escassez de dados experimentais de muitas propriedades (pressão de saturação, pressão de injeção do CO₂, densidade, AOP, entre outras), nas condições não-triviais do reservatório, é uma restrição relevante.

Nesse contexto, a presente dissertação contribuiu para compreensão dos principais aspectos da modelagem e simulação da precipitação dos asfaltenos, com foco no cálculo preciso do *onset* de precipitação e das quantidades de asfalto precipitado, a partir de modelos simples e de uma quantidade reduzida de dados experimentais. O modelo de Hirschberg e a equação SRK foram testados com êxito, tanto no cálculo do *onset* e da fração de asfalto precipitado, quanto na construção do envelope de fases. Além disso, foram usados também no desenvolvimento de um novo método para o cálculo do *onset* de precipitação de asfaltenos baseado na simples construção da curva de densidade da mistura de óleo e CO₂ em função da fração molar de CO₂, cujo ponto de inflexão corresponde ao *onset*. Investigou-se também o efeito de diferentes métodos de caracterização da fração residual no cálculo da quantidade de asfalto precipitado devido à injeção de CO₂.

6.2 Sugestões de trabalhos futuros

De maneira geral, a partir dos resultados, pode-se concluir que os modelos se ajustaram satisfatoriamente aos poucos dados experimentais disponíveis. Entretanto, a capacidade preditiva do modelo de Hirschberg e da equação SRK não foi suficientemente explorada, o que necessitaria de uma maior quantidade de dados experimentais, o que pode ser objeto de trabalhos futuros. Sugere-se, por exemplo, o estudo comparativo de outras equações de estado. Adicionalmente, a determinação experimental de dados da AOP, para diferentes

injeções de CO₂, permitiria a construção Envelopes de Precipitação de Asfaltenos mais completos e abrangentes.

Sendo assim, este trabalho, além de contribuir para a compreensão dos principais aspectos da modelagem da precipitação dos asfaltenos, pode também ser aplicado em campos de petróleo que trabalhem com a injeção de CO₂ e por depleção. Em ambos os casos, os estudos aqui realizados podem servir de base para que na prática se identifiquem as zonas de instabilidade dos asfaltenos, ou seja, as condições de pressão e temperatura em que pode ocorrer a precipitação dos asfaltenos e dessa forma evitar trabalhar em tais condições. Além disso, conhecendo-se a fração de CO₂ que pode dar início à precipitação, é recomendável que se faça a recuperação do petróleo usando-se quantidades de CO₂ inferiores a esse limite.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADYANI, W.; WAN DAUD, W.; DARMAN, N.; MEMON, A.; KHAN, I.; JAMALUDDIN, A. A Systematic Approach to Evaluate Asphaltene Precipitation During CO₂ Injection, **SPE Enhanced Oil Recovery Conference**. 19 – 21 jul. 2011.

AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W.; YARRANTON, H. 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.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes-Problematic But Rich in Potential. **Oilfield ReV.**, v. 19, n.2, p. 22–43, 2007.

ALIMOHAMMADI, S.; SAYYAD AMIN, J.; NIKOOEE, E. Estimation of asphaltene precipitation in light, medium and heavy oils: experimental study and neural network modeling. **Neural Computing and Applications**, v. 28, p. 679-694, 2015.

AQUINO-OLIVOS, M.; GROLIER, J.; RANDZIO, S.; AGUIRRE-GUTIÉRREZ, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, F. Determination of the Asphaltene Precipitation Envelope and Bubble Point Pressure for a Mexican Crude Oil by Scanning Transitiometry, **Energy & Fuels**. v. 27, n. 3, p. 1212-1222, 2013.

ARYA, A.; LIANG, X.; VON SOLMS, N.; KONTOGEORGIS, G. Prediction of Gas Injection Effect on Asphaltene Precipitation Onset Using the Cubic and Cubic-Plus-Association Equations of State. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 3313-3328, 2017.

