

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por MARCO
ANTONIO CARDOSO e aprovada
pela comissão julgadora em 15.12.1992

R. Mohamed
ORIENTADOR

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO E
DO EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS
DE PETRÓLEO PARAFÍNICAS PESADAS
UTILIZANDO EQUAÇÕES DE ESTADO

53/92

Autor: Marco Antonio [Cardoso 6/842]
Orientador: Rahoma Sadik [Mohamed]

Dezembro, 1992

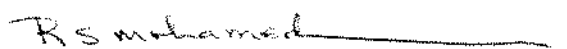


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

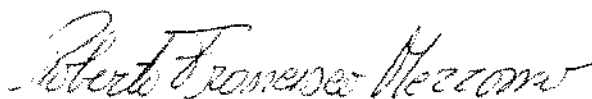
A dissertação "Estudo do Comportamento Volumétrico e do Equilíbrio de Fases de Misturas de Petróleo Parafínicas Pesadas Utilizando Equações de Estado", elaborada por Marco Antonio Cardoso e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pela Sub-Comissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 15 de dezembro de 1992

Banca Examinadora



Rahoma Sadik Mohamed, Ph.D.



Roberto Francisco Mezomo, Ph.D.



Carlos Alberto Gasparetto, Ph.D.

Aos
meus pais
Hilto
e
Ermelinda

AGRADECIMENTOS

A Deus que dá vida à minha vida.

À Rosana pelo grande apoio e incentivo dispensado.

À minha tia Rosa Maria pela atenção dedicada.

Aos meus irmãos Marcio, Marcelo e Monica por serem minha família.

Ao Prof.Dr.Rahoma Sadik Mohamed pela valiosa orientação na realização desse trabalho.

Aos colegas do Mestrado em Engenharia de Petróleo pela amizade e companheirismo.

Aos professores da Unicamp pelo conhecimento recebido.

À UNICAMP pelo apoio tecnológico.

À PETROBRÁS pela oportunidade de realização desse trabalho.

Aos funcionários do CENPES/DIGER/SEAREV pelo auxílio nos experimentos realizados.

SUMÁRIO

O objetivo deste trabalho consiste em estudar o comportamento volumétrico e o equilíbrio de fases de alguns óleos parafínicos pesados brasileiros e desenvolver um método de ajuste da equação de estado de Peng-Robinson para que a mesma possa prever o comportamento PVT das misturas com maior confiabilidade.

Utilizadas três amostras pesadas de petróleo com características basicamente parafínicas. Essas amostras foram usadas na realização dos seguintes experimentos: determinação da pressão de saturação e simulação de processos de expansão a massa constante e de liberação diferencial.

A fração pesada das amostras foi dividida em pseudo-componentes caracterizados por diversas correlações. Foi utilizado o método de análise de sensibilidade para escolher os melhores parâmetros da equação de estado para serem ajustados através de um método de regressão não linear.

Através da análise de sensibilidade verificou-se que o cálculo da pressão de saturação é mais sensível à pressão crítica do pseudo-componente mais pesado, enquanto a sensibilidade da composição da fase gasosa em um processo de liberação diferencial é maior para a temperatura crítica do pseudo-componente mais pesado.

Verificado que o número de pseudo-componentes em que a fração pesada (C_7^+) é dividida não altera o cálculo da pressão de saturação, enquanto que na liberação diferencial produz grandes mudanças.

Foram feitas comparações das propriedades volumétricas calculadas pela equação de Peng-Robinson ajustada pelo método de translação de volumes com os resultados obtidos pela equação de Martin, verificando-se de um modo geral que os resultados obtidos por ambas equações foram próximos dos dados experimentais.

Os fundamentos teóricos desenvolvidos foram utilizados na elaboração de um programa computacional para descrever o comportamento PVT de misturas de petróleo através de equações de estado.

ABSTRACT

The objective of this work was to study the volumetric behaviour and the phase equilibrium of some brazilian paraffinic crude oils and to develop a method for fitting the Peng-Robinson equation of state to predict the PVT behaviour of these mixtures with more reliability.

Several experiments for the determination of bubble point pressures and the simulation of constant mass expansion and differential liberation processes were realized for each of the three paraffinic oils chosen in this study.

The plus fraction of the samples was split in pseudo-components characterized by several correlations. The method of sensitivity analysis was utilized to choose the best parameters of the equation of state to be adjusted. The parameter fit was done using a method of nonlinear regression.

The sensitivity analysis revealed that the saturation point pressure is most sensitive to the critical pressure of the heaviest pseudo-component, while the vapor phase composition in a differential liberation process is found most sensitive to the critical temperature of the heaviest pseudo-component.

The number of pseudo-components to which the plus fraction (C_7^+) was split did not affect bubble point calculations, but significantly influenced the calculated vapor phase compositions obtained for differential liberation.

Volumetric properties calculated by the Peng-Robinson equation translated in volume compared well with the results obtained by the Martin equation. The predictions in both cases were in good agreement with experimental data.

These developments were utilized in the elaboration of a computational program to model the PVT behaviour of petroleum mixtures by an equation of state.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
NOMENCLATURA	xvi
Capítulo	
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
III. MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE FASE	15
Cálculo do Flash Bifásico	
Cálculo do Ponto de Bolha	
IV. CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA	26
Divisão em Pseudo-Componentes	
Correlações para Cálculo da Propriedades	
Correlações Propostas por Whitson	
Correlações Propostas por Cavett e Lee-Kesler	
Correlações Propostas por Twu	
Correlações Propostas por Robinson e Peng	
V. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	44
Translação de Volumes	
VI. AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO	51
Procedimento de Ajuste	
Equacionamento para Ajuste	
Método de Regressão	
VII. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS	55
Amostras Utilizadas	
Experimentos PVT	
Cromatografia	

Capítulo	Página
VIII. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	74
Amostra 1	
Amostra 2	
Amostra 3	
IX. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	128
Conclusões	
Recomendações	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
APÊNDICES	
A. PRINCIPAIS EQUAÇÕES DE ESTADO	136
Introdução	
A Equação de van der Waals	
A Equação de Peng-Robinson	
A Equação de Martin	
B. APLICAÇÃO DA REGRA DE MISTURA VDW-2	149
C. TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO	156
A Natureza do Equilíbrio	
Critérios de Equilíbrio	
A Regra de Fases	
Equilíbrio Líquido-Vapor	
D. EXPRESSÕES DAS DERIVADAS	164
Derivadas Numéricas	
E. MATRIZES DE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	166
F. FIGURAS COMPLEMENTARES	185
G. PROGRAMAS DESENVOLVIDOS	196

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
4.1. Constantes das correlações de Cavett	36
5.1. Parâmetros de translação para hidrocarbonetos	49
5.2. Coeficientes de correlação dos parâmetros de translação para hidrocarbonetos mais pesados do que o hexano	50
7.1. Composição do fluido do poço 1-JZ-2-RN	58
7.2. Composição do fluido do poço 1-VQ-1-BA	59
7.3. Composição em massa do óleo do poço 7-AR-240-BA	60
7.4. Composição molar do gás do poço Marlin-6	61
7.5. Composição molar do óleo do poço 7-AR-2-RN re combinado com o gás do poço Marlin-6	62
7.6. Pressão de saturação experimental dos fluidos utilizados	64
7.7. Volumes relativos do fluido do poço 1-JZ-2-RN em um processo de expansão a massa constante a 343.65K	66
7.8. Volumes relativos do fluido do poço 1-VQ-1-BA em um processo de expansão a massa constante a 354.05K	67
7.9. Volumes relativos do fluido re combinado do poço 7-AR-240-BA em um processo de expansão a massa constante a 363.15K.	68

Tabela	Página
7.10. Composição dos gases do fluido do poço 1-JZ-2-RN obtido por liberação diferencial a 343.65K	70
7.11. Composição dos gases do fluido do poço 1-VQ-1-BA obtido por liberação diferencial a 354.05K	71
7.12. Composição dos gases do fluido recombinado do poço 7-AR-240-BA obtido por liberações diferenciais a 363.15K	72
8.1. Caracterização da fração pesada da amostra 1 utilizando a correlação 1	77
8.2. Caracterização da fração pesada da amostra 1 utilizando a correlação 2	77
8.3. Caracterização da fração pesada da amostra 1 utilizando a correlação 3	78
8.4. Pressão de saturação da amostra 1 a 343.65K ..	82
8.5. Melhores parâmetros para serem ajustados no cálculo da pressão de saturação da amostra 1	83
8.6. Matriz de sensibilidade da liberação diferencial da amostra 1	96
8.7. Melhores parâmetros para serem ajustados no cálculo da composição da fase gasosa da amostra 1	96
8.8. Caracterização da fração pesada da amostra 2 utilizando a correlação 3	102
8.9. Pressão de saturação da amostra 2 a 354.05K ..	103
8.10. Melhores parâmetros para serem ajustados no cálculo da pressão de saturação da amostra 2	103
8.11. Melhores parâmetros para serem ajustados no cálculo da composição da fase gasosa da amostra 2	111
8.12. Pressão de saturação da amostra 3 a 323.15K ..	114

Tabela	Página
8.13 Pressão de saturação da amostra 3 a 383.15K ...	114
8.14 Matriz de sensibilidade da pressão de saturação da amostra 3	115

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
3.1. Representação física para o processo <i>flash</i> ...	17
7.1. Representação esquemática da expansão a massa constante de um óleo pesado	65
7.2. Representação esquemática da liberação diferencial de um óleo pesado	70
8.1. Peso molecular dos componentes da fração pesada da amostra 1 calculados pelas correlações 1, 2 e 3	79
8.2. Temperatura crítica dos componentes da fração pesada da amostra 1 calculadas pelas correlações 1, 2 e 3	80
8.3. Pressão crítica dos componentes da fração pesada da amostra 1 calculadas pelas correlações 1, 2 e 3	81
8.4. Volumes relativos da amostra 1 a 343.65K para pressões abaixo da saturação	85
8.5. Volumes relativos da amostra 1 a 343.65K para pressões acima da saturação	86
8.6. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 1 obtida em um processo de expansão a massa constante a 343.65K através da equação de estado de Peng-Robinson	87
8.7. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 1 obtida em um processo de expansão a massa constante a 343.65K	88

Figura	Página
8.8. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 1 obtida em um processo de expansão a massa constante a 343.65K através da equação de estado de Peng-Robinson	89
8.9. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 1 obtida em um processo de expansão a massa constante a 343.65K	90
8.10. Composição da fases líquida e gasosa da amostra 1 em um processo de expansão a massa constante a 343.65K	92
8.11. Fração molar do componente C_7^+ da amostra 1 calculada sem ajuste na pressão de 8.924MPa a 343.65K variando o número de pseudo-componentes	93
8.12. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 1 em um processo de liberação diferencial a 343.65K calculada pela equação de Peng-Robinson	94
8.13. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 1 em um processo de liberação diferencial a 343.65K calculada pela equação de Martin	95
8.14. Fração molar do componente C_7^+ da amostra 1 ajustada	97
8.15. Densidade do gás da amostra 1 obtida por liberação diferencial a 343.65K	99
8.16. Massa específica do óleo da amostra 1 obtida por liberação diferencial a 343.65K	100
8.17. Fator de compressibilidade do gás da amostra 1 obtido por liberações diferenciais a 343.65K	101
8.18. Volume relativo da amostra 2 a 354.05K para pressões abaixo da saturação	105
8.19. Volume relativo da amostra 2 a 354.05K para pressões acima da saturação	106

Figura	Página
8.20. Fração molar do componente C_7^+ da amostra 2 calculada sem ajuste na pressão de 9.9047Pa a 354.05K variando o número de pseudo-componentes	107
8.21. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 2 em um processo de liberação diferencial a 354.05K calculada pela equação de Peng-Robinson	108
8.22. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 2 em um processo de liberação diferencial a 354.05K calculada pela equação de Martin	109
8.23. Fração molar do componente C_7^+ da amostra 2 ajustada	110
8.24. Densidade do gás da amostra 2 obtida por liberação diferencial a 354.05K	112
8.25. Massa específica do óleo da amostra 2 obtida por liberação diferencial a 354.05K	113
8.26. Pressão de saturação da amostra 3 obtida através da equação de estado de Peng-Robinson	116
8.27. Pressão de saturação da amostra 3 obtida através da equação de estado de Martin	117
8.28. Volumes relativos da amostra 3 obtidos em um processo de expansão a massa constante a 363.15K utilizando a equação de estado de Peng-Robinson	118
8.29. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida por um processo de liberação diferencial a 363.15K	120
8.30. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida por um processo de liberação diferencial a 363.15K pela equação de Peng-Robinson ajustada	121

Figura	Página
8.31. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 3 em um processo de liberação diferencial a 363.15K calculada pela equação de Peng-Robinson	122
8.32. Composição das fases líquida e gasosa da amostra 3 em um processo de liberação diferencial a 363.15K calculada pela equação de Martin	123
8.33. Fração molar do componente C_7^+ da amostra 3 ajustada	124
8.34. Densidade do gás da amostra 3 obtida por liberação diferencial a 363.15K	125
8.35. Massa específica do óleo da amostra 3 obtida por liberação diferencial a 363.15K	126
8.36. Fator de compressibilidade do gás da amostra 3 obtido por liberações diferenciais a 363.15K	127
F.1. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 2 obtida em um processo de expansão a massa constante a 354.05K através da equação de estado de Peng-Robinson	186
F.2. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 2 obtida em um processo de expansão a massa constante a 354.05K	187
F.3. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 2 obtida em um processo de expansão a massa constante a 354.05K através da equação de estado de Peng-Robinson	188
F.4. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 2 obtida em um processo de expansão a massa constante a 354.05K	189
F.5. Composição da fases líquida e gasosa da amostra 2 em um processo de expansão a massa constante a 354.05K	190

Figura	Página
F.6. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida em um processo de expansão a massa constante a 363.15K através da equação de estado de Peng-Robinson	191
F.7. Fração volumétrica das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida em um processo de expansão a massa constante a 363.15K	192
F.8. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida em um processo de expansão a massa constante a 363.15K através da equação de estado de Peng-Robinson	193
F.9. Fração molar das fases líquida e gasosa da amostra 3 obtida em um processo de expansão a massa constante a 363.15K	194
F.10. Composição da fases líquida e gasosa da amostra 3 em um processo de expansão a massa constante a 363.15K	195

NOMENCLATURA

Letras Romanas:

- a parâmetro das equações de estado de van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Martin
constante tabela da equação de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin
- a_n constante da correlação de Cavett
- A parâmetro para a forma cúbica em Z das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Martin
- A_0 constante tabela da equação de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin
- b parâmetro das equações de estado de van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Martin
constante tabela da equação de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin
- b_n constante da correlação de Cavett
- B parâmetro para a forma cúbica em Z das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Martin
- B_0 constante tabela da equação de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin
fator volume de formação
- c parâmetro da equação de estado de Martin
constante tabelada da equação de Beattie-Bridgman e Benedict-Webb-Rubin

- C parâmetro para a forma cúbica em Z da equação de estado de Martin
- C_0 constante tabela da equação de Benedict-Webb-Rubin compressibilidade do óleo
- d coeficiente da correlação para translação de volumes
- d_{ij} coeficiente de interação binária para o parâmetro b
- e coeficiente da correlação para translação de volumes
- f indica uma função fugacidade
- $\hat{f}_i$ fugacidade do componente i na mistura
- fw fração peso
- G energia livre de Gibbs
- H entalpia livre de Gibbs
- K_i fator de caracterização de Watson
constante de equilíbrio do componente i
- L fração molar da fase líquida
- m parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong
- M peso molecular
- n número de moles
numero de componentes
- P pressão
- P_c pressão crítica
- P_r pressão reduzida
- R constante universal dos gases
- R_i razão das fugacidades das fases líquida e gasosa do componente i
- S entropia

T temperatura
 T_{bm} temperatura de bolha média molar
 T_{bw} temperatura de bolha média peso
 T_c temperatura crítica
 T_r temperatura reduzida
 T_b temperatura normal de ebulição
 v volume específico
 V fração molar da fase gasosa
 V_{sat} Volume da mistura no ponto de saturação
 V_t Volume total da mistura
 $\underline{V}$ Volume total da mistura
 x_i fração molar do componente i na fase líquida
 y_i fração molar do componente i na fase gasosa
 y_t fração molar total da fase gasosa
 z_i fração molar do componente i na mistura
 Z fator de compressibilidade
 z_c fator de compressibilidade crítico experimental de cada substância

Letras Gregas

α fase
 α_i parâmetro na equação de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong
 δ_{ij} coeficiente de interação binária do parâmetro a
 ϵ tolerância ou incremento de uma variável

- ϕ coeficiente de fugacidade
- μ potencial químico
- γ constante tabela da equação de Benedict-Webb-Rubin
parâmetro calculado para acelerar a convergência de K
massa específica
densidade
- ω_i fator acêntrico do componente i
- θ parâmetro da correlação de Riazi e Daubert

Subscritos

- c indica o ponto crítico
- i indica um determinado componente
- r indica uma propriedade reduzida

Sobrescritos

- α refere-se à fase α
- β refere-se à fase β
- o indica uma condição de referência
- s indica uma condição de saturação
- l indica a fase líquida
- v indica a fase gasosa
- j indica uma determinada etapa de um processo iterativo

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Coexistem em praticamente todas as áreas de produção de petróleo, incluindo reservatórios, poços, equipamentos de produção e plantas de processamento, as fases líquida e gasosa. O conhecimento das propriedades do fluido e do comportamento de fases é necessário para calcular o volume de óleo *in place*, quantidade recuperada por depleção primária e obtida por recuperação suplementar, além de fundamental para a solução de possíveis problemas que ocorrem em reservatórios [21]. Devido à natureza complexa dos fluidos de reservatórios de petróleo [34] e do frequentemente complicado comportamento de fase observado em condições de elevada pressão e temperatura, as propriedades do fluido e o comportamento de fase tem sido medidos experimentalmente [40,49].

Um método acurado e confiável para previsão do comportamento de fases, baseado em alguns dados experimentais e em equações de estado [6,16,32,34,43], permite o cálculo de importantes informações com uma economia considerável de custos e tempo em relação às medida experimentais.

Para que uma equação de estado seja de utilidade na modelagem PVT de uma mistura natural de hidrocarbonetos, deve-se ajustá-la [1,4,40] para reproduzir dados experimentais dessa mistura, tais como: *ponto de bolha*, *processos de expansão a massa constante* e *liberação diferencial* etc. Isso se deve, além das imprecisões próprias da equação, à complexidade da mistura. Tal complexidade torna impossível a identificação de todos os

componentes da mistura e a determinação de suas propriedades críticas para serem utilizadas nas equações de estado. Para solucionar este problema agrupa-se todos os elementos acima de um determinado número de carbono em um único componente, chamado de pseudo-componente, e a partir de alguns dados experimentais como o peso molecular e a massa específica ou densidade, determina-se as propriedades críticas desse pseudo-componente através de correlações. Os detalhes sobre a caracterização e algumas correlações utilizadas encontram-se no capítulo IV.