ARYA, A.; VON SOLMS, N.; KONTOGEORGIS, G. Determination of asphaltene onset conditions using the cubic plus association equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. v. 400, p. 8-19, 2015.

ASHOORI, S.; BALAVI, A. An Investigation of Asphaltene Precipitation During Natural Production and the CO₂ Injection Process, **Petroleum Science and Technology**. v. 32, p. 1283-1290, 2014.

BAHRAMI, P.; KHARRAT, R.; MAHDAVI, S.; FIROOZINIA, H. Prediction of the Gas Injection Effect on the Asphaltene Phase Envelope. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 70, n. 6, p.1075-1086, 2014.

BENEDICT, M.; WEBB, G; RUBIN, L. An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n.4, p.334-345, 1940.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C.; GIL-VILLEGAS, A.; WU, J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments, **AIChE Journal**. v. 50, n. 10, p. 2552-2570, 2004.

CAO, M.; GU, Y.; Oil recovery mechanisms and asphaltene precipitation phenomenon in immiscible and miscible CO₂ flooding processes. **Fuel**. v.109, p. 157-166, 2013.

CHALANGARAN, V.; FIROOZINIA, H.; KHARRAT, R.; CHALANGARAN, N. Generation of Asphaltene Deposition Envelope Using Artificial Neural Network. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 313-321, 2014.

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.

CIMINO, R.; CORRERA, S.; SACOMANI, P.; CARNIANI, C. Thermodynamic Modelling for Prediction of Asphaltene Deposition in Live Oils, **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**. 14 – 17 fev. 1995.

CREEK, J.; SHEFFIELD, J. Phase Behavior, Fluid Properties, and Displacement Characteristics of Permian Basin Reservoir Fluid/CO₂ Systems, **SPE Reservoir Engineering**. v. 8, p. 34-42, 1993.

DA ROCHA OLIVEIRA, V.; DA SILVA, N.; SOUZA, M.; VIEIRA DE MELO, S.; COSTA, G. CO₂-oil saturation pressure and onset asphaltene precipitation, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 93, p. 1697-1704, 2015.

DA SILVA, N.; OLIVEIRA, V.; SOUZA, M.; GUERRIERI, Y.; COSTA, G. New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO₂ injection, **Fluid Phase Equilibria**. v. 362 p. 355-364, 2014.

DEMIRBAS, A.; ALIDRISI, H.; BALUBAID, M. API Gravity, Sulfur Content, and Desulfurization of Crude Oil, **Petroleum Science and Technology**. v. 33, p. 93-101, 2014.

DENNEY, D. Enhanced Oil Recovery with High-Pressure Nitrogen Injection, **Journal of Petroleum Technology**. v. 53, n. 01, p. 55-56, 2001.

DHULESIA, H. Equation fits ASTM distillations. **Hydrocarbon Processing**. v. 6, n. 294, p. 179–180, 1984.

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.

EDMISTER, W. C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4, Compressibility Factors and Equations of State. **Petroleum Refiner**, v. 37, p. 173–179, 1958.

FANG, T.; WANG, M.; LI, J.; LIU, B.; SHEN, Y.; YAN, Y.; ZHANG, J. Study on the Asphaltene Precipitation in CO₂ Flooding: A Perspective from Molecular Dynamics Simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 3, p. 1071-1077, 2018.

FIRMINO, P. Influência de sistemas micro emulsionados na molhabilidade de arenito e na recuperação avançada de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

FLORY, P. Thermodynamics of high polymer solutions, **J. Chem. Phys.** v. 10, p. 51-61, 1942.

GALINDO, A.; DAVIES, L.; GIL-VILLEGAS, A.; JACKSON, G. The Thermodynamics of Mixtures and the Corresponding Mixing Rules in the SAFT-VR Approach for Potentials of Variable Range, **Molecular Physics.** v. 93, n. 2, p. 241-252, 1998.

GHOLOUM, E.; OSKUI, G.; SALMAN, M. Investigation of Asphaltene Precipitation onset Conditions for Kuwaiti Reservoirs, Middle East Oil Show. **Society of Petroleum Engineers**, 5 – 8 abr. 2003.

GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; WHITEHEAD, P.; MILLS, S.; JACKSON, G.; BURGESS, A. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range, **The Journal of Chemical Physics.** v. 106, p. 4168-4186, 1997.

GONZALEZ, D.; GARCIA, M.; DIAZ, O. Unusual Asphaltene Phase Behavior of Fluids From Lake Maracaibo, Venezuela, **SPE Latin America And Caribbean Petroleum Engineering Conference**, 2012.

GONZALEZ, D.; TING, P.; HIRASAKI, G.; CHAPMAN, W. Prediction of Asphaltene Instability under Gas Injection with the PC-SAFT Equation of State†. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p.1230-1234, 2005.

GREENWOOD, J.; ARTHURDURAND, D. Aids for Fitting the Gamma Distribution by Maximum Likelihood. **Technometrics**, v. 2, n. 1, p. 55-65, 1960.

HAMMAMI, A.; PHELPS, C.; MONGER-MCCLURE, T.; LITTLE, T. Asphaltene Precipitation from Live Oils: An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility. **Energy & Fuels**, v. 14, p.14-18, 2000.

HASKETT, C.; TARTERA, M. A Practical Solution to the Problem of Asphaltene Deposits-Hassi Messaoud Field, Algeria, **Journal of Petroleum Technology.** v. 17, n. 4, p. 387-391, 1965.

HILDEBRAND, J.H.; SCOTT, R.L. The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed., **Reinhold**, New York, 1950.

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. F.; LI, S.; LIU, N.; CHU, Y. P.; PARK, S. J.; MANSOORI, G. A.; GUO, T. M. Measurement and corresponding states modeling of asphaltene precipitation in Jilin reservoir oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 41, n. 1–3, p. 169 – 182, 2004.

JAMALUDDIN, A.; CREEK, J.; KABIR, C.; MCFADDEN, J.; DEAPOS CRUZ, D.; MANAKALATHIL, J. Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability, **Journal of Canadian Petroleum Technology.** v. 41, 2002.

JAMALUDDIN, A.K.M.; CREEK, J.; KABIR, C.S.; CRUZ, D. D.; JOSEPH, M.T.; JOSHI, N.; ROSS, B. A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability, **SPE 72154**, 8 – 9 out, p. 1-17, 2001.

JANIER, J.B.; RAZALI, R.B.; SHAFIE, A.; SAMIR, B.B. Mathematical modeling of asphaltene precipitation: a review. **International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering**. v. 7, n. 10, p. 411-414, 2013.

JANIER, J.B.; RAZALI, R.B.; SHAFIE, A.; SAMIR, B.B. Mathematical modeling of asphaltene precipitation: a review. **International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering**, v. 7, n. 10, p. 411-414, 2013.

KABIR, C.; JAMALUDDIN, A. Asphaltene Characterization and Mitigation in South Kuwait's Marrat Reservoir, **SPE Production & Facilities**. v. 17, p. 251-258, 2002.

KALANTARI-DAHAGHI, A.; MOGHADASI, J.; GHOLAMI, V.; ABDI, R. Formation Damage due to Asphaltene Precipitation Resulting from CO₂ Gas Injection in Iranian Carbonate Reservoirs, **SPE Europe/EAGE Annual Conference and Exhibition**. 12 – 15 jun. 2006.

KAWANAKA, S.; PARK, S; MANSOORI, G. Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique. **SPE Reservoir Engineering**, v. 6, n. 2, p.185-192, 1991.

KOHSE, B.; NGHIEM, L.; MAEDA, H.; OHNO, K. Modelling Phase Behaviour Including the Effect of Pressure and Temperature on Asphaltene Precipitation. **SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition**, 16 – 18 out. 2000.