O ajuste de equações de estado torna-se muito importante principalmente no cálculo das propriedades da fase líquida de uma mistura bifásica, que representa a maior imprecisão das equações de estado, como: Redlich-Kwong (RK) [34], Soave-Redlich-Kwong (SRK) [43], Peng-Robinson (PR) [32] etc. A previsão correta das propriedades da fase líquida das misturas pesadas de hidrocarbonetos é particularmente importante nos cálculos de estabilidade dessa fase, por exemplo, quando se procura modelar a precipitação de parafinas.

Portanto, é fundamental que, antes de qualquer aplicação que envolva o comportamento multifásico de uma mistura, seja feito um ajuste da equação de estado utilizada para que a mesma possa descrever o comportamento PVT da mistura analisada. Os dados usados na realização do ajuste são obtidos através de: 1) processos de liberação, conduzidos a volume constante; 2) processos de expansão conduzidos a massa constante; 3) liberação diferencial; 4) determinação do ponto de bolha e do ponto de orvalho, tendo por objetivo reproduzir as diversas condições a que uma mistura fica sujeita, tanto no reservatório quanto nos sistemas de produção. A simulação matemática desses processos é conseguida através de relações baseadas na termodinâmica do equilíbrio, que podem ser quantitativamente expressas utilizando-se equações de estado. Os detalhes sobre o equilíbrio termodinâmico de fases encontram-se no apêndice C.

Devido ao fato das equações para o cálculo do equilíbrio de fases serem altamente complexas, o ajuste da equação de estado utilizada poderá ser por tentativa e erro ou por algum método de regressão não linear.

No ajuste de uma equação de estado existem determinadas variáveis que podem ser ajustadas como a *temperatura crítica*, a *pressão crítica* e o *fator acêntrico dos pseudo-componentes*, uma vez que os mesmos são calculados por correlações, além dos *coeficientes de interação binária*. Torna-se então fundamental determinar quais os parâmetros mais relevantes para o ajuste e o número mínimo de variáveis ajustadas que produzem um ajuste eficiente e requeiram um mínimo de dados experimentais.

O objetivo deste trabalho consiste em estudar o comportamento volumétrico e o equilíbrio de fases de alguns óleos parafínicos pesados brasileiros e desenvolver um método de ajuste da equação de estado de Peng-Robinson para que a mesma possa prever o comportamento PVT de misturas com maior confiabilidade. Será utilizado o método de análise de sensibilidade para decidir quais termos da equação de estado precisam ser ajustados e quais dados experimentais são necessários para simular os demais processos termodinâmicos.

Utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson por esta *predizer a massa específica da fase líquida com maior precisão em relação às outras equações de estado cúbicas* [15,32], embora essas equações possam ser aplicadas, com resultados semelhantes. Foram realizadas comparações com os resultados obtidos através das equações de Peng-Robinson e de Martin. A escolha de uma delas depende apenas da disponibilidade de dados e parâmetros necessários ao seu uso, assim como a capacidade da equação para representar o comportamento de uma mistura em particular.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Os simuladores numéricos composicionais atuais, usados na simulação de reservatórios, fazem uso de equações de estado, cúbicas geralmente, nos cálculos de equilíbrio termodinâmico de fases [40]. Ao longo do tempo o simulador descreve o movimento dos fluidos no reservatório e calcula o estado de equilíbrio numa série de pontos determinados, chamados de nós do reservatório. Portanto, em cada nó do reservatório, as pressões e a fração molar de cada componente nas fases líquida ou gasosa são calculadas ao longo do tempo.

As predições de desempenho de um reservatório precisam da simulação composicional e da caracterização do comportamento PVT das fases líquida e gasosa no equilíbrio. Um tratamento similar também é requerido quando se estuda os métodos de recuperação terciária, envolvendo injeção de polímeros e/ou dióxido de carbono [40]. Os dados que caracterizam o comportamento PVT das fases em equilíbrio são obtidos experimentalmente para uma determinada mistura multicomponente através de processos termodinâmicos específicos. A determinação experimental envolve equipamentos sofisticados, ficando limitada a certas condições de pressão e temperatura. Atualmente, um certo número de equações de estado cúbicas tem sido utilizadas para o cálculo do equilíbrio termodinâmico [16,32,34,43]. Maiores detalhes sobre o equilíbrio termodinâmico encontram-se no apêndice C.

Uma equação de estado é definida como uma equação que

expressa a relação entre pressão, temperatura e volume de gases e líquidos [18]. Deste modo, a primeira equação de estado conhecida é a equação dos gases ideais, dada por:

$$Pv = RT \quad (2.1)$$

Através de experimentos verifica-se que os gases reais não obedecem à equação (2.1). Foi observado que a melhor maneira de escrever a equação de estado para gases reais seria adicionar um fator de correção à equação dos gases ideais. Isso resulta em:

$$Pv = ZRT \quad (2.2)$$

onde o fator de correção Z é conhecido como fator de compressibilidade e a equação (2.2) como equação de estado da compressibilidade [18].

O fator de compressibilidade Z é dado pela razão do volume ocupado pelo fluido a uma dada pressão e temperatura pelo volume que o fluido ocuparia se o comportamento fosse o de um gás ideal à mesma pressão e temperatura, portanto:

$$Z = \frac{V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} \quad (2.3)$$

O fator de compressibilidade não é constante, mas varia em função da composição, da pressão e da temperatura.

Para um gás ideal, $Z = 1.0$. Para líquidos, Z é um número pequeno; para gases reais Z pode ser maior ou menor do que 1.0; no ponto crítico o valor de Z_c está entre 0.27 e 0.29 [21].

A teoria dos gases não reais é bem desenvolvida em bases matemáticas, mas para prover uma relação PVT analítica, algumas afirmações precisam ser feitas com relação as energias

intermoleculares das moléculas que compreendem o sistema. Até o presente, somente aproximadamente tem sido possível delinear tais energias. A teoria, de qualquer modo, levou a um conceito útil conhecido como Teorema dos Estados Correspondentes. Este teorema propõe que os valores das propriedades termodinâmicas de diferentes materiais podem ser comparados quando a propriedade é dividida por seu valor no ponto crítico. Aplicando na equação (2.2), tem-se:

$$Z = f(Z_c, Pr, Tr) \quad (2.4)$$

onde Pr é a pressão reduzida, P/P_c e Tr é a temperatura reduzida, T/T_c . A $f(\)$ é então universal. Se Z_c é agora assumido ser aproximadamente o mesmo para todas substâncias, então $Z = f(Pr, Tr)$.

Uma forma mais precisa da equação (2.2) foi apresentada por Pitzer et alii [21], que substituiu Z_c um por parâmetro chamado fator acêntrico. Nessa relação:

$$Z = Z^{(0)}(Tr, Pr) + \omega Z^{(1)}(Tr, Pr) \quad (2.5)$$

O fator acêntrico, ω , foi desenvolvido como uma medida da diferença na estrutura entre o material de interesse e um gás esfericamente simétrico como o argônio (onde ω é essencialmente zero). ω é definido como:

$$\omega = - \log_{10} P_{v_{pr}} - 1 \quad (2.6)$$

onde $P_{v_{pr}}$ é a pressão de vapor reduzida a $Tr = 0.7$.

As funções $Z^{(0)}$ e $Z^{(1)}$ da equação (2.5) dependem somente de Tr e Pr . As tabelas originais dessas funções dadas por Pitzer et alii [21] foram preparadas a partir da análise de dados experimentais.

Apesar dos fatores de compressibilidade tabulados de Hougen ou Pitzer serem bastante úteis, eles têm sido essencialmente substituídos por equações de estado analíticas, as quais são mais convenientes para os cálculos computacionais. Geralmente tais equações são explícitas na pressão e são da forma:

$$P = f(T, V) \quad (2.7)$$

O objetivo de muitos pesquisadores foi e é obter uma equação que possa ajustar os dados de quaisquer substâncias, descrevendo a transição vapor-líquido, mediante a escolha apropriada dos parâmetros pertencentes à equação. Não foi possível até agora encontrar uma equação cumprindo esses objetivos com absoluta precisão. Existem, no entanto, várias equações convenientes para diversas aplicações.

A primeira equação de estado prática foi proposta por J.D.van der Waals, [6] em 1873, e tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.8)$$

onde a e b são constantes positivas, características de cada substância particular e dadas por:

$$a = 0.421875 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.9)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.10)$$

O termo $[a/v^2]$ leva em conta as forças de atração entre as moléculas, que tornam a pressão mais baixa que a exercida por um gás ideal. A constante b leva em conta as dimensões finitas das moléculas, que tornam o volume maior que o de um gás ideal. Quando a e b são nulas, a equação se reduz a do gás ideal, que é

aquela na qual, à medida que a pressão diminui, as moléculas individuais ficam cada vez mais separadas, e o volume real das moléculas se torna uma fração cada vez menor do volume total ocupado pelo gás. Além disso, as forças de atração entre as moléculas ficam menores em virtude da distância entre elas. A equação de van der Waals [6] é sensivelmente melhor do que a equação dos gases ideais, mas sua precisão é limitada para baixas pressões. Substituindo as equações (2.9) e (2.10) na equação (2.8) verifica-se que a equação de van der Waals calcula um fator de compressibilidade crítico de 0.375.

Desde van der Waals, muitos autores propuseram variações nas relações semi empíricas. Uma das mais importantes modificações foi proposta em 1949, por Redlich e Kwong [34], que alterou o termo a/v^2 como sendo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5} v(v+b)} \quad (2.11)$$

onde:

$$a = 0.427800 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.12)$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.13)$$

A equação de estado de Redlich-Kwong calcula um Z_c de 0.333.

Desde então, numerosas modificações da equação de Redlich e Kwong [34] foram propostas (Redlich and Dunlop, 1963; Chueh e Prausnitz, 1967; Wilson, 1969; Zudkevitch e Joffe, 1970 e outros) [32]. Alguns introduziram modificações para ajustar os dados PVT de substâncias puras enquanto outros acrescentaram à equação a capacidade de prever o comportamento líquido-vapor. Uma das mais significativas modificações da equação de Redlich e Kwong [34] é aquela proposta por Soave [43] em 1972, que

substituiu o termo $a/T^{0.5}$ por um termo mais geral dependente da temperatura, $a(T)$ e calcula o valor de Z_c como 0.333.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.14)$$

onde:

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (2.15)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

sendo α um fator adimensional que se torna unitário em $T = T_c$.

A equação de Soave [43] foi rapidamente aceita no cálculo de processos envolvendo hidrocarbonetos, mas possui uma deficiência, a de não gerar valores satisfatórios para a densidade da fase líquida.

Em 1976, Peng e Robinson [32] propuseram uma equação de estado que prevê valores de densidade da fase líquida sensivelmente melhores daqueles obtidos pela equação de Soave [43]. A equação de Peng e Robinson [32] calcula o valor de Z_c como sendo 0.3074 e é dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.17)$$

sendo:

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.18)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.19)$$

Em 1967 Martin [16] propôs uma equação de estado baseada na equação de van der Waals e na translação de volumes, tal equação é dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b+c} - \frac{a}{(v+c)(v+c)} \quad (2.20)$$

onde:

$$a = (27/64) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} T_r^n \quad (2.21)$$

sendo n uma constante para cada substância, determinada através da inclinação da curva de pressão de vapor no ponto crítico.

$$b = (0.857z_c - 0.1674) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.22)$$

$$c = (0.2924 - 0.857z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.23)$$

O fator de compressibilidade crítico calculado pela equação de Martin é dado por:

$$Z_c = 0.250 + B \quad (2.24)$$

$$B = 0.857z_c - 0.1674 \quad (2.25)$$

sendo z_c o fator de compressibilidade crítico experimental de cada substância.

Pela observação do valor de Z_c obtido pelas equações verifica-se que houve um desenvolvimento das equação de estado, uma vez que os valores de Z_c calculados ficaram mais próximos dos valores reais apresentados anteriormente, os quais situam-se entre 0.27 e 0.29. Os detalhes das equações de estado utilizadas neste trabalho encontram-se no apêndice A.

Existem equações que fornecem maior exatidão do que as equações de terceiro grau, mas são necessariamente mais complicadas conforme está ilustrado pela equação desenvolvida por Beattie-Bridgeman [18], que é baseada na equação dos gases ideais. Esta equação é dada por:

$$P = \frac{RT}{v^2} \left[1 - \frac{C}{vT^3} \right] \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0(1-a/v)}{v^2} \quad (2.26)$$

onde os coeficientes a , b , c , A_0 e B_0 são constantes tabeladas para um dado componente. Embora as constantes dessa equação sejam obtidas experimentalmente a partir de dados para gases puros, a equação pode ser utilizada para misturas através das seguintes regras de mistura:

$$a = \sum_{j=1}^n y_j a_j$$

$$b = \sum_{j=1}^n y_j b_j$$

$$c = \sum_{j=1}^n y_j c_j$$

(2.27)

$$A_0 = \left(\sum_{j=1}^n y_j A_{0j}^{1/2} \right)^2$$

$$B_0 = \sum_{j=1}^n y_j B_{0j}$$

Benedict, Webb e Rubin [18] modificaram a equação de Beattie-Bridgeman produzindo uma equação com oito parâmetros ajustáveis ou constantes, resultando em:

$$P = \frac{RT}{v} + \left(\frac{B_0 RT - A_0 - C_0/T^2}{v^2} \right) + \left(\frac{bRT - a}{v^3} \right) + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c}{T^2 v^3} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left(- \frac{\gamma}{v^2} \right) \quad (2.28)$$

Os parâmetros B_0 , A_0 , C_0 , a , b , c , α e γ são tabelados para componentes puros e são funções da composição da mistura. A equação pode ser utilizada para misturas através das seguintes regras de mistura:

$$A_0 = \left(\sum_{j=1}^n Y_j A_{0j}^{1/2} \right)^2$$

$$B_0 = \sum_{j=1}^n Y_j B_{0j}$$

$$C_0 = \left(\sum_{j=1}^n Y_j C_{0j}^{1/2} \right)^2$$

$$a = \left(\sum_{j=1}^n Y_j a_j^{1/3} \right)^3$$

(2.29)

$$b = \left(\sum_{j=1}^n Y_j b_j^{1/3} \right)^3$$

$$c = \left(\sum_{j=1}^n Y_j c_j^{1/3} \right)^3$$

$$\alpha = \left(\sum_{j=1}^n Y_j \alpha_j^{1/3} \right)^3$$

$$\gamma = \left(\sum_{j=1}^n Y_j \gamma_j^{1/2} \right)^2$$

O cálculo preciso do equilíbrio de fases e propriedades PVT é um requisito importante em processos e cálculos de reservatório envolvendo gás e óleo. Usualmente, uma equação de estado é usada neste propósito. Em algumas aplicações a precisão dos cálculos pode ser insuficiente, especialmente próximo às condições críticas. O procedimento usual em tais situações é ajustar com dados experimentais, através de algum método de regressão não linear, os parâmetros da equação de estado para atender ao aumento de precisão requerido [1,4,8].

Existem publicados na literatura, vários trabalhos que

utilizam técnicas de regressão e ajuste dos parâmetros das equações de estado para reproduzir dados de laboratório. No trabalho de R.K.Agarwal, Van-Kunli e Long Nghiem [1], é proposta uma técnica de regressão na qual os parâmetros mais significativos são selecionados de uma longa série de parâmetros durante o processo de regressão. Por sua vez, K.H.Coats e G.T.Smart [4] descrevem as características de um programa PVT, incluindo a regressão, com a qual determina-se os parâmetros necessários para o ajuste de dados.

R. Gani e A. Fredenslund [8] desenvolveram um trabalho onde, através da *análise de sensibilidade* dos diferentes termos da equação, é escolhido um conjunto de parâmetros que serão utilizados no ajuste.

A técnica de análise de sensibilidade determina os parâmetros mais sensíveis da equação de estado através do cálculo da influência de cada um deles no resultado da simulação do processo PVT que se deseja estudar.

O método de Gani e Fredenslund [8] será utilizado neste trabalho devido à técnica de análise de sensibilidade ainda ser pouco empregada nos cálculos termodinâmicos, particularmente para misturas pesadas de petróleo, onde a fração pesada possui efeitos significativos sobre o comportamento das misturas. Este método é apresentado com maiores detalhes no capítulo V.

As propriedades de uma mistura multicomponente de hidrocarbonetos dependem das interações entre seus vários componentes. Na utilização de uma equação de estado no cálculo das propriedades e do comportamento de fase dos hidrocarbonetos, deve-se conhecer as propriedades críticas e os parâmetros de interação de cada componente.

A composição dos fluidos de reservatório é geralmente apresentada individualmente até o hexano mais um pseudo-

componente que engloba o heptano e todos os outros componentes mais pesados. Em alguns casos os componentes são identificados individualmente até o C_{20} . A escolha dependerá das características da mistura, dos dados necessários e das limitações dos equipamentos. Para a grande maioria dos hidrocarbonetos, e também para o CO_2 , H_2S e N_2 , as propriedades críticas, como a temperatura, a pressão e o fator acêntrico, encontram-se disponíveis na literatura [6,35]. No caso das frações pesadas dos hidrocarbonetos, são utilizadas correlações, como as propostas por: Whitson [47], Cavett e Lee-Kesler [6] [27], Twu [44] e Peng-Robinson [37], para calcular as propriedades necessárias a partir de algumas propriedades normalmente medidas da fração pesada, como a massa específica e o peso molecular. Maiores detalhes sobre as correlações utilizadas encontram-se no capítulo IV.

CAPÍTULO III

MODELAGEM DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE FASES

Uma fase é definida como uma região dentro de um sistema simples através da qual todas as propriedades são uniformes. Um sistema de uma fase é o mais simples dos sistemas. Um sistema contendo múltiplas fases é também um sistema simples desde que não existam fronteiras adiabáticas, rígidas ou impermeáveis entre as fases [21,42].

O critério da coexistência de fases em equilíbrio implica na igualdade de temperatura, pressão e potencial químico entre os componentes nas diversas fases, ou seja, equilíbrio térmico, mecânico e mássico, isto é, sem transferência de massa entre as fases.

O princípio do equilíbrio termodinâmico entre as fases é a base para o cálculo dos processos envolvidos na tecnologia do petróleo [7,10,19,20,26] como: cálculo da liberação *flash*, do ponto de bolha, do ponto de orvalho, processos de expansão ou compressão a massa e volume constantes e processos de liberação diferencial.

Neste trabalho é estudado o comportamento bifásico da mistura, composta por uma fase líquida e uma fase gasosa que possui outros fluidos além dos hidrocarbonetos, como N_2 , CO_2 e H_2S .

Expressões para cálculo do equilíbrio *flash* são derivadas da combinação de relações estequiométricas, ou seja, referentes à conservação de massa, e termodinâmicas. A

fugacidade, a qual é diretamente relacionada com o potencial químico, é a propriedade termodinâmica usada no cálculo do equilíbrio líquido-vapor. Para cada componente da mistura existem potenciais químicos a serem calculados, caracterizados por duas fugacidades, uma para a fase vapor e outra para a fase líquida. Como a fugacidade de um componente na fase líquida (ou vapor) é função da temperatura, pressão e composição (T-P-X) da fase, é necessário conhecer, ou assumir, valores de T, P e X para se estimar as fugacidades que são requeridas no cálculo das propriedades desconhecidas do sistema. Portanto, as relações estequiométricas e termodinâmicas estão necessariamente relacionadas nas expressões para cálculo do equilíbrio flash. Detalhes sobre o equilíbrio termodinâmico de fases encontram-se no apêndice C.

Cálculo do Flash Bifásico

O cálculo flash permite obter a composição e as distribuições das fases, partindo-se da temperatura, pressão e composição da mistura.

Chamando de L o número total de moles da fase líquida e de V o número total de moles da fase vapor, o balanço de uma unidade de moles da mistura entre as fases líquida e vapor fornece:

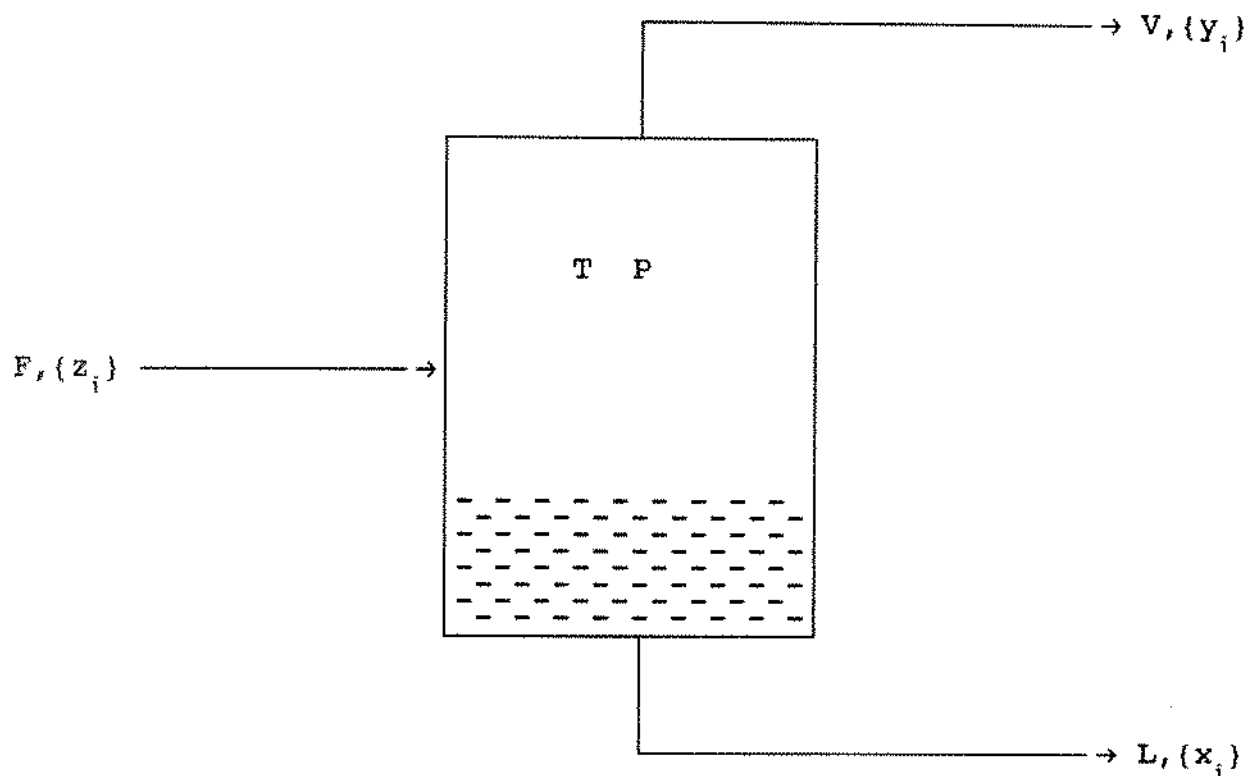
$$L + V = 1 \quad (3.1)$$

Considerando a composição global da mistura multicomponente dada pelas frações molares $z_1, z_2, \dots, z_n$, onde n é o número de componentes em uma determinada temperatura e pressão. Tendo-se uma mistura bifásica, as frações molares dos componentes da fase líquida são dadas por $x_1, x_2, \dots, x_n$ e na fase vapor são dadas por $y_1, y_2, \dots, y_n$. conforme demonstrado na figura 3.1. Desse modo o balanço de moles para o componente i é

dado por:

$$Lx_i + Vy_i = z_i \quad (3.2)$$

Figura 3.1 - Representação física para o processo *flash*



Consequentemente temos:

$$\sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (3.3)$$

Do equilíbrio termodinâmico vem a condição de que:

$$\mu_i^l = \mu_i^v$$

ou seja,

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (3.4)$$

Para reduzir o número de incógnitas, as equações (3.1) e (3.3) podem ser reescritas da forma:

$$V = 1 - L \quad (3.5)$$

$$x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \quad (3.6)$$

$$y_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} y_i \quad (3.7)$$

Sendo o coeficiente de fugacidade do componente i definido por [15] :

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (3.8)$$

A fugacidade do componente i em cada fase é dada por:

$$\hat{f}_i^l = x_i \phi_i^l P \quad (3.9)$$

$$\hat{f}_i^v = y_i \phi_i^v P \quad (3.10)$$

Sendo a constante de equilíbrio para cada componente da mistura definida por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^l \hat{f}_i^v}{\phi_i^v \hat{f}_i^l} \quad (3.11)$$

Substituindo a equação (3.5) na equação (3.2), tem-se:

$$Lx_i + (1 - L)y_i = z_i \quad (3.12)$$

Agora, substituindo as equações (3.3) e (3.11) em (3.12), tem-se:

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{L + K_i(1 - L)} = 1 \quad (3.13)$$

Utilizando-se novamente a equação (3.11) vem:

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n K_i x_i = \sum_{i=1}^n \frac{K_i z_i}{L + K_i(1 - L)} = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo as equações (3.13) e (3.14) na equação (3.3), tem-se que:

$$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{(1 - K_i) z_i}{L + K_i(1 - L)} = 0 \quad (3.15)$$

O método iterativo para o cálculo do equilíbrio flash inicia-se com valores estimados das constantes de equilíbrio para a primeira iteração, dados pela equação de Wilson [7]:

$$K_i^{(0)} = \frac{1}{Pr_i} \exp \left[5.3727 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{1}{Tr_i} \right) \right] \quad (3.16)$$

A fração molar de líquido, L , é calculada através do método de Newton-Raphson [3], da seguinte forma:

$$L^{(j)} = L^{(j-1)} - \frac{f(L)}{f'(L)} \quad (3.17)$$

com $f(L)$ dado pela equação (3.15) e $f'(L)$ dado por $\partial f(L)/\partial L$:

$$f'(L) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i - 1)^2}{[K_i + (1 - K_i)L]^2} \quad (3.18)$$

Tendo-se L , encontra-se x_i e y_i pelas equações (3.13) e

(3.14) respectivamente, o processo iterativo se repete até que o critério de convergência da equação (3.15) seja atingido:

$$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i \leq \varepsilon_1 \quad (3.19)$$

Sendo ε_1 uma tolerância especificada, geralmente em torno de 10^{-5} .

A fugacidade de cada componente em cada fase é calculada através da seguinte equação [21]:

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j [i]} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3.20)$$

Modificando a equação de estado de Peng-Robinson (2.17) para a forma cúbica do fator de compressibilidade, vem:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + \left(A - 3B^2 - 2B \right)Z - \left(AB - B^2 - B^3 \right) = 0 \quad (A.18)$$

Aplicando-se a equação de Peng-Robinson na equação (3.20) e calculando Z através da equação (A.18), calcula-se as fugacidades por:

$$\ln \frac{\hat{f}_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_{i=1}^n x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right) \quad (A.30)$$

verifica-se então se o critério de parada foi atingido, tal critério é dado por:

$$\sum_{i=1}^n (R_i - 1)^2 \leq \varepsilon_2 \quad (3.21)$$

com:

$$R_i = \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^v} \quad (3.22)$$

Sendo ε_2 , uma tolerância especificada, geralmente em torno de 10^{-12} .

Não sendo atendida a equação (3.21), então, uma nova e melhor estimativa, das constantes de equilíbrio são obtidas da relação:

$$K_i^{(j+1)} = K_i^{(j)} (\hat{f}_i^l / \hat{f}_i^v)^{(j)} \quad (3.23)$$

Repete-se o processo a partir do cálculo de um novo L , até que a equação (3.21) seja satisfeita.

No caso de misturas complexas de hidrocarbonetos, a velocidade de convergência torna-se lenta, sendo necessário utilizar, em conjunto com o método descrito, um método alternativo com o intuito de acelerar o processo de convergência [7].

As constantes de equilíbrio podem ser consideradas como longos produtos, partindo de uma estimativa inicial K_i^0 e então multiplicando pelas razões de fugacidades R_i , as quais aproximam-se de um quando o número de iterações aumenta. Isto pode ser escrito como:

$$K_i = K_i^0 \cdot R_i^1 \cdot R_i^2 \cdot R_i^3 \cdot \dots \cdot R_i^j \quad (3.24)$$

Tomando o logaritmo de ambos os lados obtêm-se:

$$\log(K_i) = \log(K_i^0) + \log(R_i^1) + \log(R_i^2) + \dots + \log(R_i^j) \quad (3.25)$$

Desde que no cálculo do equilíbrio de fases as razões de fugacidades podem mudar de valores menores do que um para valores maiores do que um, os sinais na série da equação (3.25) serão alternados. Usualmente após 20-50 iterações a função é monotônica com uma aproximação constante. Portanto, após 50-60 iterações ou mais, o processo pode ser acelerado pela substituição da parte remanescente da série por uma série geométrica onde γ é a razão entre dos termos consecutivos, desse modo têm-se:

$$\begin{aligned} \log(K_i^{j+1}) &= \log(K_i^j) + \log(R_i^j) (1 + \gamma + \gamma^2 + \dots) \\ &= \log(K_i^j) + \log(R_i^j) (1/(1-\gamma)) \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde:

$$\begin{aligned} \gamma &= \log(R_i^{j+1}) / \log(R_i^j) \\ &= \log(R_i^j) / \log(R_i^{j-1}) \\ &\approx (R_i^j - 1) / (R_i^{j-1} - 1) \end{aligned} \quad (3.27)$$

A fórmula de aceleração resultante é:

$$K_i^{(j+1)} = K_i^{(j)} R_i^{(j) (1/(1-\gamma))} \quad (3.28)$$

O método acelerado é utilizado alternativamente com o método lento, sendo que quando os valores obtidos na equação (3.19), com o método alternativo, forem piores do que aqueles obtidos tradicionalmente, desprezam-se os resultados do método acelerado e utilizam-se os do método lento.

Cálculo da Pressão de Saturação

Ponto de bolha (bubble-point) de uma mistura é definido como a pressão e a temperatura em que começa a aparecer uma quantidade infinitesimal de vapor tornando o líquido saturado, distinguindo-se ainda a pressão de bolha e a temperatura de bolha.

Teóricamente, para obter a pressão de bolha, deve-se manter a temperatura constante e variar a pressão até o aparecimento de uma porção infinitesimal de vapor. Na temperatura de bolha, mantêm-se constante a pressão e varia-se a temperatura até a saturação.

Existe também o ponto de orvalho (dew-point) de uma mistura, definido como a pressão e temperatura na qual uma quantidade infinitesimal de líquido começa a aparecer. Analogamente ao ponto de bolha temos a pressão de orvalho e a temperatura de orvalho.

Como este trabalho está voltado ao estudo de misturas pesadas de hidrocarbonetos torna-se necessário apenas os cálculos referentes ao ponto de bolha.

Baseado em tais definições, o balanço material global para um líquido saturado, é dado por:

$$L = 1 \quad (3.29)$$

E o balanço material por componente é:

$$x_i = z_i \quad (3.30)$$

Da equação (3.30) tem-se que a composição do líquido é

a própria composição global da mistura.

O cálculo do ponto de bolha segue as mesmas equações do cálculo *flash* para a determinação da fugacidade de cada componente, com a particularidade de que para o cálculo da pressão de bolha parte-se de uma estimativa inicial de pressão para uma dada temperatura e, através de um método iterativo tem-se:

$$y_i^{(j+1)} = y_i^{(j)} \frac{\hat{f}_i^l}{\hat{f}_i^v} \quad (3.31)$$

O método é utilizado até que a diferença entre $y_i^{(j+1)}$ e $y_i^{(j)}$ atinja uma tolerância estipulada, caso contrário faz-se:

$$y_i^{(j)} = y_i^{(j+1)} \quad (3.32)$$

calculando-se novamente a fugacidade do componente i na fase vapor e retornando ao método iterativo até que a diferença entre $y_i^{(j+1)}$ e y_i^j atinja uma tolerância de aproximadamente 10^{-10} .

Após o cálculo de todos y_i 's iterativamente, temos:

$$y_T = \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.33)$$

Se $y_T = 1$, então a pressão de bolha procurada é a mesma utilizada, caso contrário, tem-se:

$$P = P \cdot y_T \quad (3.34)$$

reinicia-se todo o processo até que a condição $y_T = 1$ seja satisfeita com uma tolerância de 10^{-10} .

Para o cálculo da temperatura de bolha parte-se de uma

estimativa inicial de temperatura para uma dada pressão e utiliza-se as mesmas equações do cálculo da pressão de bolha, sendo que a equação (3.34) será escrita da seguinte forma:

$$T = T / y_i \quad (3.35)$$

Na realização da simulação dos processos termodinâmicos citados nota-se que é fundamental o conhecimento das propriedades de todos os componentes da mistura. Surge então um problema. Como determinar, por exemplo, a temperatura e pressão crítica dos componentes pesados que não podem ser medidas experimentalmente?

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA

O primeiro passo para a utilização de equações de estado, na predição do comportamento PVT das fases em equilíbrio, é a caracterização da mistura. Como as misturas de petróleo são complexas e compostas por uma grande quantidade de hidrocarbonetos e alguns não hidrocarbonetos torna-se bastante oneroso identificar individualmente os componentes e suas propriedades necessárias nos cálculos. Os hidrocarbonetos leves até o hexano e alguns não hidrocarbonetos, como N_2 , CO_2 e H_2S , são facilmente obtidos por análises comuns e suas propriedades bastante conhecidas. O heptano e os componentes mais pesados têm sido historicamente reportados como uma fração combinada em razão da complexidade dos métodos analíticos que proporcionem informações adicionais a um custo razoável. A fração combinada pode conter moléculas com 20 a 30 átomos de carbono (gás condensado) até 50 a 60 ou mais átomos de carbono (óleo pesado).

As frações combinadas contém diferentes tipos moleculares de hidrocarbonetos (n-parafinas, cicloparafinas ou naftênicos e aromáticos) assim como moléculas que consistem de pelo menos dois tipos moleculares (moléculas "mistas") [49].

Este último tipo de molécula causa problemas na determinação da análise de parafina-naftênico-aromático (PNA) para caracterização da fração pesada, mas o maior problema consiste em identificar corretamente as moléculas que são uma mistura de mais de um tipo molecular, particularmente para óleos pesados e alguns condensados. Para fluidos leves tais como óleos

leves e gás condensado, as moléculas mistas podem ser fragmentadas pelo espectrómetro de massa para uma análise de PNA. Os fluidos pesados não podem ser analisados adequadamente desta maneira, e a análise de PNA por métodos químicos não proporciona bons resultados. Desde que o peso molecular e a massa específica são frequentemente medidos para a fração pesada de fluidos de reservatório, estas propriedades são selecionadas como os parâmetros básicos para determinar a natureza da fração combinada. No trabalho de Yarborough [49] são apresentados gráficos que relacionam o peso molecular e a densidade com o grau de aromaticidade da mistura. O grau de aromaticidade é uma medida do afastamento do comportamento da mistura em relação às n-parafinas.

Preferivelmente, com uma destilação completa da mistura seria possível proceder ao ajuste da equação de estado com grande precisão. Os experimentos de destilação produzem ponto de bolha, massa específica e peso molecular, tendo-se então a distribuição molar diretamente. Análises especiais dos dados de destilação podem estimar a relação parafínicos/naftênicos/aromáticos (PNA) contida em cada grupo simples de número de carbono [47].

Infelizmente, tais dados de alta qualidade são raramente disponíveis para fluidos, sendo ajustados ou preditos por uma equação de estado. Dispõem-se, da cromatografia [2], de uma análise da fração pesada, indicando uma distribuição molar até por exemplo C_{20+} , não sendo reportada a temperatura de bolha, a massa específica e o peso molecular de cada componente individualmente.

Portanto é preciso encontrar uma maneira de dividir a fração pesada em simples grupos de número de carbono com fração molar, peso molecular e massa específica que ajustem as propriedades medidas do C_{7+} . Para resolver tal problema são propostas correlações que tentam aproximar os valores

experimentais dos calculados da melhor maneira possível a partir do peso molecular e da massa específica da fração pesada.

Segundo Pedersen et alii [30], os dados de distribuição molar até C_{20}^+ são suficientes para uma determinação precisa de propriedades PVT, existindo pouca ou nenhuma vantagem em trabalhar com dados experimentais de fração molar além de C_{20}^+ .

Divisão em pseudo-componentes

Um importante fator na aplicação de uma equação de estado para cálculo das propriedades dos fluidos de reservatórios é a divisão da fração pesada em pseudo-componentes.

Trabalhar com a quantidade real de componentes da mistura possui dois grandes inconvenientes: os cálculos seriam extremamente demorados em razão da complexidade das equações envolvidas, além da impossibilidade de identificar todos os componentes da mistura com os métodos de destilação e cromatografia disponíveis.

Neste trabalho variou-se a quantidade de pseudo-componentes para verificar qual seria o menor número que produz os melhores resultados.