KONTOGEOORGIS, G.; VOUSAS, C.; YAKOUMIS, V.; TASSIOS, P. An equation of state for associating fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 4310-4318, 1996.

KORD, S.; DASHTI, H.; ZANGANEH, P.; AYATOLLAHI, S. Evaluation of the Kinetics of Asphaltene Flocculation during Natural Depletion and CO₂ Injection in Heptane-Toluene Mixtures, **SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition**, 2017.

KRUECKERT, K.; SEIBOLD, P. Enhanced Evaluation of Asphaltene-Related Oil Properties to Facilitate Production in a Complex Offshore Environment. **Energy & Fuels**, 2018.

LAMMOGLIA, T.; SOUZA FILHO, C. Mapping and characterization of the API gravity of offshore hydrocarbon seepages using multispectral ASTER data. **Remote Sensing of Environment**. v. 123, p. 381-389, 2012.

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

LAYRISSE, I. Heavy Oil Production in Venezuela: Historical Recap and Scenarios for Next Century, **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, 1999.

LEONTARITIS, K.; The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes, **Fuel Science and Technology International**. v. 14, p. 13-39, 1996.

LI Z.; FIROOZABADI A. Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state, **Energy & Fuels**, v. 24, p. 1106, 2010.

LIANG, X.; YAN, W.; THOMSEN, K.; KONTOGEORGIS, G. On petroleum fluid characterization with the PC-SAFT equation of state, **Fluid Phase Equilibria**. v. 375 p. 254-268, 2014.

MARTINIUS, A.; HEGNER, J.; KAAS, I.; BEJARANO, C.; MATHIEU, X.; MJØS, R. Sedimentology and depositional model for the Early Miocene Oficina Formation in the Petrocedeño Field (Orinoco heavy-oil belt, Venezuela), **Marine and Petroleum Geology**. v. 35, p. 354-380, 2012.

MELO, C.; THEDY, E.; ROCHA, P.; DE ALMEIDA, A.; MUSSE, A. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster, **Energy Procedia**. v. 4, p. 3394-3398, 2011.

MEMON, A.; QASSIM, B.; AL-AJMI, M.; THARANIVASAN, A.; GAO, J.; RATULOWSKI, J. Miscible Gas Injection and Asphaltene Flow Assurance Fluid Characterization: A Laboratory Case Study for Black Oil Reservoir, **SPE EOR Conference At Oil And Gas West Asia**, 2012.

MEYER, K.H. Entropy of Mixing for Systems With Long-Chain Compounds and Its Application, **Z. Physik. Chemie** p. 383-91, 1939.

MEYER, K. H. Properties of Polymers in Solution: Statistical Interpretation of the Thermodynamic Properties of Binary Liquid Systems, **Helv. Chim. Acta**. V. 23, p. 1063, 1940.

MILANI, E.; DE ARAUJO, L. Recursos minerais energéticos: Petróleo. CPRM. **Geologia, Tectônica e Recursos minerais do Brasil**, p. 541-552, 2003.

MOFIDI, A.; EDALAT, M. A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation. **Fuel**, v. 85, n. 17-18, p.2616-2621, 2006.

MOHEBBINIA, S.; SEPEHRNOORI, K.; JOHNS, R.; KAZEMI NIA KORRANI, A. Simulation of asphaltene precipitation during gas injection using PC-SAFT EOS. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 158, p.693-706, 2017.

MOORE, E.; CROWE, C.; HENDRICKSON, A. Formation, Effect and Prevention of Asphaltene Sludges During Stimulation Treatments, **Journal of Petroleum Technology**. v. 17, n. 9, p. 1023-1028, 1965.

MORADI, G.; NAZARI, M.; SAHRAEI, S. Investigation of various characterization methods using generalized distribution model and artificial neural network. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 127, n. 1-4, p. 286-296, 2015.