Determina-se então os limites de cada pseudo-componente calculando a diferença no peso molecular entre os pseudo-componentes através da seguinte expressão [47] :

$$M'_I = M_n \left\{ \exp \left[(1/NG) \ln(M_N/M_n) \right] \right\}^I \quad (4.1)$$

onde:

M' = intervalo do peso molecular do pseudo-componente

I = índice dos pseudo-componentes ($I = 1, \dots, NG$)

NG = número de pseudo-componentes

M_n = peso molecular do último elemento medido da fração pesada

M_1 = peso molecular do primeiro elemento da fração pesada

A equação (4.1) é baseada na regra de Sturge e no modelo de distribuição molar proposto por Whitson [47]. Tal modelo utiliza uma função densidade probabilidade dada por:

$$p(x) = \frac{(x - \eta)^{\alpha-1} \exp [(x - \eta) / \beta]}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (4.1A)$$

onde:

$p(x)$ = função densidade probabilidade

η = peso molecular mínimo incluído na fração pesada

β = $(M_n^+ - \eta) / \alpha$

M_n^+ = peso molecular da fração pesada

α = parâmetro ajustado a partir de dados de distribuição molar

$\Gamma()$ = função gama

Portanto, tendo-se definido a quantidade de pseudo-componente e seus limites, o passo seguinte será calcular as suas propriedades através de correlações.

Correlações para Cálculo das Propriedades

Em geral, para a caracterização da fração pesada, não são disponíveis dados de ponto de bolha e da densidade para cada componente, entretanto, podem ser relacionadas usando o fator de caracterização Watson [46], definido para cada componente por:

$$K_i = \frac{Tb_i^{1/3}}{\gamma_i} \quad (4.2)$$

onde:

K_i = fator Watson

Tb_i = temperatura de bolha (R)

γ_i = densidade (60°F/60°F)

i = índice do componente

Este fator foi desenvolvido por Watson [46] em 1933, através da observação dos dados contidos em tabelas de propriedades dos hidrocarbonetos puros. Watson notou que a razão entre a raiz cúbica da temperatura de bolha absoluta e a densidade é substancialmente constante para os hidrocarbonetos parafínicos com temperatura de bolha entre 100°F e 700°F. Quando a temperatura de bolha é expressa em graus Rankine e a densidade a 60/60°F, esta razão varia entre 12.5 e 12.8 para as parafinas. Para o benzeno a razão é 9.8.

Watson sugeriu que esta razão entre a raiz cúbica da temperatura de bolha absoluta e a densidade fosse utilizada como um fator de caracterização, denominado pelo termo "parafinidade" das frações de hidrocarboneto.

Um fator de caracterização de 12.5 indica um hidrocarboneto de natureza predominantemente parafínica. Valores baixos do fator de caracterização indicam aumento no desvio das parafinas em direção às propriedades dos naftênicos ou aromáticos

Por simplificação considera-se que a mistura possui um fator de caracterização constante, portanto, rearranjando a equação (4.2) e colocando em termos da densidade tem-se:

$$\gamma_i = \frac{Tb_i^{1/3}}{K_i} \quad (4.3)$$

Com a parafinidade da mistura constante temos que

$K_i = K_{n+}$ para todo i , então a equação (4.3) fica (unidades SI):

$$\gamma_i = 1.21644 \frac{Tb_i^{1/3}}{K_{n+}^+} \quad (4.4)$$

Utilizando a correlação proposta por Whitson [47] para determinar K_{n+} temos que:

$$K_{n+} = 3.7469 M_{n+}^{0.15178} \gamma_{n+}^{-0.84573} \quad (4.5)$$

onde:

K_{n+} = fator de caracterização da mistura

M_{n+} = peso molecular da fração pesada experimental

γ_{n+} = densidade da fração pesada experimental

Obtendo-se o fator de caracterização da mistura pode-se calcular o peso molecular de cada componente da mistura:

$$M_i = 1.6607 \cdot 10^{-4} Tb_i^{2.1962} \gamma_i^{-1.0164} \quad (4.6)$$

Desse modo é possível calcular a densidade e o peso molecular de cada componente da fração pesada. Existem vários conjuntos de correlações propostas por diferentes autores, por exemplo [4,6,36,37,44,45,47]. A seguir são apresentadas em detalhes as correlações utilizadas.

Correlações Propostas por Whitson

Para se utilizar as correlações propostas por Whitson [47] é necessário primeiramente calcular a fração peso de cada componente, dada por:

$$fw_i = \frac{Z_i M_i}{Z_{n+} M_{n+}} \quad (4.7)$$

onde:

fw_i = fração peso do componente i
 Z_i = fração molar do componente i
 M_i = peso molecular do componente i
 Z_{n+} = fração molar da fração pesada
 M_{n+} = peso molecular da fração pesada

O peso molecular dos pseudo-componentes é calculado usando a regra de mistura de Kay:

$$M_I = \sum^I \phi_i M_i \quad (4.8)$$

sendo:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{Z_I} \quad (4.9)$$

onde z_i é a fração molar de cada pseudo-componente dada pela soma das frações molares de todos elementos que o compõe.

A densidade de cada pseudo-componente é calculada utilizando-se a equação (4.7), portanto:

$$\gamma_I = \sum^I \phi_i \gamma_i \quad (4.10)$$

sendo:

$$\phi_i = \frac{fw_i}{fw_I} \quad (4.11)$$

onde fw_i é a fração peso de cada pseudo-componente dada pela soma das frações peso dos elementos que o compõe.

O fator acêntrico de cada componente é dado por:

$$\omega_i = \frac{3}{7} \left[\frac{T_{b_i}/T_{c_i}}{1 - T_{b_i}/T_{c_i}} \log P_{c_i} \right] - 1 \quad (4.12)$$

onde:

ω = fator acêntrico

T_b = temperatura de bolha (K)

T_c = temperatura crítica (K)

P_c = pressão crítica (atm)

O fator acêntrico de cada pseudo-componente vem da regra da mistura de Kay:

$$\omega_1 = \sum \phi_i \omega_i \quad (4.13)$$

As demais propriedades são calculadas por métodos baseados em relações desenvolvidas entre temperatura de bolha média molar e peso e propriedades pseudo-críticas e críticas.

Para o cálculo dessas propriedades Whitson [47] utilizou as correlações propostas por Riazi e Daubert [36] que desenvolveram uma equação simples de dois parâmetros para calcular as propriedades físicas de misturas indefinidas de hidrocarbonetos da forma:

$$\theta = a T_b^b S^c \quad (4.14-A)$$

onde θ é a propriedade a ser calculada, T_b é a temperatura de bolha e S é a densidade. Propriedades como peso molecular, índice de refração e as propriedades críticas são satisfatoriamente correlacionados por esta equação a partir de T_b e S da fração pesada ou do componente utilizado.

A temperatura de bolha média molar para os pseudo-

componentes é calculada usando a fração molar como parâmetro de mistura:

$$Tbm_I = \sum \phi_i Tb_i \quad (4.15)$$

sendo:

$$\phi_i = \frac{z_i}{z_I} \quad (4.9)$$

A temperatura de bolha média peso para os pseudo-componentes é calculada usando a fração peso como parâmetro da mistura:

$$Tbw_I = \sum \phi_i Tb_i \quad (4.16)$$

sendo:

$$\phi_i = \frac{fw_i}{fw_I} \quad (4.11)$$

Usando a relação entre temperatura de bolha média e o peso molecular do pseudo-componente, a seguinte equação é obtida para a temperatura de bolha média:

$$\overline{Tb}_I = 52.60 M_I^{0.45533} \gamma_I^{0.4628} \quad (4.17)$$

A temperatura crítica de cada pseudo-componente é calculada através da temperatura de bolha média peso:

$$Tc_I = 19.0623 Tbw_I^{0.5884} \gamma_I^{0.3596} \quad (4.18)$$

A temperatura pseudo-crítica é calculada usando a temperatura de bolha média molar:

$$Tpc_I = 19.0623 Tbm_I^{0.5884} \gamma_I^{0.3596} \quad (4.19)$$

A temperatura crítica pseudo-reduzida é definida para cada pseudo-componente como:

$$T_{prc_i} = \frac{T_{c_i}}{T_{pc_i}} \quad (4.20)$$

A pressão pseudo-crítica é calculada através da temperatura de bolha média:

$$P_{pc_i} = 1.71589 \cdot 10^{14} \cdot \overline{Tb_i}^{-3.86618} \cdot \gamma_i^{4.2448} \quad (4.21)$$

ou:

$$P_{pc_i} = 5.53028 \cdot 10^9 \cdot \overline{Tb_i}^{-2.3125} \cdot \gamma_i^{2.3201} \quad (4.22)$$

Se $\overline{Tb_i}$ for maior do que 722.6 K, utiliza-se a equação (4.21), caso contrário, a (4.22).

Através da relação gráfica entre a temperatura crítica pseudo-reduzida e a pressão crítica pseudo-reduzida, tem-se:

$$P_{prc_i} = 1 + 8.467T + 1.654T^2 + 29.56T^3 \quad (4.23)$$

sendo:

$$T = T_{prc_i} - 1 \quad (4.24)$$

e a pressão crítica é dada por:

$$P_{c_i} = P_{prc_i} \cdot P_{pc_i} \quad (4.25)$$

Correlações Propostas por Cavett e Lee-Kesler

A temperatura crítica para cada pseudo-componente, segundo Cavett [6,27], é calculada através da seguinte expressão:

$$T_c = a_0 + a_1 Tb + a_2 Tb^2 + a_3 (API) Tb + a_4 Tb^3 + a_5 (API) Tb^2 + a_6 (API)^2 Tb^2 \quad (4.26)$$

onde:

T_c = temperatura critica (R)

T_b = temperatura de bolha (F)

API = ($141.5/\gamma - 131.5$), grau ou densidade API

γ = massa específica (kg/m³)

a_n = (n = 0,...,6), constantes presentes na tabela 4.1

A pressão crítica de cada pseudo-componente, segundo Cavett, é expressa por:

$$\log P_c = b_0 + b_1 T_b + b_2 T_b^2 + b_3 (\text{API}) T_b + b_4 T_b^3 + b_5 (\text{API}) T_b^2 + \\ + b_6 (\text{API})^2 T_b + b_7 (\text{API})^2 T_b^2 \quad (4.27)$$

onde:

P_c = pressão crítica (psia)

T_b = temperatura de bolha (F)

b_n = (n = 0,...,7), constantes presentes na tabela 4.1

Tabela 4.1

Constantes das Correlações de Cavett

n	a_n	b_n
0	768.07121	2.8290406
1	1.7133693	$0.94120109 \cdot 10^{-3}$
2	$-0.10834003 \cdot 10^{-2}$	$-0.30474749 \cdot 10^{-5}$
3	$-0.89212579 \cdot 10^{-2}$	$-0.20876110 \cdot 10^{-4}$
4	$0.38890584 \cdot 10^{-6}$	$0.15184103 \cdot 10^{-8}$
5	$0.53094920 \cdot 10^{-5}$	$0.11047899 \cdot 10^{-7}$
6	$0.32711600 \cdot 10^{-7}$	$-0.48271599 \cdot 10^{-7}$
7	-----	$0.13949619 \cdot 10^{-9}$

A temperatura de bolha é calculada através da correlação proposta por Pedersen [27] :

$$T_b = \left[(MW SG^{0.9371}) / 2.4519 \cdot 10^{-7} \right]^{(1/3.2156)} \quad (4.28)$$

onde:

T_b = temperatura de bolha (K)

MW = peso molecular

SG = densidade

O fator acêntrico para cada pseudo-componente, segundo Kesler e Lee [27], é calculado por:

$$\omega = (\ln P_{br} - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.16934 T_{br}^6) / (15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6) \quad (p / T_{br} < 0.8) \quad (4.29)$$

ou:

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K - 0.007465 K + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063 K) / T_{br} \quad (p / T_{br} > 0.8) \quad (4.30)$$

sendo:

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (4.31)$$

$$P_{br} = \frac{P_b}{P_c} \quad (4.32)$$

$$K = \frac{T_b^{1/3}}{SG} \quad (4.33)$$

onde:

T_b = temperatura de bolha (R)

T_c = temperatura crítica (R)

K = fator de caracterização de Watson [47]

Correlações Propostas por Twu

No trabalho desenvolvido por Twu [44], as propriedades dos hidrocarbonetos tais como: temperatura crítica, volume crítico, pressão crítica e peso molecular, podem ser calculadas precisamente através de perturbações nas propriedades dos alcanos normais.

Segundo Twu é vantajoso escolher a família dos n-alcanos como um sistema de referência para correlacionar as propriedades dos hidrocarbonetos em vez de moléculas esféricas, pois a convergência de qualquer perturbação depende da escolha do sistema de referência: quanto mais próximo do sistema de interesse for o sistema de referência, a convergência será mais rápida. Por essa razão, os n-alcanos foram escolhidos como sistema de referência no desenvolvimento das correlações. A temperatura crítica, o volume crítico, a densidade e o peso molecular foram correlacionados por Twu [44] para os n-alcanos do C_1 ao C_{100} como função somente do ponto de bolha.

As correlações usadas para calcular as propriedades dos pseudo-componentes no sistema de referência são mostradas a seguir:

Temperatura Crítica

$$T_C^0 = T_b \left(0.533272 + 0.191017 \cdot 10^{-3} T_b + 0.779681 \cdot 10^{-7} T_b^2 - 0.284376 \cdot 10^{-10} T_b^3 + 0.959468 \cdot 10^{28} / T_b^{13} \right)^{-1} \quad (4.34)$$

Volume Crítico

$$V_c^0 = \left[1 - \left(0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.70\alpha^{14} \right) \right]^{-8} \quad (4.35)$$

Densidade

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (4.36)$$

Peso Molecular

$$T_b = \exp \left(5.71419 + 2.71579\theta - 0.28659\theta^2 - 39.8544/\theta - 0.122488/\theta^2 \right) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2 \quad (4.37)$$

onde:

$$\alpha = 1 - T_b - T_c^0 \quad (4.38)$$

e:

$$\theta = \ln MW^0 \quad (4.39)$$

Pressão Crítica

$$P_c^0 = \left(3.83354 + 1.19629\alpha^{1/2} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4 \right)^2 \quad (4.40)$$

onde:

T_c = temperatura crítica (R)

T_b = temperatura normal de bolha (R)

V_c = volume crítico ($\text{ft}^3 \text{lb}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

SG = densidade ($60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$)

P_c = pressão crítica (psia)

Para calcular as propriedades reais dos pseudo-componentes é necessário expandi-las em torno do sistema de referência dos n-alcanos. Expandindo uma propriedade g na forma de uma série de Taylor, temos:

$$g = g_0 + g_1 + g_2 + \dots + g_n \quad (4.41)$$

onde g_0 é o valor no sistema de referência, g_1 é o termo de perturbação de primeira ordem, e assim sucessivamente.

Para garantir que todas propriedades calculadas pelas correlações sejam positivas sob condições extremas, além da consideração de convergir rapidamente, é proposto um rearranjo da equação (4.41) da seguinte forma:

$$g = g_0 \left[(1 + 2f) / (1 - 2f) \right]^2 \quad (4.42)$$

onde f é definido de tal forma que, quando g é igual a g_0 , f é igual a zero. Consequentemente, as correlações para temperatura, volume e pressão críticos e peso molecular, são as seguintes:

Temperatura Crítica

$$T_c = T_c^0 \left[(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T) \right]^2 \quad (4.43)$$

$$f_T = \Delta SG_T \left[-0.362456/T_b^{1/2} + \left(0.0398285 - 0.948125/T_b^{1/2} \right) \Delta SG_T \right] \quad (4.44)$$

$$\Delta SG_T = \exp \left[5 (SG^0 - SG) \right] - 1 \quad (4.45)$$

Volume Crítico

$$V_c = V_c^0 \left[(1 + 2f_v) / (1 - 2f_v) \right]^2 \quad (4.46)$$

$$f_v = \Delta SG_v \left[0.466590/T_b^{0.5} + \left(-0.182421 + 3.01721/T_b^{0.5} \right) \Delta SG_v \right] \quad (4.47)$$

$$\Delta SG_v = \exp \left[4 (SG^{0^2} - SG^2) \right] - 1 \quad (4.48)$$

Pressão Crítica

$$P_c = P_c^0 (T_c/T_c^0) (V_c^0/V_c) \left[(1 + 2f_p)/(1 - 2f_p) \right]^2 \quad (4.49)$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[(2.53262 - 46.1955/T_b^{1/2} - 0.00127885 T_b) + \right. \\ \left. (-11.4277 + 252.140/T_b^{1/2} + 0.00230535 T_b) \Delta SG_p \right] \quad (4.50)$$

$$\Delta SG_p = \exp \left[0.5 (SG^0 - SG) \right] - 1 \quad (4.51)$$

Peso Molecular

$$\ln MW = \ln MW^0 \left[(1 + 2f_m)/(1 - 2f_m) \right]^2 \quad (4.52)$$

$$f_m = \Delta SG_m \left[|x| + (-0.0175691 + 0.193168/T_b^{1/2}) \Delta SG_m \right] \quad (4.53)$$

$$|x| = \left| 0.0123420 - 0.328086/T_b^{1/2} \right| \quad (4.54)$$

$$\Delta SG_m = \exp \left[5 (SG^0 - SG) \right] - 1 \quad (4.55)$$

Os valores de SG são os mesmos obtidos da equação (4.10), onde f_m, f_p, f_T, f_v são funções da temperatura normal de bolha e da densidade utilizadas nos cálculos do peso molecular, pressão, temperatura e volume críticos.

ΔSG = correção do peso específico

ΔSG_m = correção da densidade para o peso molecular

ΔSG_p = correção da densidade para a pressão crítica

ΔSG_T = correção da densidade para a temperatura crítica

ΔSG_v = correção da densidade para o volume crítico

θ = função do peso molecular

Um dos inconvenientes das correlações propostas por Twu é o inter-relacionamento no cálculo de propriedades como T_c , P_c e V_c , fazendo com que um erro no cálculo de uma propriedade seja propagado em um erro muito maior no cálculo de outra propriedade.

As três correlações apresentadas utilizam como dados de entrada o peso molecular e a densidade ou a massa específica da fração pesada a ser caracterizada, sendo que a escolha da correlação a ser utilizada dependerá de seu comportamento com uma determinada mistura, dificultando ou facilitando o ajuste posterior da equação de estado.

Correlações Propostas por Robinson e Peng

Em 1978 Robinson e Peng [37] desenvolveram um método para caracterizar a fração pesada de misturas de petróleo baseado nos conceitos de PNA (parafínicos, naftênicos e aromáticos). Foram desenvolvidas equações para cálculo do ponto de bolha, densidade, peso molecular, pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico, sendo a temperatura crítica calculada através do fator acêntrico, ponto de bolha e pressão crítica. O fator acêntrico é assumido com uma função linear do número de átomos de carbono.