MOTOMURA, M. Japan's need for Russian oil and gas: A shift in energy flows to the Far East, **Energy Policy**. v. 74, p. 68-79, 2014.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2179–2207, 2010.

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.

NGHIEM, L.; COOMBE, D.; Modelling Asphaltene Precipitation During Primary Depletion, **SPE Journal**. v. 2, p. 170-176, 1997.

NOVOSAD, Z.; COSTAIN, T. G. Experimental and Modeling Studies of Asphaltene. Equilibria for a Reservoir Under CO₂ Injection. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1990.

OLIVEIRA, V.; DA SILVA, N.; SOUZA, M.; VIEIRA DE MELO, S.; COSTA, G. CO₂-oil saturation pressure and onset asphaltene precipitation, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 93, p. 1697-1704, 2015.

PANUGANTI, S.; TAVAKKOLI, M.; VARGAS, F.; GONZALEZ, D.; CHAPMAN, W. SAFT model for upstream asphaltene applications, **Fluid Phase Equilibria**. v. 359, p. 2-16, 2013.

PANUGANTI, S.; VARGAS, F.; GONZALEZ, D.; KURUP, A.; CHAPMAN, W. PC-SAFT characterization of crude oils and modeling of asphaltene phase behavior, **Fuel**. v. 93, p. 658-669, 2012.

PAZUKI, G.; NIKOOKAR, M. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltene precipitation in crude oil. **Fuel**, v. 85, n. 7-8, p.1083-1086, 2006.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 163–170, jan. 1984.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Characterization of gas condensate mixtures: C₇₊ fraction characterization. In: Chorn L. G., Mansoori G. A, editors, **Advances in Thermodynamics**, p. 1, 1989

PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 2nd. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Inc, 2015. v. 2

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, jan. 1982.

PENG, D.; ROBINSON, D. A New Two-Constant Equation of State, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 15, p. 59-64, 1976.

POWERS, D.; SADEGHI, H.; YARRANTON, H.; VAN DEN BERG, F. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 1, molecular weight, density, and solubility parameter distributions of asphaltenes, **Fuel**. v. 178, p. 218-233, 2016.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. **Fuel**. v. 108, p. 417-429, 2013.

RABBANI, A.; GHAZANFARI, M.; AMANI, M. Asphaltene Formation Damage Stimulation by Ultrasound: An Analytical Approach Using Bundle of Tubes Modeling, **Journal of Petroleum Engineering**. v. 2015, p. 1-11, 2015.

RASSAMDANA, H.; DABIR, B.; NEMATY, M.; FARHANI, M.; SAHIMI, M. Asphalt flocculation and deposition: I. The onset of precipitation, **AIChE Journal**. v. 42, p. 10-22, 1996.

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

RIAZI, M. R. A. Continuous Model for C7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 10, p. 4299–4307, 1997.

SAAJANLEHTO, M.; ALOPAEUS, V. Heavy oil characterization method for PC-SAFT, **Fuel**. v. 133, p. 216-223, 2014.

SCATCHARD, G. Equilibrium in non-electrolyte mixtures, **Chem. Rev.** v. 44, n. 7, 1949.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

SOREIDE, I. **Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State**. [s.l.] Norwegian Institute of Technology, 1989.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. Colloids and surfaces A: **Physicochemical and engineering aspects**, v. 220, n. 1, p. 9-27, 2003.

SRIVASTAVA, R. K.; HUANG, S. S.; Asphaltene deposition during CO₂ flooding: a laboratory assessment. SPE 37468, **The SPE Production Operation Symposium**, Oklahoma, USA, p. 617-635, 1997.

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

TAHAMI, S. A.; DABIR, B.; ASGHARI, K.; SHAHVARANFARD, A. Modeling of Asphaltene Deposition During Miscible CO₂ Flooding. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 18, p. 2183-2194, 2014.