Em 1984 Whitson [48] testou o método de Robinson e Peng e fez uma série de observações, dentre elas as mais importantes são:

- A densidade calculada nunca excede 0.875, o que é fisicamente inaceitável;
- O uso de uma curva de acumulação de massa para determinar a densidade de cada simples número de carbono é bastante irreal;
- O método proposto para estimar o valor de PNA partindo do ponto de bolha, peso molecular e densidade é facilmente sujeito a erros, resultando em composições negativas.

- O fator acêntrico das frações mais pesadas do que C_{20} são sensivelmente maiores do que aqueles estimados pelas equações propostas por Edmister [6] ou Lee-Kesler [27]. Robinson e Peng encontram um valor do fator acêntrico do C_{45} igual a dois, mostrando que a extrapolação linear não é correta para as frações pesadas, fazendo ainda indiretamente com que a temperatura crítica seja muito baixa.

Em vista dessas limitações o método de Robinson e Peng [37] não é recomendado para fluidos de reservatório contendo frações maiores do que C_{20} . A menos de que uma estimativa precisa da quantidade de PNA seja disponível por espectometria de massa ou por alguma correlação confiável, provavelmente o método não poderá ser utilizado.

Com base nas observações realizadas por Whitson [48] e nas características das misturas usadas neste trabalho, deixou-se de utilizar as correlações propostas por Robinson e Peng [37].

CAPÍTULO V

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Os cálculos precisos do comportamento de fase e propriedades PVT são um requisito importante em processos e atividades envolvendo fluidos de reservatório. Usualmente uma equação de estado é utilizada com este propósito. Para algumas aplicações a precisão do cálculo pode ser insuficiente, especialmente perto das condições críticas. O procedimento usual para tais situações é ajustar os parâmetros da equação de estado para atender ao aumento de precisão nos cálculos. Algumas questões ainda permanecem sem resposta, como a escolha dos parâmetros a serem ajustados, se é possível realizar o ajuste e em quanto determinado parâmetro pode ser ajustado.

Em seu trabalho, Gani e Fredenslund [8,9], utilizaram a análise de sensibilidade dos diferentes termos de uma equação de estado para desenvolver um conjunto de critérios e procedimentos que possam ser aplicados para melhorar os cálculos.

Gani e Fredenslund [8,9], apresentaram critérios para determinar o tipo de sensibilidade da mistura e caracterizar os problemas de sensibilidade em termos de complexidade.

O objetivo da análise de sensibilidade é estudar como cada parâmetro ou propriedade pode variar com respeito às variáveis componentes ajustáveis (T_{c_i} , P_{c_i} , ω_i) e em relação às variáveis de interação ajustáveis (k_{ij} , d_{ij}). Para isso são calculadas as matrizes de sensibilidade, definidas por [8]:

$$F_{ij} = \frac{df_j}{dp_i} \frac{p_i}{f_j} \quad \begin{matrix} j = 1, \text{ NG} \\ i = 1 \text{ NC} \end{matrix} \quad (5.1)$$

onde f_j representa a propriedade a ser ajustada e p_i representa as variáveis componentes ajustáveis.

NG é o número total de termos cujas derivadas serão determinadas. NC representa o número total de componentes da mistura. Neste trabalho as derivadas são calculadas numericamente utilizando o método de diferenças finitas centradas especificado no apêndice E.

Cada coluna da matriz F representará a sensibilidade de um termo particular com respeito a uma variável particular (por exemplo com respeito a Tc_i). Uma vez obtidas as matrizes F , os componentes da mistura que possuem os maiores termos nas matrizes são identificados. Essas informações são então analisadas para identificar o tipo de sensibilidade da mistura e para selecionar as variáveis ajustáveis que poderão ser usadas se o ajuste for requerido. Os valores dos elementos fornecem também uma estimativa de quanta variação pode ser obtida a partir do ajuste de uma determinada variável. Baseado nas matrizes F , Gani e Fredenslund classificaram as misturas como (i) sensível leve, (ii) sensível pesada ou (iii) sensível mista, dependendo da estrutura da matriz.

Uma mistura sensível leve é aquela cujo componente sensível da matriz F é um hidrocarboneto leve. Para essas misturas as variáveis componentes ajustáveis (Tc_i, Pc_i, ω_i) não podem ser ajustadas, pois esses valores são precisamente conhecidos.

Uma mistura sensível pesada é aquela cujo componente sensível é um hidrocarboneto pesado. Neste caso, as variáveis componentes ajustáveis podem ser ajustadas.

Quando nenhuma das condições acima é satisfeita, isto é, quando não há nenhum componente sensível significativo, a mistura é então chamada de sensível mista.

Os problemas de predição envolvendo misturas de petróleo podem ser divididos em três grupos [8,9]:

a) *Problemas simples*: são problemas de cálculo de propriedades globais da mistura, por exemplo, o cálculo do fator de compressibilidade e do volume da mistura. Neste tipo de problema a maior influência no cálculo da propriedade pertence ao componente presente em maior quantidade na mistura.

b) *Problemas semi-complexos*: são problemas que envolvem, além do cálculo das propriedades globais da mistura, o cálculo de propriedades individuais como os coeficientes de fugacidade de cada componente da mistura. Exemplos de problemas semi-complexos são o cálculo do ponto de bolha e do ponto de orvalho.

c) *Problemas complexos*: problemas requerendo cálculos *flash* simples ou múltiplos pertencem a essa classe. Esses problemas requerem o cálculo de propriedades totais, por exemplo densidades, assim como propriedades individuais, como as constantes de equilíbrio. As propriedades de cada produto, isto é, das fases presentes na mistura, são também calculadas.

Para todos os tipos de problema, se a mistura for sensível leve, as variáveis componentes ajustáveis não podem ser ajustadas. Usualmente elas são precisamente conhecidas. Então, somente no caso de misturas sensíveis mistas e pesadas o ajuste das variáveis componentes ajustáveis (pseudo-componentes) é possível. Pode ser notado que problemas simples para todos tipos de misturas requerem um procedimento para correção de volume. A melhor alternativa (antes do ajuste) para esses problemas é usar o método de Peneloux [13,31].

Portanto, a seleção das variáveis ajustáveis será feita principalmente para problemas semi-complexos e complexos.

O ajuste com variáveis componentes ajustáveis somente pode ser feito se pequenas mudanças puderem obter a precisão requerida. Em geral, um ajuste de aproximadamente 10% no valor original da variável não pode ser realizado, pois grandes mudanças podem levar a valores fisicamente insignificantes para a variável em questão. Por exemplo, uma grande alteração negativa na temperatura crítica do pseudo-componente mais pesado pode levar seu valor para perto de seu pseudo-componente adjacente, o mesmo acontecendo com uma grande alteração positiva na pressão crítica.

Quando grandes melhorias forem requeridas a melhor alternativa pode ser ajustar as variáveis de interação ajustáveis (k_{ij} , d_{ij}). Idealmente todos k_{ij} e d_{ij} poderiam ser ajustados para obter os melhores resultados. Como existe um máximo de $NC(NC-1)/2$ variáveis que podem ser ajustadas, este problema é bastante difícil se NC é grande. De qualquer modo, ajustando um menor número, mas sensível grupo de variáveis, pode levar a resultados bastante precisos.

Para as interações hidrocarboneto - não hidrocarboneto foram propostos valores otimizados de k_{ij} por Katz e Firoozabadi [15], Reid et alii [35] e Peng-Robinson [37]. O ajuste entretanto envolve valores de k_{ij} e d_{ij} para interações de hidrocarboneto - hidrocarboneto. Então, através de uma análise das matrizes de sensibilidade será possível identificar quais os melhores, isto é, os mais sensíveis pares de k_{ij} ou d_{ij} para ajustar.

Translação de Volumes

Esse método foi desenvolvido por Peneloux [31] baseado na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong [43], mas pode ser estendido para outras equações de estado, como no trabalho desenvolvido por Jhaveri [13], o qual aplicou o método à equação de estado de Peng-Robinson [32].

Peneloux e Rauzy [31] desenvolveram um método que preserva a coerência do cálculo das condições de equilíbrio (T, P, x_i) . Este método baseia-se na propriedade de que certas translações ao longo do eixo dos volumes pode ser feita de tal maneira que as condições de equilíbrio permanecem constantes. O método de Peneloux aplicado a equação de estado de Soave [43] chega à seguinte equação:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+c)(v+b+2c)} \quad (5.2)$$

onde:

$$c = 0.40768 (RT_c/P_c) (0.29441 - Z_{RA}) \quad (5.3)$$

sendo Z_{RA} o fator de compressibilidade de Rackett [31].

A correção proposta pelo método de Peneloux para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong permite uma boa estimativa de volume, exceto para componentes puros nas vizinhanças de seu ponto crítico, e, em menor extensão, para líquidos a pressões muito altas. Os resultados para misturas são geralmente bons e frequentemente melhores do que aqueles obtidos através da equação de estado de Peng-Robinson [32] sem ajuste.

No trabalho de Jhaveri e Youngren [13] o método de Peneloux [31], de introduzir um terceiro parâmetro em uma equação de estado de dois parâmetros, é aplicado para modificar a equação de estado de Peng-Robinson [43]. Um parâmetro de

translação é então definido a partir do parâmetro volumétrico b da equação original, sendo calculado por:

$$s = 1 - \frac{d}{M^e} \quad (5.4)$$

onde:

d, e = coeficientes de correção do parâmetro de translação
 M = peso molecular

Para caracterizar o terceiro parâmetro c_i , têm-se:

$$c_i = s_i b_i \quad (5.5)$$

Para componentes bem definidos os parâmetros de translação são dados na tabela 5.1.

Tabela 5.1

Parâmetros de Translação para Hidrocarbonetos

Componente	Parâmetro de Translação
Metano	-0.1540
Etano	-0.1002
Propano	-0.08501
Iso-Butano	-0.07935
Normal-Butano	-0.06413
Iso-Pentano	-0.04350
Normal-Pentano	-0.04183
Hexano	-0.01478

Para pseudo-componentes a caracterização dos parâmetros de translação requer a especificação dos coeficientes de correlação (d, e) da equação (5.4). Esses coeficientes podem ser obtidos pelo ajuste de dados da massa específica da fração $C7^+$ nas condições padrão (15.6°C , 1 atm). O ajuste pode ser feito com os seguintes tipos de dados:

a - Experimentos de destilação que reportem a densidade de vários cortes do $C7^+$. A massa específica dos pseudo-componentes

é calculada por alguma regra de mistura e utilizada para ajustar os coeficientes d e e .

b - Alguns experimentos de laboratório, como a depleção a volume constante e a liberação diferencial, fornecem a massa específica da fração $C7^+$ no fluido original e na fase líquida do fluido depletado. Esses dois dados são suficientes para ajustar os dois coeficientes.

c - Na ausência das informações acima é utilizada a massa específica do $C7^+$ no fluido original adotando para o coeficiente e o valor de 0.2051 que é a média dos coeficientes para os três grupos da tabela 5.2, torna-se necessário então ajustar apenas o coeficiente d .

Tabela 5.2

Coeficientes de Correlação dos Parâmetros de Translação para Hidrocarbonetos Mais Pesados do que o Hexano

Tipo do Componente	Coeficiente de Correlação	
	(d)	(e)
n-alcanos	2.258	0.1823
n-alquil-ciclohexanos	3.004	0.2324
n-alquil-benzenos	2.516	0.2008

Neste trabalho foram utilizados os dados do tipo c, pois um dos objetivos é calcular a massa específica do óleo nas várias etapas de uma liberação diferencial. Como as misturas utilizadas são basicamente parafínicas o valor do coeficiente e utilizado foi 0.1823.

Conforme afirmam Jhaveri e Youngren [13], a equação de estado de Peng-Robinson modificada para três parâmetros produz sensíveis melhorias nos cálculos do comportamento volumétrico, principalmente da fase líquida, das misturas de hidrocarbonetos.

CAPÍTULO VI

AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO

Minimização de Funções

Dada uma determinada função f que dependa de uma ou mais variáveis independentes, deseja-se encontrar o valor daquelas variáveis onde f tenha um valor mínimo. É computacionalmente desejado que isso seja feito rápido, com baixo custo e que utilize pouca memória. Frequentemente o esforço computacional é dominado pelo custo de avaliar f e talvez suas derivadas parciais com respeito a todas as variáveis, quando necessário ao método utilizado. Resumindo, todas as necessidades podem ser sintetizadas em um único objetivo: avaliar f no menor tempo possível.

Infelizmente não existe um algoritmo perfeito de minimização de funções, sendo a escolha do método baseada nas seguintes considerações:

- Existem métodos que avaliam somente a função a ser minimizada e métodos que também necessitam avaliar as derivadas da função. No caso multidimensional estas variáveis são um gradiente. Os algoritmos que usam derivadas são mais poderosos do que aqueles que avaliam somente a função, mas nem sempre o bastante para compensar o esforço computacional para calcular as derivadas.

No caso de minimização de funções multivariáveis sem o cálculo de derivadas, os seguintes métodos podem ser aplicados:

- a) Método simplex de minimização de Nelder e Mead [33]: Este método minimiza a função de um modo direto que não faz nenhuma

suposição especial sobre a própria função. Este método pode ser lento, mas pode também, em alguns casos, ser extremamente confiável. Não deve ser subestimado o fato do método ser conciso e completamente independente. O esforço computacional requerido é da ordem de N^2 , sendo N o número de dimensões.

Obs.: A palavra "simplex" não deve ser confundida com o método simplex de programação linear.

b) Método de Powell [33]: Este método pode ser utilizado quando as derivadas não puderem ser facilmente calculadas, mas não precisa ser desprezado se as mesmas puderem ser calculadas. Embora as derivadas não sejam necessárias, o método requer um sub-algoritmo de minimização unidimensional tal como o método de Brent [33]. O esforço computacional é da ordem de N^2 .

Para o caso de minimização de funções com o cálculo das derivadas existem duas famílias de métodos que podem ser utilizadas. Ambas famílias necessitam de um sub-algoritmo de minimização unidimensional, o qual pode usar ou não as derivadas.

A primeira família é a dos *Métodos dos Gradientes Conjugados* [33], como exemplificado pelo algoritmo de Fletcher-Reeves e pelo provavelmente superior algoritmo de Polak-Ribiere. Os métodos de gradiente conjugado requerem um esforço computacional pouco maior do que N , necessitam do cálculo das derivadas e de uma sub-minimização unidimensional.

A segunda família é a dos *Métodos quase-Newton* [33], como exemplificado pelo algoritmo de Davidon-Fletcher-Powell (DFP), geralmente chamado de Fletcher-Powell e pelo algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Esses métodos requerem um esforço computacional da ordem de N^2 além do cálculo das derivadas e de uma sub-minimização unidimensional.

Neste trabalho foram utilizados os métodos de Nelder e Mead e o método de Fletcher-Powell. Ambos os métodos levaram

aproximadamente o mesmo tempo de execução, com as seguintes observações:

- a programação do método de Nelder e Mead é sensivelmente mais simples, pois não é necessário o cálculo de nenhuma derivada,
- em algumas situações o método de Fletcher-Powell não converge, enquanto o método de Nelder e Mead convergiu em todas situações simuladas.

Método Simplex de Minimização de Nelder e Mead

O método simplex de minimização foi desenvolvido por Nelder e Mead [33] em 1965. O método requer somente avaliações da função, não sendo necessário calcular derivadas.

Um *simplex* é uma figura geométrica contendo N dimensões, $N+1$ pontos (ou vértices) e todos eles interconectados por seguimentos de linhas, faces poligonais etc. Em duas dimensões um simplex é um triângulo, em três dimensões um tetraedro, não necessariamente um tetraedro regular. Em geral há somente interesse em simplexes que não são degenerativos, isto é, que possuam um volume interno finito de N dimensões. Se qualquer ponto de um simplex não degenerativo é tomado como origem, então os outros N outros pontos definem as direções dos vetores que se estendem no espaço de N dimensões.

Na minimização unidimensional é possível agrupar o mínimo de tal modo que o sucesso da isolação subsequente está garantido. No espaço multidimensional tal procedimento não existe. Na minimização multicomponente o melhor que se pode fazer é dar um valor inicial às variáveis que se deseja ajustar, desse modo será obtido um vetor com N variáveis independentes. O algoritmo então faz seu próprio caminho através de uma inimaginavelmente complexa topografia de N dimensões, até encontrar o mínimo.

O método simplex de minimização não inicia-se com um simples ponto, mas com $N+1$ pontos, definindo um simplex inicial. Tomando-se qualquer ponto como o ponto inicial P_0 , então os outros N pontos podem ser obtidos por:

$$P_i = P_0 + \lambda e_i \quad (6.1)$$

onde os e_i 's são N vetores unitários e λ é uma constante caracterizada pelo comprimento do intervalo do problema, ou, pode-se ter um diferente λ_i para cada direção de vetor.

O método simplex de minimização possui uma série de passos, muitos passos somente movendo o ponto do simplex onde a função é maior ("ponto mais alto") através da face oposta do simplex para o ponto menor. Estas etapas são chamadas reflexões, e são construídas de tal modo a conservar o volume do simplex. Quando isso pode ser feito o método expande o simplex em uma ou outra direção para obter os maiores passos. Quando o método encontra uma região da superfície na forma de um "vale" ele se contrai na direção transversal e tenta descer até o ponto inferior do vale. Se existe uma região muito estreita, ele se contrai em todas direções ao redor do melhor ponto.

O critério de parada é uma questão delicada em qualquer rotina de minimização multidimensional. Com mais de uma variável independente não é possível estipular uma certa tolerância para uma variável independente simples. Normalmente é possível identificar uma etapa ou passo do algoritmo multidimensional onde o vetor distância deslocado nessa etapa é menor do que uma determinada tolerância.

CAPÍTULO VII

DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Amostras utilizadas

Amostra 1 [22]

Dados do poço e reservatório

Poço: 1-JZ-2-RN

Intervalo: 1311 / 1316m

Campo: Juazeiro

Formação: Pendência

Pressão original: 124.9kgf/cm² a 1298.95m em 18.11.90

Pressão estática atual: 120.86kgf/cm²

Dados de amostragem

Data: 08.06.91

Natureza: Fundo

Choke: 12/64 pol.

Ponto de amostragem: 1264m

Pressão de fundo: 64.0 kgf/cm² a 1264m

Temperatura de fundo: 70.5°C a 1264m

Pressão de separação: 85psig

Temperatura de separação: 26.1°C

Vazão de gás: 1671m³/dia

Densidade do gás (ar= 1.00): 0.7

Vazão de óleo: 30m³/dia

BSW: 2.0%

Dados da amostra

RG0 separação: $61.15 \text{ m}^3 \text{ std} / \text{m}^3 \text{ std}$

RG0 tanque: $14.33 \text{ m}^3 \text{ std} / \text{m}^3 \text{ std}$

RG0 total: $75.45 \text{ m}^3 \text{ std} / \text{m}^3 \text{ std}$

Bo: $1.269 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ std}$

°API do óleo do tanque: 41.43

A composição do fluido é dada na tabela 7.1.

Amostra 2 [23]

Dados do poço e reservatório

Poço: 1-VQ-1-BA

Intervalo: 1770 / 1790.3 m

Campo: Vale do Quirício

Formação: Catu

Condição do poço: Fechado

Dados de amostragem

Data: 19.02.91

Natureza: Fundo

Pressão de fundo: -

Temperatura de fundo: 80.9°C

Pressão de separação: 45psia

Temperatura de separação: 37.78°C

Razão gás-óleo: $69.31 \text{ m}^3 / \text{m}^3$

Dados da amostra

Bo: $1.258 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ std}$

Razão de solubilidade: $75.6 \text{ m}^3 \text{ std} / \text{m}^3 \text{ std}$

Massa específica do fluido: $0.712 \text{ g} / \text{cm}^3$

Viscosidade do fluido: 0.89cp

Densidade média dos gases ($\text{ar} = 1.00$): 0.865

°API do óleo do tanque: 41.80

A composição do fluido é dada na tabela 7.2.

Amostra 3

Esta amostra foi recombinação no CENPES utilizando o óleo de tanque do poço 7-AR-240-BA e o gás proveniente do poço Marlin-6.

A composição em massa do óleo encontra-se na tabela 7.3 e a composição em fração molar do gás na tabela 7.4.

A amostra foi recombinação com uma RGO de $70\text{m}^3\text{STD}/\text{m}^3\text{STD}$. Na recombinação utilizou-se 280.97g de óleo com massa específica de 0.8238 g/cm^3 a 15.6°C , perfazendo um volume de 341.066cm^3 a 15.6°C . Com a RGO pré-estabelecida foram necessários 23874cm^3 ou aproximadamente $24.10^{-3}\text{m}^3\text{STD}$ de gás.

A recombinação foi feita introduzindo-se a garrafa com o óleo em um recipiente com nitrogênio líquido. O volume de gás foi medido em um gasômetro e introduzido na garrafa. Após o gás estar na garrafa a mesma foi deixada em repouso até ficar a temperatura ambiente. Em seguida a garrafa foi aquecida, pressurizada a 300kgf/cm^2 e agitada mantendo a pressão constante para que todo o gás entrasse em solução. A composição final da amostra encontra-se na tabela 7.5.

Tabela 7.1
Composição do Fluido do Poço 1-JZ-2-RN

Componente	Mol%
N ₂	2.08
CO ₂	0.01
C1	26.52
C2	8.20
C3	9.77
IC4	2.13
NC4	3.73
IC5	1.61
NC5	1.97
C6	3.10
C7	4.17
C8	4.97
C9	3.70
C10	2.87
C11	2.15
C12	1.07
C13	1.15
C14	0.97
C15	0.91
C16	0.61
C17	0.52
C18	0.57
C19	0.40
C20 ⁺	16.83

Peso molecular C12⁺: 379.0

Massa específica C12⁺: 873Kg/m³

Tabela 7.2
Composição do Fluido do Poço 1-VQ-1-BA

Componente	Mol%
N ₂	0.02
CO ₂	0.15
C ₁	33.11
C ₂	7.10
C ₃	4.67
IC ₄	1.16
NC ₄	2.02
IC ₅	0.76
NC ₅	1.14
C ₆	2.05
C ₇	2.80
C ₈	3.72
C ₉	3.13
C ₁₀	2.76
C ₁₁	2.27
C ₁₂	1.40
C ₁₃	1.50
C ₁₄	1.31
C ₁₅	1.38
C ₁₆	1.04
C ₁₇	0.92
C ₁₈	0.84
C ₁₉	0.59
C ₂₀ ⁺	24.17

Peso molecular C₁₂⁺: 308.0

Massa específica C₁₂⁺: 868Kg/m³

Tabela 7.3
Composição em Massa do Óleo do poço 7-AR-240-BA

Componente	Massa (%)
C2	1.E-3
C3	0.08
IC4	0.18
NC4	0.32
IC5	0.45
NC5	0.65
C6	1.94
C7	3.27
C8	5.00
C9	4.42
C10	4.29
C11	3.67
C12	2.90
C13	3.15
C14	2.86
C15	3.29
C16	2.62
C17	2.60
C18	2.67
C19	2.54
C20 ⁺	53.09

Tabela 7.4
Composição Molar do Gás do Poço Marlin-6

Componente	Mol(%)
N2	0.75
CO2	0.27
C1	80.62
C2	10.12
C3	3.53
IC4	0.87
NC4	0.98
IC5	0.33
NC5	0.32
C6	0.82
C7 ⁺	1.39

Tabela 7.5
Composição Molar do Óleo do Poço 7-AR-240-BA Recombinado
Com o Gás do Poço Marlin-6

Componente	Mol (%)
N2	0.31
CO2	0.11
C1	33.26
C2	4.18
C3	1.67
IC4	0.73
NC4	1.07
IC5	0.89
NC5	1.22
C6	3.07
C7	4.52
C8	5.30
C9	4.16
C10	3.65
C11	2.84
C12	2.06
C13	2.07
C14	1.74
C15	1.88
C16	1.40
C17	1.31
C18	1.27
C19	1.15
C20 ⁺	20.15

Peso molecular C20⁺: 318.7

Massa específica C20⁺: 882.7Kg/m³

Experimentos PVT

O equipamento para realização dos experimentos PVT é composto por uma célula de aço inoxidável, projetada para resistir a pressões de até 700kg/cm^2 (9956psig) sob uma temperatura de até 177°C (350.6°F). O volume da célula utilizada é de $600\text{cm}^3 \pm 10\text{cm}^3$. A observação visual do interior da célula é feita através de uma janela de vidro de 2.5cm de espessura, por meio de um espelho. Para aquecer a célula existem aquecedores elétricos que a envolvem completamente e mantém a temperatura constante com uma precisão de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. A pressão da célula é alterada pela introdução de mercúrio através de uma bomba manual com capacidade de 100cm^3 . O volume deslocado pela bomba é medido com uma precisão de $\pm 0.001\text{cm}^3$. A pressão é controlada através de um manômetro com escala de 0 a 700kg/cm^2 com precisão de $\pm 0.05\%$.

Ponto de Bolha

Para determinação do ponto de bolha, mantém-se a célula PVT a uma determinada temperatura e pressão de maneira que todo fluido esteja na fase líquida. Então, diminui-se a pressão em pequenos intervalos até que seja possível observar o aparecimento de uma pequena bolha. Essa pequena bolha indica que, para essa condição de pressão e temperatura, o ponto de bolha foi atingido. A tabela 7.6 mostra a pressão de saturação experimental das amostras dos poços 1-JZ-2-RN e 1-VQ-1-BA na temperatura de reservatório e a amostra recombinada do poço 7-AR-240-BA em quatro temperaturas.

Na prática medem-se vários pares de pressão e volume e constrói-se um gráfico. A pressão de saturação é o ponto onde ocorre uma brusca mudança na inclinação da reta obtida.

Tabela 7.6
Pressão de Saturação Experimental Das Amostras Utilizadas

Amostra	T(K)	P(MPa)
1-JZ-2-RN	343.65	10.6892
1-VQ-1-BA	354.05	11.9709
7-AR-240-BA	323.15	13.2389
7-AR-240-BA	343.15	13.9254
7-AR-240-BA	363.15	14.7884
7-AR-240-BA	383.15	15.3473

Expansão a massa constante

A célula PVT é mantida em condições de reservatório. A pressão é então reduzida em etapas, mantendo a temperatura constante e medindo-se as mudanças de volume. O volume do ponto de saturação, V_{sat} , é utilizado como um valor padrão e os resultados são apresentados como volumes relativos, isto é, o volume total a uma dada pressão dividido por V_{sat} . O processo de expansão a massa constante é apresentado esquematicamente na figura 7.1. Valores experimentais de V_r das amostras utilizadas são dados pelas tabelas 7.7, 7.8 e 7.9.

$$V_r = \frac{V_r}{V_{sat}} \quad (7.1)$$

Para sistemas contendo óleo acima da pressão de saturação, P_{sat} , este experimento possibilita a determinação da compressibilidade do óleo, c_o , dada por:

$$c_o = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (7.2)$$

onde V é o volume na pressão $P > P_{sat}$. Para sistemas de gás condensado o fator de compressibilidade, Z , da fase gasosa é determinado. Na região de duas fases o volume relativo do

líquido é determinado, isto é, o percentual do volume de líquido no V_{sat} [24].

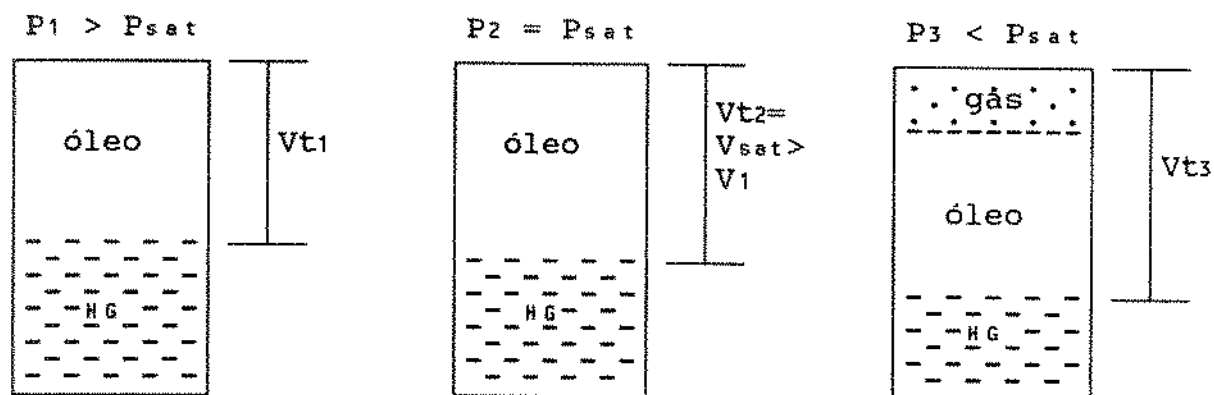


Figura 7.1 - Representação esquemática da expansão a massa constante de um óleo pesado.

Tabela 7.7

Volumes Relativos do Fluido do Poço 1-JZ-2-RN em um
Processo de Expansão a Massa Constante a 343.65K.

Pressão(MPa)	Vr(vol/vol)
29.5179	0.9736
25.5953	0.9781
21.6726	0.9829
17.6519	0.9882
13.8273	0.9939
12.8467	0.9954
11.8660	0.9968
10.8854	0.9982
10.6892	1.0000
10.6402	1.0016
10.5912	1.0032
10.5715	1.0048
10.3950	1.0098
10.0518	1.0222
9.3163	1.0530
8.3356	1.1058
7.0117	1.2082
5.7859	1.3563
4.4130	1.6411
3.7262	1.8749
2.9420	2.2929
2.1575	3.0502

Tabela 7.8
Volumes Relativos do Fluido do Poço 1-VQ-1-BA em um
Processo de Expansão a Massa Constante a 354.05K.

Pressão(MPa)	Vr(vol/vol)
35.4019	0.9701
29.5179	0.9734
27.5566	0.9788
23.6340	0.9836
19.7113	0.9889
15.7887	0.9947
12.8467	0.9988
11.9709	1.0000
11.8660	1.0032
11.7680	1.0062
11.6699	1.0093
11.5228	1.0141
11.2776	1.0224
10.6892	1.0445
10.0028	1.0746
9.0221	1.1279
7.3550	1.2595
5.7859	1.4669
4.8052	1.6750
4.1678	1.8680
3.1381	2.3581
2.5497	2.8252

Tabela 7.9

Volumes Relativos do Fluido Recombinado do Poço 7-Ar-240-BA
em um Pocesso de Expansão a Massa Constante a 363.15K.

Pressão(MPa)	Vr(vol/vol)
29.5179	0.9802
25.5168	0.9848
21.4765	0.9896
18.7208	0.9932
16.6516	0.9959
15.6121	0.9974
14.7884	1.0000
14.7194	1.0014
14.6511	1.0029
14.5138	1.0057
13.9646	1.0181
12.5132	1.0576
10.4440	1.1388
8.3748	1.2702
6.3056	1.5042
4.2365	1.9991

Liberação Diferencial

Esse experimento é realizado somente para sistemas contendo óleos pesados. O fluido de reservatório é mantido em uma célula PVT na pressão de saturação e na temperatura de reservatório. A pressão é reduzida em etapas e todo gás originado com a expansão é liberado através de um *flash* para as condições padrões, isto é, 1 atm e 15.6°C. Esse procedimento é repetido de 6 a 10 vezes. A pressão final é 1 atm e ao término do experimento a temperatura da célula é reduzida para 15.6°C. O processo de liberação diferencial é apresentado esquematicamente na figura 7.2. A composição dos gases liberados são apresentadas nas tabelas 7.10, 7.11 e 7.12. O volume resultante do óleo remanescente, V_{res} , é utilizado como um fator de normalização do volume relativo do óleo. O fator de formação, B_o , dado por:

$$B_o = \frac{V}{V_{res}} \quad (7.3)$$

é reportado para vários níveis de pressão. V é o volume de óleo a uma dada pressão e na temperatura da célula. A liberação diferencial fornece também a razão de solubilidade, R_S , que representa o volume de gás dissolvido no óleo na pressão e temperatura de reservatório por volume de óleo residual, ambos medidos nas condições padrão, além das propriedades do gás liberado como a densidade e o fator de compressibilidade. A massa específica do óleo (fase líquida) também é determinada como uma função da pressão [24].

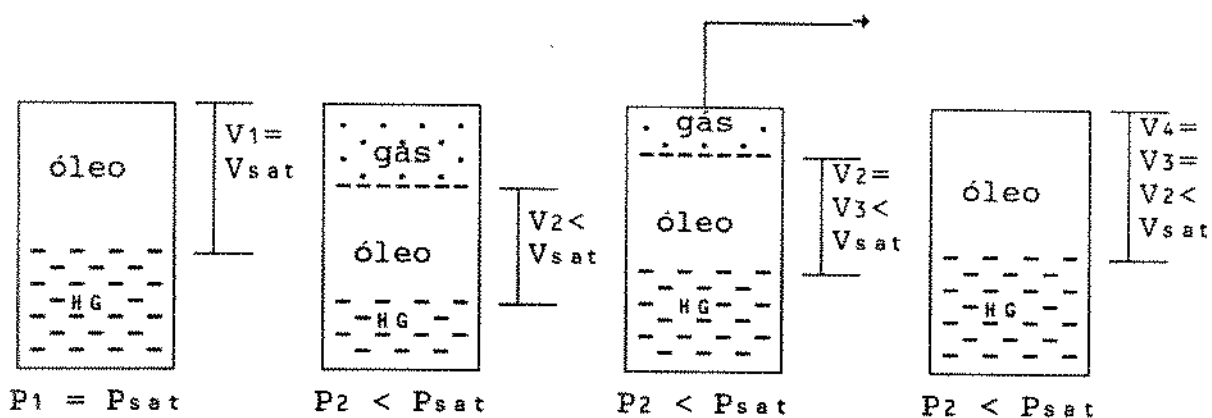


Figura 7.2 - Representação esquemática da liberação diferencial de um óleo pesado.

Tabela 7.10

Composição dos Gases do Fluido do Poço 1-JZ-2-RN Obtido por Liberação Diferencial a 343.65K.

Componente	Pressão					
	8.8260	6.8646	4.9033	2.9420	1.4710	0.0981
N ₂	12.76	10.03	6.47	3.57	1.33	0.07
CO ₂	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
C ₁	71.08	72.41	72.79	69.34	57.24	12.76
C ₂	7.82	8.79	10.54	13.62	19.02	29.88
C ₃	5.18	5.69	6.82	9.10	14.94	33.08
IC ₄	0.79	0.85	0.96	1.31	2.23	4.86
NC ₄	1.18	1.23	1.44	1.88	3.18	8.38
IC ₅	0.20	0.20	0.22	0.28	0.48	2.66
NC ₅	0.28	0.27	0.28	0.37	0.65	3.68
C ₆	0.36	0.27	0.26	0.28	0.52	3.00
C ₇ ⁺	0.32	0.23	0.19	0.22	0.38	1.61
Densidade ^a	0.751	0.746	0.755	0.795	0.921	1.456
P.Molecular ^b	21.758	21.610	21.856	23.037	26.676	42.161

^a Densidade do gás em relação ao ar (ar= 1.00)

^b Peso molecular médio do gás

Tabela 7.11

Composição dos Gases do Fluido do Poço 1-VQ-1-BA Obtido
por Liberação Diferencial a 354.05K.

Componente	Pressão					
	9.9047	7.9434	5.9820	4.0207	2.0594	0.0981
N ₂	0.98	0.70	0.44	0.26	0.08	0.02
CO ₂	0.25	0.27	0.29	0.33	0.38	0.28
C1	86.01	85.32	83.80	80.37	71.51	31.19
C2	7.66	8.38	9.48	11.58	16.15	24.91
C3	2.90	3.11	3.55	4.49	7.18	22.03
IC4	0.50	0.53	0.59	0.74	1.20	4.79
NC4	0.82	0.84	0.94	1.18	1.93	8.31
IC5	0.17	0.17	0.18	0.22	0.36	1.90
NC5	0.22	0.22	0.24	0.29	0.46	2.43
C6	0.28	0.25	0.27	0.31	0.47	2.42
C7 ⁺	0.21	0.21	0.22	0.23	0.28	1.72
Densidade ^a	0.665	0.670	0.682	0.710	0.787	1.275
P.Molecular ^b	19.272	19.404	19.763	20.562	22.789	36.933

^a Densidade do gás em relação ao ar (ar= 1.00)

^b Peso molecular médio do gás

Tabela 7.12

Composição dos Gases do Fluido Recombinado do Poço 7-AR-249-BA
Obtido por Liberação Diferencial a 363.15K.

Comp.	Pressão						
	12.5132	10.4440	8.3748	6.3056	4.2365	2.1673	0.0981
N ₂	2.54	2.08	1.67	1.25	0.79	0.30	0.08
CO ₂	0.22	0.22	0.24	0.26	0.30	0.37	0.41
C1	88.92	89.25	89.13	88.52	86.85	81.99	55.74
C2	4.89	5.27	5.74	6.45	7.89	11.15	22.83
C3	1.41	1.43	1.52	1.72	2.12	3.16	8.82
IC4	0.30	0.30	0.31	0.35	0.44	0.70	2.93
NC4	0.37	0.35	0.37	0.40	0.48	0.74	4.22
IC5	0.14	0.13	0.14	0.14	0.17	0.23	1.15
NC5	0.17	0.16	0.16	0.17	0.19	0.26	0.92
C6	0.48	0.36	0.33	0.34	0.37	0.52	1.66
C7 ⁺	0.55	0.44	0.40	0.38	0.40	0.50	1.24
Densidade ^a	0.648	0.641	0.641	0.646	0.660	0.702	0.976
P.Mol. ^b	18.762	18.573	18.573	18.719	19.122	20.226	28.256

^a Densidade do gás em relação ao ar (ar= 1.00)

^b Peso molecular médio do gás

Cromatografia

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à sua facilidade em efetuar a separação, indentificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como, por exemplo, a espectrofotometria ou a espectometria de massa [5].