TAKABAYASHI, K.; TANI, K.; ARII, H.; BASLAIB, M. The asphaltene risk map recommendation: Asphaltene Risk Estimation on an Offshore Field Utilizing Experimental Results, **Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference**, 2015.

THANYAMANTA, W.; JOHANSEN, T.; HAWBOLDT, K. Prediction of asphaltene precipitation using non-isothermal compositional network model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 64, n. 1-4, p.11-19, 2009.

THOMAS, E., org. Fundamentos de Engenharia de petróleo. 1 ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2001.

TWU, C. H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 16, n. 2, p. 137–150, 1984.

VARGAS, F.; TAVAKKOLI, M. Asphaltene Deposition: Fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation. **Boca Raton, FL: CRC Press**, 2018

WANG, C.; LI, T.; GAO, H.; ZHAO, J.; GAO, Y. Quantitative study on the blockage degree of pores due to asphaltene precipitation in low-permeability reservoirs with NMR technique. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 163, p.703-711, 2018.

WANG, W.; DONG, M.; SONG, C.; CAI, X.; LIU, Y.; LIU, Z. Structural information of asphaltenes derived from petroleum vacuum residue and its hydrotreated product obtained by FT-ICR mass spectrometry with narrow ion isolation windows, **Fuel**. v. 227, p. 111-117, 2018.

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

WINZINGER, R.; BRINK, J.; PATEL, K.; DAVENPORT, C.; PATEL, Y.; THAKUR, G. Design of a Major CO₂ Flood, North Ward Estes Field, Ward County, Texas, **SPE Reservoir Engineering**. v. 6, p. 11-16, 1991.

WHITSON, C.H.; ANDERSEN, T.F.; SØREIDE, I. C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution. C₇₊ Fraction Characterization, **Advances in Thermodynamics**, Taylor & Francis, v. 1, p-35-56, 1989.

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

WU, J.; PRAUSNITZ, J.; FIROOZABADI, A. Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids, **AIChE Journal**. v. 46, p. 197-209, 2000.

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, p. 143-158, 1999.

YARRANTON, H. W.; AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; 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.

YOUSEF, A.; AL-SALEH, S.; AL-JAWFI, M. Improved/Enhanced Oil Recovery from Carbonate Reservoirs by Tuning Injection Water Salinity and Ionic Content, **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, 2012.

ZANGANEH, P.; DASHTI, H.; AYATOLLAHI, S. Comparing the effects of CH₄, CO₂, and N₂ injection on asphaltene precipitation and deposition at reservoir condition: A visual and modeling study. **Fuel**, v. 217, p. 633-641, 2018.

APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÃO

Após a caracterização da fração C7+, importantes propriedades do óleo são obtidas (composição, temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico, massa molar e densidade). Três caracterizações da fração pesada do petróleo foram utilizadas ao longo dessa dissertação: exponencial, gama e generalizada. Os resultados dessas três distribuições para o óleo O4 podem ser vistos nas Tabela 23, Tabela 24 e Tabela 25.

A.1. Distribuição Exponencial

Tabela 23 – Caracterização exponencial para o óleo O4 com 49,5% de injeção de CO₂.