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes.

Uma das formas de cromatografia mais conhecidas, e utilizada neste trabalho, é a cromatografia gasosa, que pode ser usada para separar gases e substâncias volatilizáveis.

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias, que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, serão retidas por tempos determinados e chegarão à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias [5].

CAPÍTULO VIII

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os fundamentos teóricos desenvolvidos nos capítulos anteriores foram utilizados na elaboração de um programa computacional para descrever o comportamento PVT de misturas de petróleo através de equações de estado.

O programa pode ser utilizado para calcular as propriedades do fluido baseado somente na capacidade preditiva das equações de estado de Peng-Robinson e Martin. O mais importante, entretanto, é sua capacidade de utilizar um método de análise de sensibilidade e de regressão não linear para identificar e ajustar alguns parâmetros da equação de estado, os quais são utilizados na simulação do comportamento PVT de misturas de hidrocarbonetos.

O primeiro passo no uso do programa é a definição dos componentes que fazem parte do fluido. O programa contém uma tabela interna de propriedades para o N₂, CO₂ e hidrocarbonetos puros do C₁ ao C₁₉ [5,35]. Os valores dos coeficientes de interação binária entre o N₂ e CO₂ com os hidrocarbonetos e entre os hidrocarbonetos são aqueles sugeridos por Robinson e Peng [37].

O programa possui a opção de dividir a fração pesada da mistura em vários pseudo-componentes através do método apresentado por Whitson [47], preservando a fração molar, a massa específica e o peso molecular experimentais da fração pesada.

O programa pode realizar toda a simulação do comportamento PVT do fluido. Os cálculos disponíveis são:

- a) Caracterização da fração pesada da mistura, compreendendo a divisão em pseudo-componentes e o cálculo das propriedades por correlações;
- b) Pressão de saturação e equilíbrio de fases para uma dada composição e temperatura;
- c) Densidade para uma composição, pressão e temperatura específicas;
- d) Expansão a massa constante e liberação diferencial para um determinado conjunto de pressões;
- e) Comparar com os dados experimentais;
- f) Se necessário ajustar a equação, procede à análise de sensibilidade para determinar quais parâmetros deverão se ajustados;
- g) Regressão não linear para ajuste dos parâmetros selecionados;
- h) O modelo tendo sido ajustado está pronto para ser utilizado no cálculo dos itens b, c e d nas condições onde não são disponíveis dados experimentais.

Para a realização do ajuste são necessários os seguintes dados experimentais a uma ou várias temperaturas:

- a) Pressão de saturação;
- b) Massa específica do óleo na pressão de saturação;
- c) Dados de expansão a massa constante incluindo volume relativo, fração de líquido e de gás;
- d) Liberação diferencial incluindo massa específica do óleo e composição do gás liberado;
- e) Peso molecular e massa específica da fração pesada.

Os parâmetros selecionados pela análise de sensibilidade serão ajustados por um método de regressão não linear onde os limites inferior e superior de cada variável devem ser estipulados para que os valores ajustados sejam fisicamente aceitáveis.

A apresentação e discussão dos resultados será feita em etapas para um melhor entendimento dos resultados obtidos pelas três amostras utilizadas.

As amostras utilizadas serão classificadas da seguinte maneira:

Amostra 1 - poço 1-JZ-2-RN

Amostra 2 - poço 1-VQ-1-BA

Amostra 3 - poço 7-AR-240-BA recombinação

As correlações serão classificadas da seguinte maneira:

Correlação 1 - Whitson

Correlação 2 - Cavett e Lee-Kesler

Correlação 3 - Twu

Amostra 1

A amostra 1, cuja composição é dada pela tabela 7.1, teve sua fração pesada dividida em vários pseudo-componentes e caracterizada pelas três correlações utilizadas. As tabelas 8.1 a 8.3 mostram as propriedades da fração pesada quando dividida em 2 e 6 pseudo-componentes.

Tabela 8.1
Caracterização da Fração Pesada da Amostra 1
Utilizando a Correlação 1

Comp.	P.Mol.	z	Tc(K)	Pc(MPa)	ω	Tb(K)	Zc
C7-19	151.03	0.2406	635.45	2.4325	0.4905	451.12	0.284
C20 ⁺	522.31	0.1683	1012.38	0.5427	1.1691	884.94	0.133
C7-8	114.10	0.0914	560.34	2.5792	0.3756	386.64	0.261
C9-10	141.62	0.0657	608.19	2.1455	0.4642	434.32	0.247
C11-12	167.89	0.0322	648.76	1.8581	0.5483	475.95	0.237
C13-15	201.53	0.0303	695.79	1.6025	0.6330	525.16	0.228
C16-19	242.51	0.0210	746.67	1.3744	0.7782	580.18	0.218
C20 ⁺	522.31	0.1683	1012.38	0.5427	1.1691	884.94	0.133

Tabela 8.2
Caracterização da Fração Pesada da Amostra 1
Utilizando a Correlação 2

Comp.	P.Mol.	z	Tc(K)	Pc(MPa)	ω	Tb(K)	Zc
C7-19	154.38	0.2406	658.62	1.6227	0.4905	497.23	0.239
C20 ⁺	519.49	0.1683	940.81	0.9181	1.1421	782.19	0.180
C7-8	116.62	0.0914	604.82	1.7979	0.3756	448.15	0.248
C9-10	144.77	0.0657	643.96	1.6440	0.4642	484.74	0.241
C11-12	171.61	0.0322	676.56	1.5238	0.5483	515.62	0.234
C13-15	205.99	0.0303	713.22	1.3947	0.6330	551.01	0.225
C16-19	247.88	0.0210	751.88	1.2641	0.7782	589.33	0.215
C20 ⁺	519.49	0.1683	940.81	0.9181	1.1421	782.19	0.180

Tabela 8.3
Caracterização da Fração Pesada da Amostra 1
Utilizando a Correlação 3

Comp.	P.Mol.	z	Tc(K)	Pc(MPa)	ω	Tb(K)	Zc
C7-19	148.04	0.2406	635.17	2.1573	0.4905	456.49	0.248
C20 ⁺	524.82	0.1683	940.87	1.0393	0.9064	775.98	0.196
C7-8	111.84	0.0914	569.02	2.6170	0.3756	394.01	0.257
C9-10	138.83	0.0657	618.34	2.2332	0.4642	441.63	0.249
C11-12	164.57	0.0322	658.54	1.9669	0.5483	481.56	0.243
C13-15	197.54	0.0303	702.62	1.7189	0.6330	526.42	0.236
C16-19	237.71	0.0210	747.81	1.50.94	0.7782	573.44	0.229
C20 ⁺	524.82	0.1683	940.87	1.0393	0.9064	775.98	0.196

Comparando-se o peso molecular, a temperatura e a pressão crítica da mistura com as propriedades das normais parafinas, como mostram as figuras 8.1 a 8.3, verifica-se que os valores calculados para o peso molecular pelas 3 correlações são próximos daqueles das normais parafinas, enquanto que para a temperatura e pressão crítica os valores encontrados pela correlação 2 desviam sensivelmente dos valores das n-parafinas e dos calculados pelas correlações 1 e 3.

Após realizada a caracterização, foi calculada a pressão de saturação da mistura na temperatura de reservatório, 343.65K, em função do número de pseudo-componentes da fração C7⁺ e da correlação utilizada, como apresentado na tabela 8.4. Verifica-se que a pressão de saturação praticamente não depende do número de pseudo-componentes em que a fração pesada é dividida, pois acima de dois pseudo-componentes a pressão de saturação é praticamente constante para cada correlação. Nota-se que a equação de estado de Martin com a fração pesada caracterizada pela correlação 3 está superestimando a pressão de saturação enquanto que a equação de Peng-Robinson a subestima. Os melhores valores foram obtidos pelas equações de Peng-Robinson e Martin com a fração pesada caracterizada pela

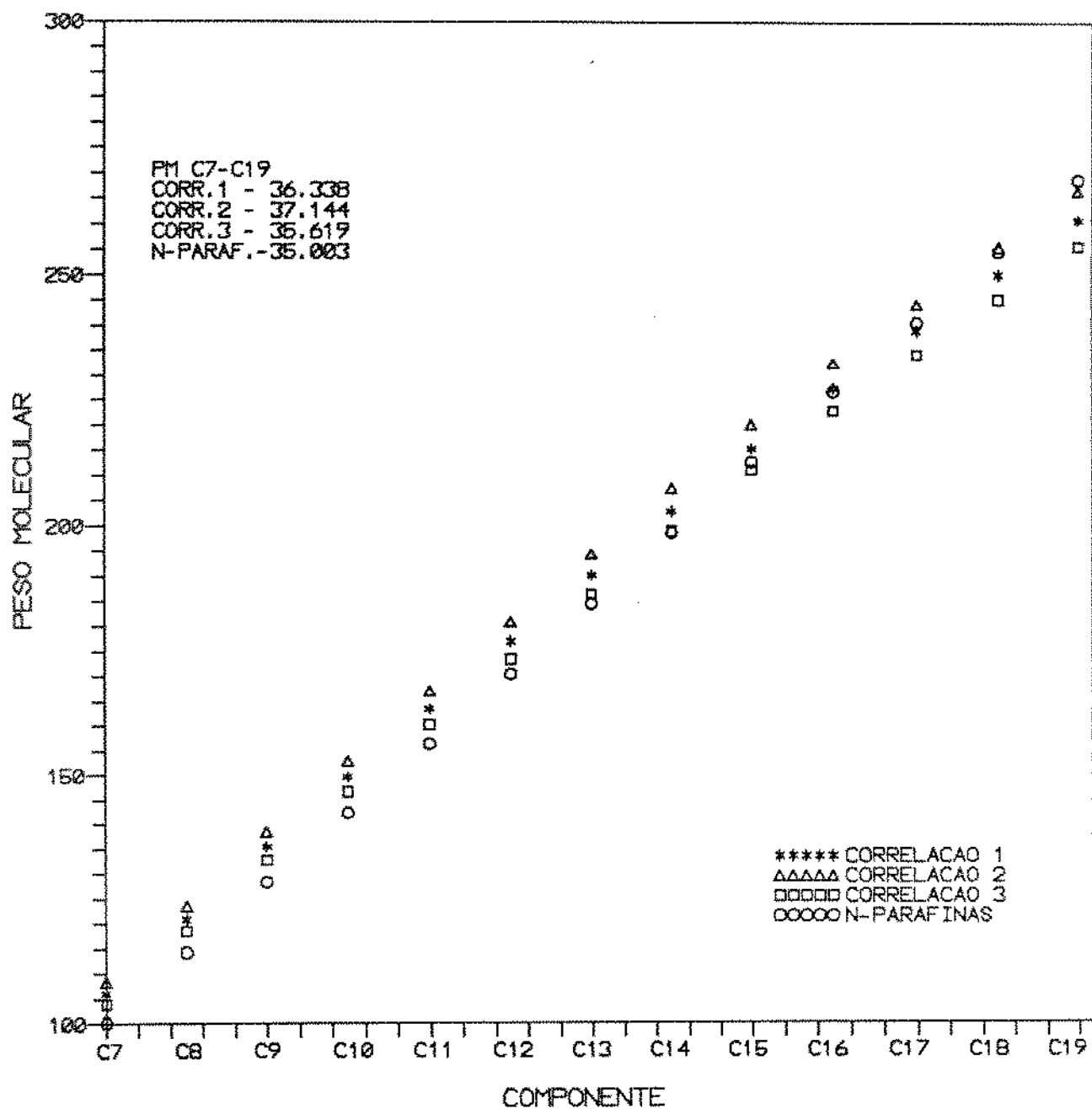


FIGURA 8.1 - PESO MOLECULAR DOS COMPONENTES DA FRACAO PESADA DA AMOSTRA 1
 CALCULADOS PELAS CORRELACOES 1, 2 E 3.

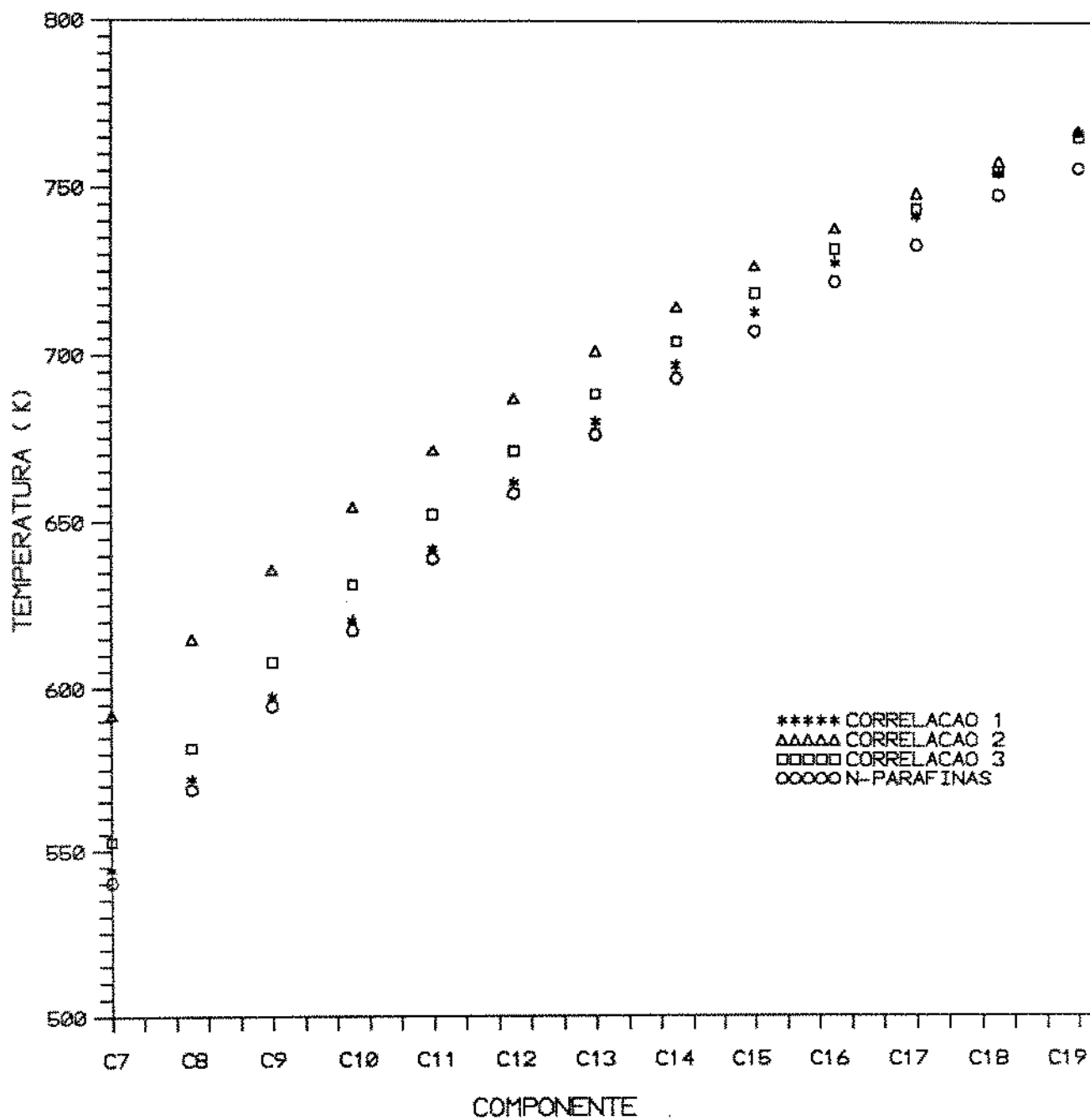


FIGURA B.2 - TEMPERATURA CRITICA DOS COMPONENTES DA FRACAO PESADA DA AMOSTRA 1
 CALCULADOS PELAS CORRELACOES 1, 2 E 3.

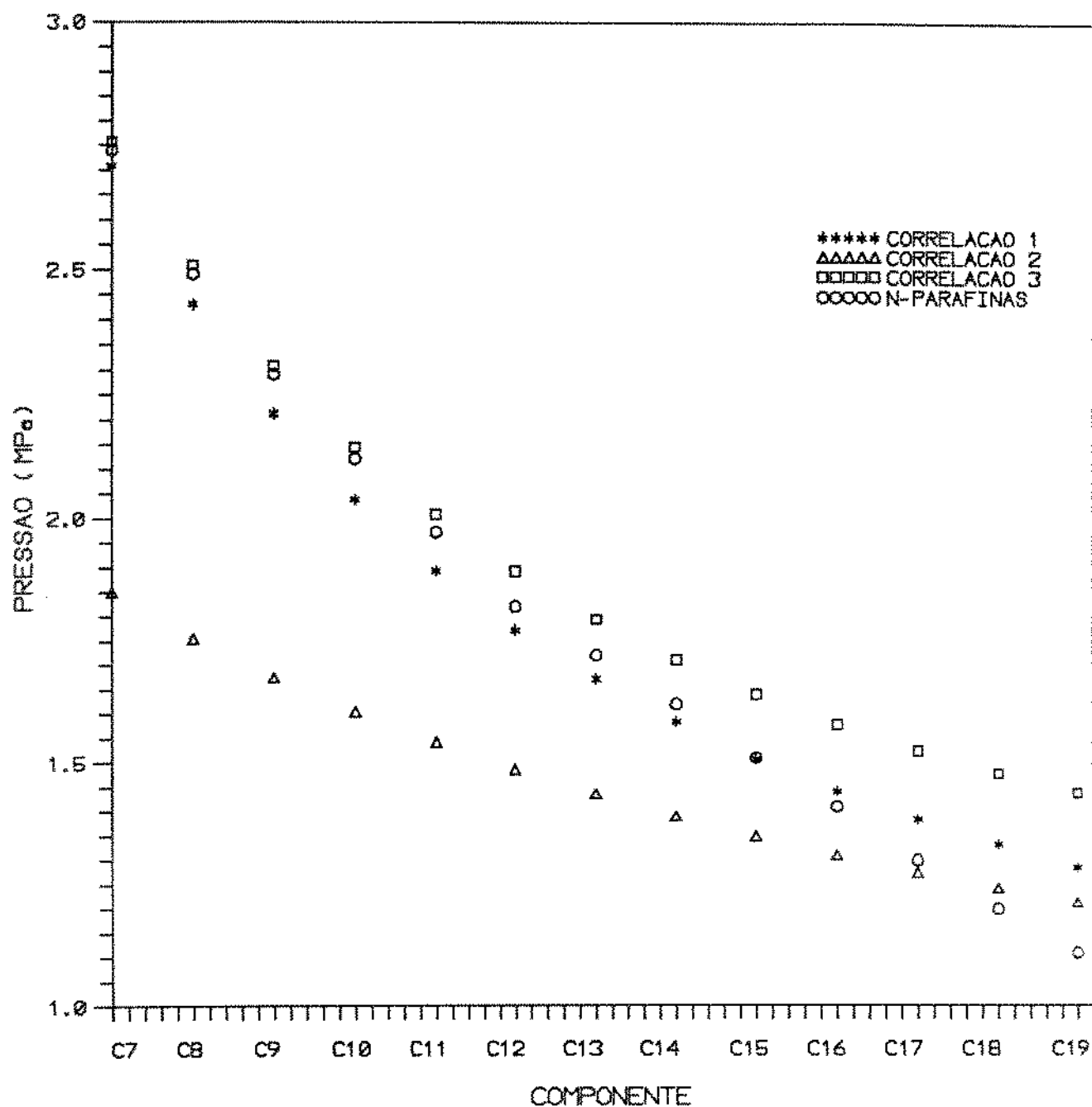


FIGURA B.3 - PRESSAO CRITICA DOS COMPONENTES DA FRACAO PESADA DA AMOSTRA 1
 CALCULADOS PELAS CORRELACOES 1, 2 E 3.

correlação 3, sendo que a equação de Peng-Robinson obteve uma pressão de saturação aproximadamente 7.7% abaixo da experimental enquanto a equação de Martin obteve um valor 5.6% acima do experimental.