Componentes	Fração molar	Tc (K)	Pc (atm)	Fator acêntrico	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
N2	0,006421	126,200	33,600	0,040	28,0160	0,8090
H2S	0,002007	373,500	88,500	0,080	34,0760	0,7860
CO2	0,334983	304,200	72,900	0,228	44,0100	0,8170
METHANE	0,030033	190,600	45,400	0,008	16,0430	0,3000
ETHANE	0,0200	305,400	48,200	0,098	30,0690	0,3560
PROPANE	0,031773	369,800	41,900	0,152	44,0960	0,5080
I-BUTANE	0,005418	408,100	36,000	0,176	58,1230	0,5670
N-BUTANE	0,012843	425,200	37,500	0,193	58,1230	0,5860
I-PENTANE	0,008495	460,400	33,400	0,227	72,1500	0,6250
N-PENTANE	0,014649	469,600	33,300	0,251	72,1500	0,6310
C7	0,103371	614,689	28,701	0,215	107,3341	0,7122
C10	0,057587	632,391	25,393	0,352	142,7502	0,7633
C12	0,049923	649,8788	23,274	0,465	170,7502	0,7959
C14	0,062709	672,7917	21,392	0,605	205,3341	0,8297
C17	0,034934	695,8878	20,051	0,740	240,7502	0,8588
C19	0,030285	714,1805	19,277	0,843	268,7502	0,8790
C21	0,026255	732,2207	18,679	0,941	296,7502	0,8973
C23	0,032979	754,2489	18,119	1,053	331,3341	0,9177
C26	0,02662	780,2221	17,623	1,174	373,3341	0,9397
C29	0,021487	805,5842	17,270	1,275	415,3341	0,9594
C32	0,017344	830,3845	17,016	1,355	457,3341	0,9772
C35	0,018038	858,4597	16,813	1,417	505,7522	0,9959
C39	0,016383	893,6501	16,649	1,445	568,0051	1,0174
C44	0,013305	935,4829	16,549	1,400	644,0935	1,0408
C50	0,012696	992,8507	16,528	1,188	750,8228	1,0693
C60	0,009462	1092,139	16,677	0,465	940,6531	1,1115

A.2. Distribuição gama

Tabela 24 – Caracterização gama para o óleo O4 com 75,0% de injeção de CO₂.

Componentes	Fração Molar	Tc (K)	Pc (atm)	Fator Acêntrico	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
N2	0,007200	126,2000	33,457	0,040	28,0160	0,8094
CO2	0,431886	304,2000	72,839	0,228	44,0100	0,8180
C1	0,025657	190,6000	45,399	0,012	16,0430	0,300
C2	0,017086	305,4000	47,570	0,098	30,0690	0,3562
C3	0,027143	369,8000	41,944	0,152	44,0960	0,5070
iC4	0,004629	408,1000	36,023	0,176	58,1230	0,5629
nC4	0,010971	425,2000	37,503	0,193	58,1230	0,5840
iC5	0,007257	460,4000	33,358	0,227	72,1500	0,6160
nC5	0,012514	469,5000	33,259	0,251	72,1500	0,6220
C6	0,000000	507,4000	29,312	0,296	84,0000	0,6900
7-9	0,090000	586,1250	29,980	0,299	107,2305	0,7767
10-11	0,049892	652,5741	25,318	0,392	142,6578	0,8187
12-13	0,043084	694,6926	22,473	0,465	170,6578	0,8408
14-15	0,037206	730,1964	20,268	0,535	198,6578	0,8581
16-17	0,032129	760,8278	18,524	0,600	226,6578	0,8726
18-19	0,027745	787,7295	17,117	0,662	254,6578	0,8850
20-21	0,02396	811,6861	15,963	0,721	282,6578	0,8958
22-23	0,020691	849,3911	13,648	0,840	310,6578	0,9056
24-26	0,025865	874,7047	12,655	0,913	345,2305	0,9163
27-29	0,020756	901,5312	11,726	0,991	387,2305	0,9279
30-32	0,016656	924,8310	11,023	1,046	429,2305	0,9382
33-36	0,017207	947,9922	10,426	1,096	477,6328	0,949
37-40	0,012832	970,5182	9,9521	1,140	533,6328	0,9600
41-45	0,011554	990,9856	9,6345	1,174	595,8655	0,9711
46-52	0,010473	1011,700	9,4745	1,199	677,8252	0,9841
53-Inf	0,015303	1034,800	10,500	1,169	906,9527	1,0147

A.3. Distribuição generalizada

Tabela 25 – Caracterização generalizada para o óleo O4 com 75,0% de injeção de CO₂.

Componentes	Fração molar	Tc (K)	Pc (atm)	Fator acêntrico	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
N2	0,007200	126,2000	33,457	0,040	28,0160	0,8094
CO2	0,431886	304,2000	72,839	0,228	44,0100	0,8180
C1	0,025657	190,6000	45,399	0,012	16,0430	0,300
C2	0,017086	305,4000	47,570	0,098	30,0690	0,3562
C3	0,027143	369,8000	41,944	0,152	44,0960	0,5070
iC4	0,004629	408,1000	36,023	0,176	58,1230	0,5629
nC4	0,010971	425,2000	37,503	0,193	58,1230	0,5840
iC5	0,007257	460,4000	33,358	0,227	72,1500	0,6160
nC5	0,012514	469,5000	33,259	0,251	72,1500	0,6220
C6	0,000000	507,4000	29,312	0,296	84,0000	0,6900
7-9	0,085418	593,3983	28,69	0,316	108,8258	0,7758
10-11	0,051265	662,2216	23,348	0,427	142,6524	0,8129
12-13	0,044167	700,3396	20,909	0,496	170,6524	0,8329
14-15	0,038051	731,9196	19,133	0,558	198,6524	0,8495
16-17	0,032782	759,4553	17,749	0,615	226,6524	0,8639
18-19	0,028243	784,1617	16,625	0,670	254,6524	0,8768
20-21	0,024333	806,7446	15,69	0,721	282,6524	0,8886
22-23	0,020963	827,6594	14,896	0,771	310,6524	0,8995
24-26	0,02613	851,7373	14,061	0,83	345,2182	0,9119
27-29	0,020896	878,6659	13,219	0,899	387,2182	0,9258
30-32	0,016710	903,6752	12,513	0,962	429,2182	0,9386
33-36	0,017192	930,6597	11,823	1,017	477,6110	0,9522
37-40	0,012761	959,7098	11,153	1,074	533,6110	0,9668
41-45	0,011430	989,9714	10,521	1,130	595,8315	0,9818
46-52	0,010290	1027,200	9,8198	1,195	677,7592	1,0000
53-Inf	0,014752	1129,300	8,1537	1,348	904,8792	1,0475

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Os principais resultados obtidos ao longo dessa dissertação foram publicados na forma de artigos em anais de congressos e periódico internacional, listados a seguir:

M.M.S. Souza, L.L.O. Setaro, G.M.N. Costa, S.A.B. Vieira de Melo, Comparação entre correlações para o cálculo do parâmetro de solubilidade de asfaltenos, Anais do 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás – PDPETRO 2017, 9 a 11 de novembro, Maceió – AL.

M.M.S. Souza, V.B. Regueira, G.M.N. Costa, S.A.B. Vieira de Melo, Influência da caracterização na quantidade de asfalto precipitado com injeção de CO₂, Anais do III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e IV Workshop de Engenharia de Petróleo - CONEPETRO 2018, 8 a 10 de agosto, Salvador – BA.

M.M.S. Souza, G.M.N. Costa, S.A.B. Vieira de Melo, Predição do onset de precipitação de asfaltenos por injeção de CO₂ através do cálculo da densidade do óleo, Anais do COBEQ 2018 – XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 23 a 26 de setembro, São Paulo – SP.

M.M.S. Souza, F.P. Nascimento, G.M.N. Costa, S.A.B. Vieira de Melo, A New Method To Detect the Asphaltene Onset Precipitation, Proc. XI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design - EQUIFASE 2018, October, 22-25, 2018, Córdoba, Argentina.

F.P. Nascimento, **M.M.S. Souza**, G.M.N. Costa, S.A.B. Vieira de Melo, Modeling of Asphaltene Onset Pressure from few Experimental Data: A Comparative Evaluation of the Hirschberg Method and the CPA Equation of State, Energy & Fuels, 33 (2019) 3733-3742.