Tabela 8.4
Pressão de Saturação da Amostra 1 a 343.65K

Peng-Robinson(MPa)					Martín(MPa)			
número de pseudo-componentes								
Corr.	2	3	6	14	2	3	6	14
1	7.601	7.514	7.487	7.482	8.053	7.929	7.886	7.878
2	9.492	9.467	9.463	9.463	9.846	9.782	9.764	9.761
3	9.932	9.920	9.920	9.920	11.327	11.300	11.297	11.297

Pressão de Saturação Experimental: 10.6892 MPa

O método de caracterização desenvolvido faz com que a fração $C7^+$ seja dividida em dois ou mais pseudo-componentes, sendo que a fração $C20^+$ é sempre representada individualmente.

A impossibilidade de considerar a fração pesada como um único pseudo-componente reside no fato da fração $C20^+$ possuir um peso molecular alto e uma fração molar relativamente grande, fazendo com que o peso molecular do pseudo-componente $C7^+$ fique relativamente alto. *Torna-se então necessário que as frações agrupadas tenham uma fração peso não muito diferente uma da outra.* No caso da amostra 1 o peso molecular da fração $C20^+$ é aproximadamente 520, o que corresponde ao peso molecular de uma normal parafina com 37 átomos de carbono, e a fração molar do $C20^+$ é de 0.1683. Combinando-se os componentes através das regras de mistura obtêm-se um peso molecular para o $C7^+$ de aproximadamente 300, próximo ao de uma normal parafina com 21 átomos de carbono. Portanto, na execução dos cálculos de equilíbrio de fases, a temperatura e a pressão crítica do pseudo-componente $C7^+$ serão correspondentes às propriedades de um hidrocarboneto com 21 átomos de carbono.

As consequências de considerar a fração pesada como um único pseudo-componente são bastante drásticas, pois desse modo a pressão de saturação calculada é maior do que com dois ou mais pseudo-componentes. Devido à baixa pressão de vapor do C_7^+ sua fração molar é muito pequena, fazendo com que a fração molar dos componentes leves seja maior, aumentando assim a pressão de saturação. Pelo mesmo motivo a fração molar do C_7^+ em um processo de liberação diferencial será muito reduzida.

Foi realizada a análise de sensibilidade para o cálculo da pressão de saturação com a fração pesada dividida em 3 pseudo-componentes e caracterizada pela correlação 3. Os melhores parâmetros para serem ajustados são dados na tabela 8.5. Como a pressão de saturação foi medida somente na temperatura de 343.65K, será possível ajustar apenas uma única variável. Ajustando a variável com maior sensibilidade, a pressão crítica do pseudo-componente mais pesado (C_{20}^+), verifica-se que seu valor é ajustado de 1.0393MPa para 1.1673MPa.

Tabela 8.5
Melhores Parâmetros Para Serem Ajustados no Cálculo
da Pressão de Saturação da Amostra 1

Parâmetro	Valor
$P_c C_{20}^+$	0.6338
$T_c C_{20}^+$	0.5726
ωC_{20}^+	0.4082
$T_c C_{7-11}$	0.2189
$d C_{3-20}^+$	0.2130

Os resultados da análise de sensibilidade indicam quanto cada parâmetro pode contribuir para o ajuste necessário. No caso da pressão de saturação da amostra 1 verifica-se que a diferença entre a pressão de saturação experimental, 10.6892MPa, e a calculada pela equação de estado de Peng-Robinson,

9.9204MPa, é de 7.7%. Da análise de sensibilidade verifica-se que o parâmetro P_{CC20}^+ possui uma sensibilidade de 63.38%, portanto o ajuste da P_{CC20}^+ deve ser tal que multiplicado por 0.6338 resulte em um ajuste de 7.7% na pressão de saturação. O ajuste de P_{CC20}^+ foi de 1.0393MPa para 1.1672MPa, portanto 12.3% que multiplicado por 0.6338 resulta em 7.7%.

No experimento de expansão a massa constante os únicos dados experimentais disponíveis foram os volumes relativos da mistura para pressões variando de 29.5179MPa a 2.1575MPa, conforme dado pela tabela 7.7. As figuras 8.4 e 8.5 mostram uma comparação entre os valores de V_r experimentais, calculados pelas equações de estado de Peng-Robinson e Martin sem ajuste e por Peng-Robinson com a pressão de saturação ajustada e utilizando o método de translação de volume (AVP). Verifica-se que os melhores resultados foram obtidos pela equação de Peng-Robinson com o ajuste AVP.

Apesar da ausência de dados experimentais foram realizadas simulações do comportamento volumétrico e molar da mistura. A figura 8.6 mostra o comportamento volumétrico das fases líquida e gasosa da mistura 1 calculado pela equação de estado de Peng-Robinson utilizando as 3 correlações disponíveis e a figura 8.7 utilizando a equação de Martin e de Peng-Robinson sem ajuste e ajustada por translação de volumes. Nota-se que as maiores diferenças entre as equações e principalmente entre as correlações ocorre a altas pressões.

A figura 8.8 exhibe a distribuição molar das fases da mistura para as 3 correlações e a figura 8.9 para as equações de Martin e Peng-Robinson. Verifica-se novamente que as maiores diferenças acontecem a altas pressões e diminuem com o decréscimo da pressão.

Para simular o comportamento dos componentes da mistura os mesmos foram divididos em três grupos:

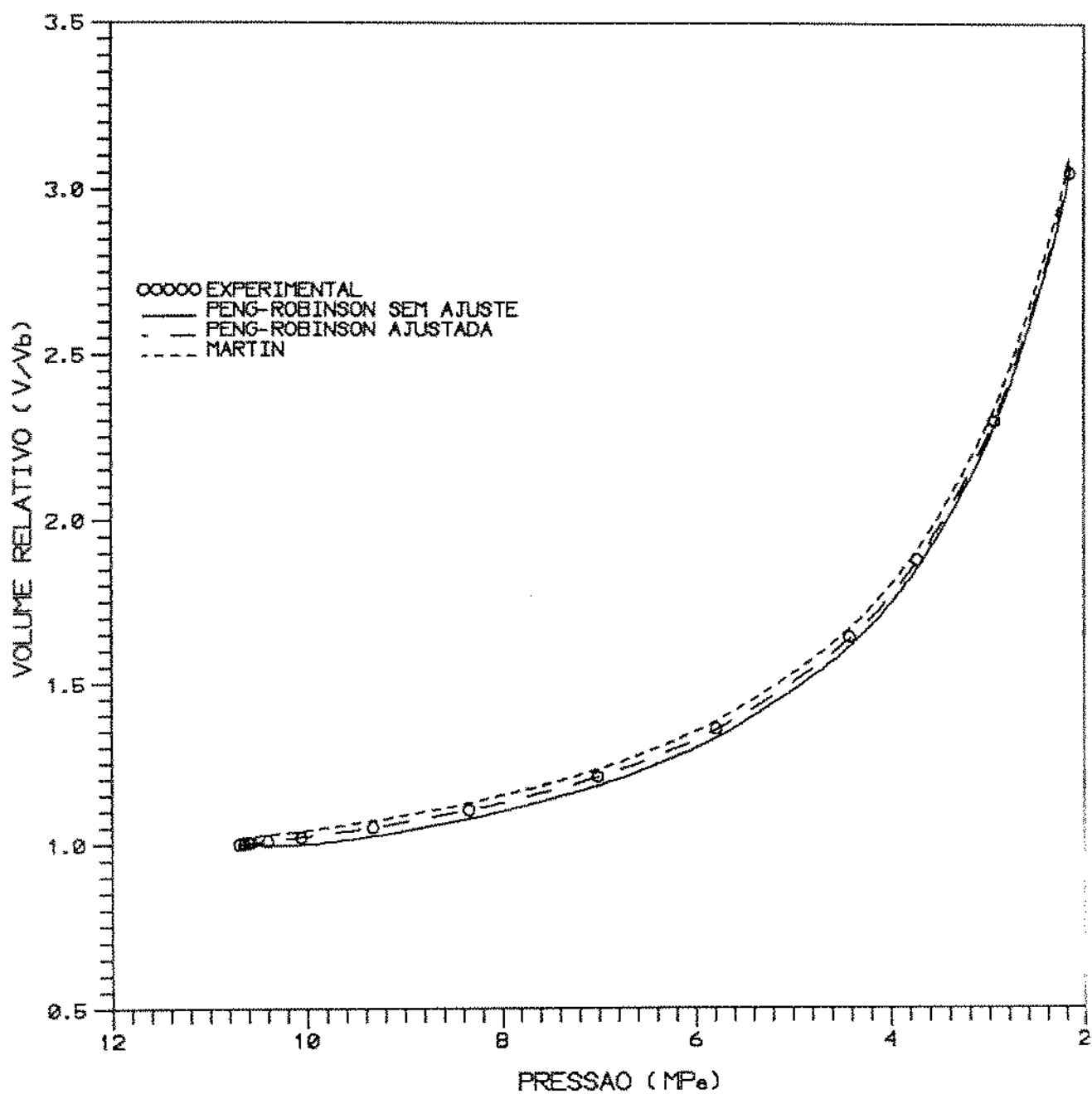


FIGURA B.4 - VOLUMES RELATIVOS DA AMOSTRA 1 A 343.65K PARA PRESSOES ABAIXO DA SATURACAO.

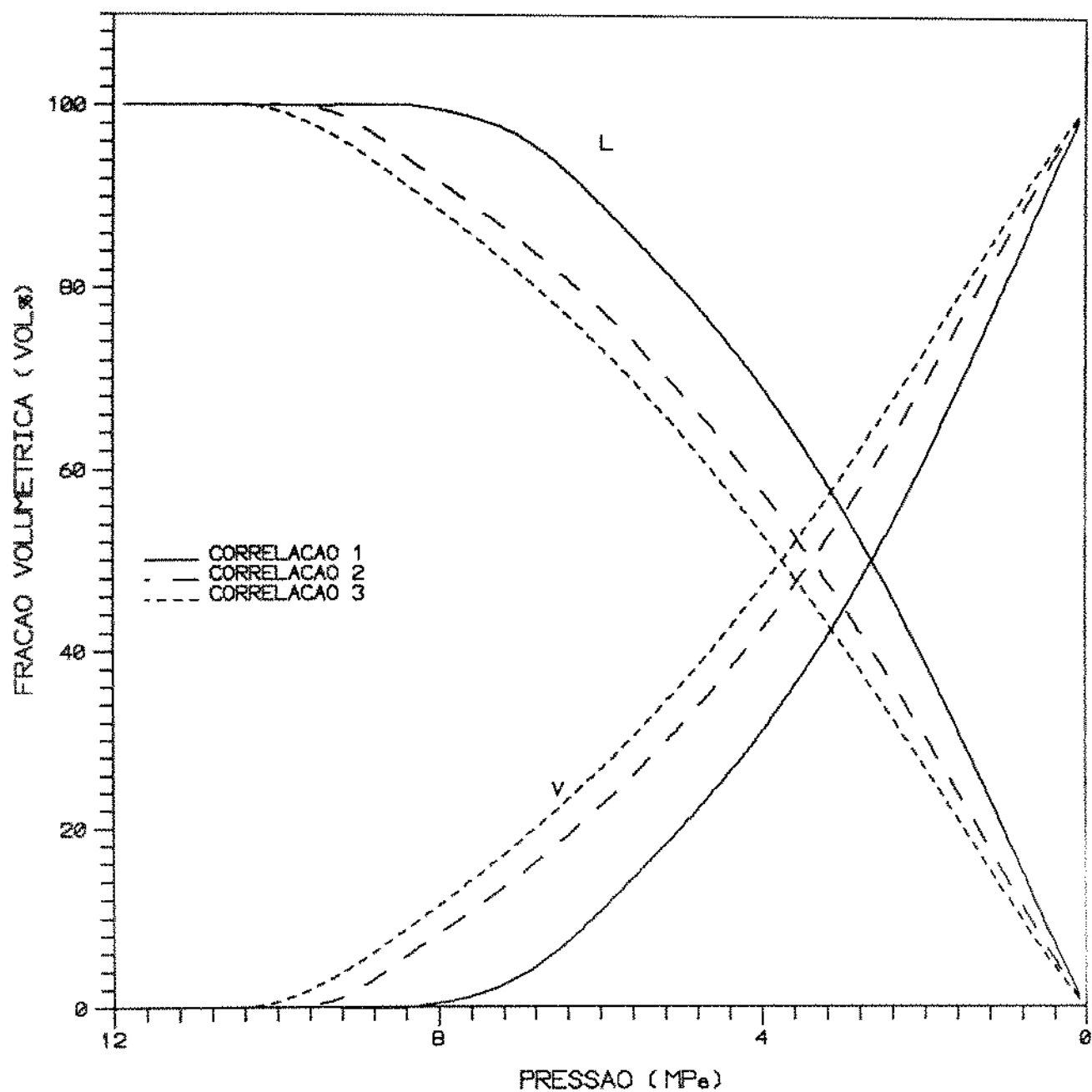


FIGURA 8.6 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1 OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 343.65K ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

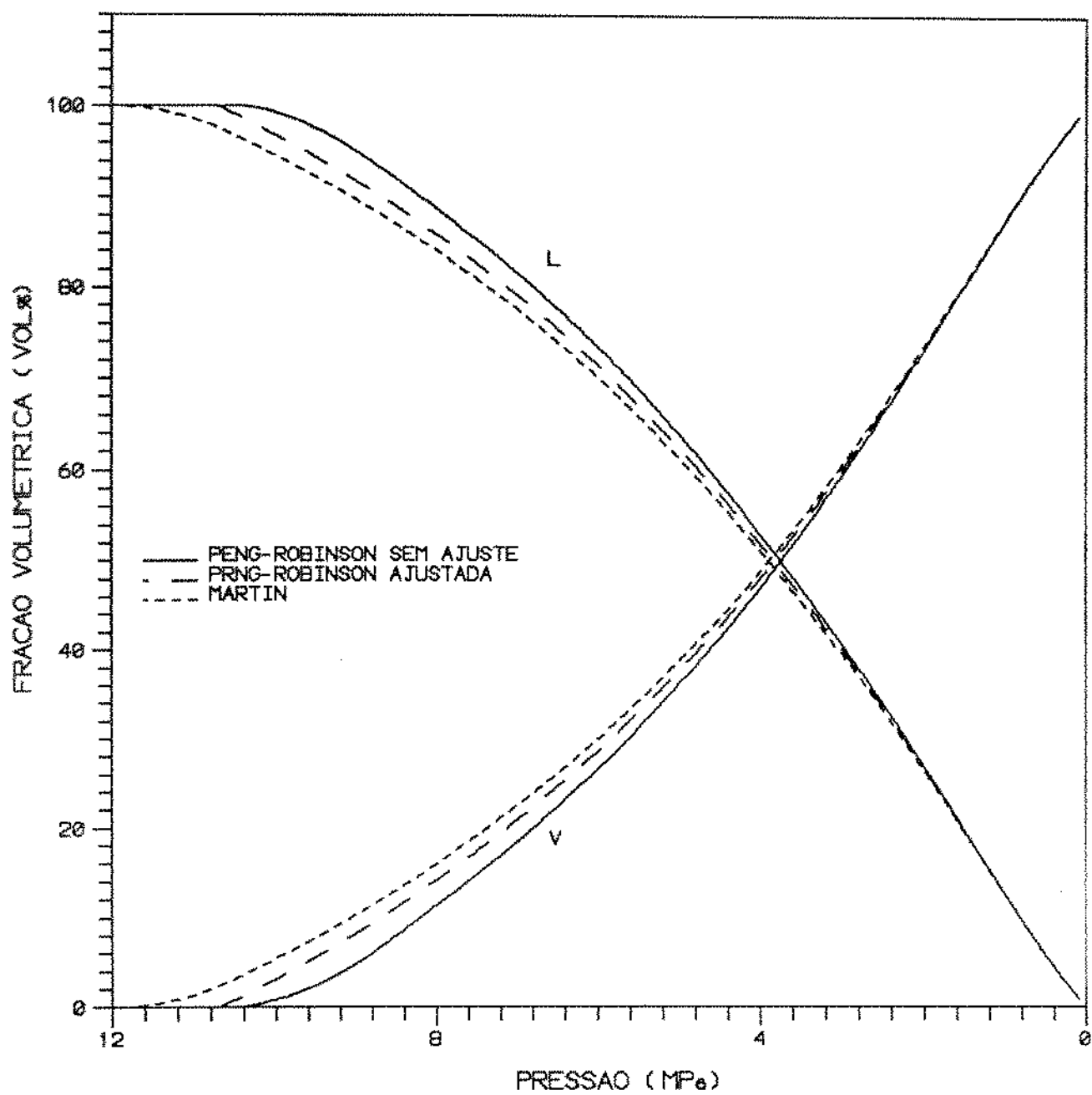


FIGURA 8.7 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1
OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 343.65K.

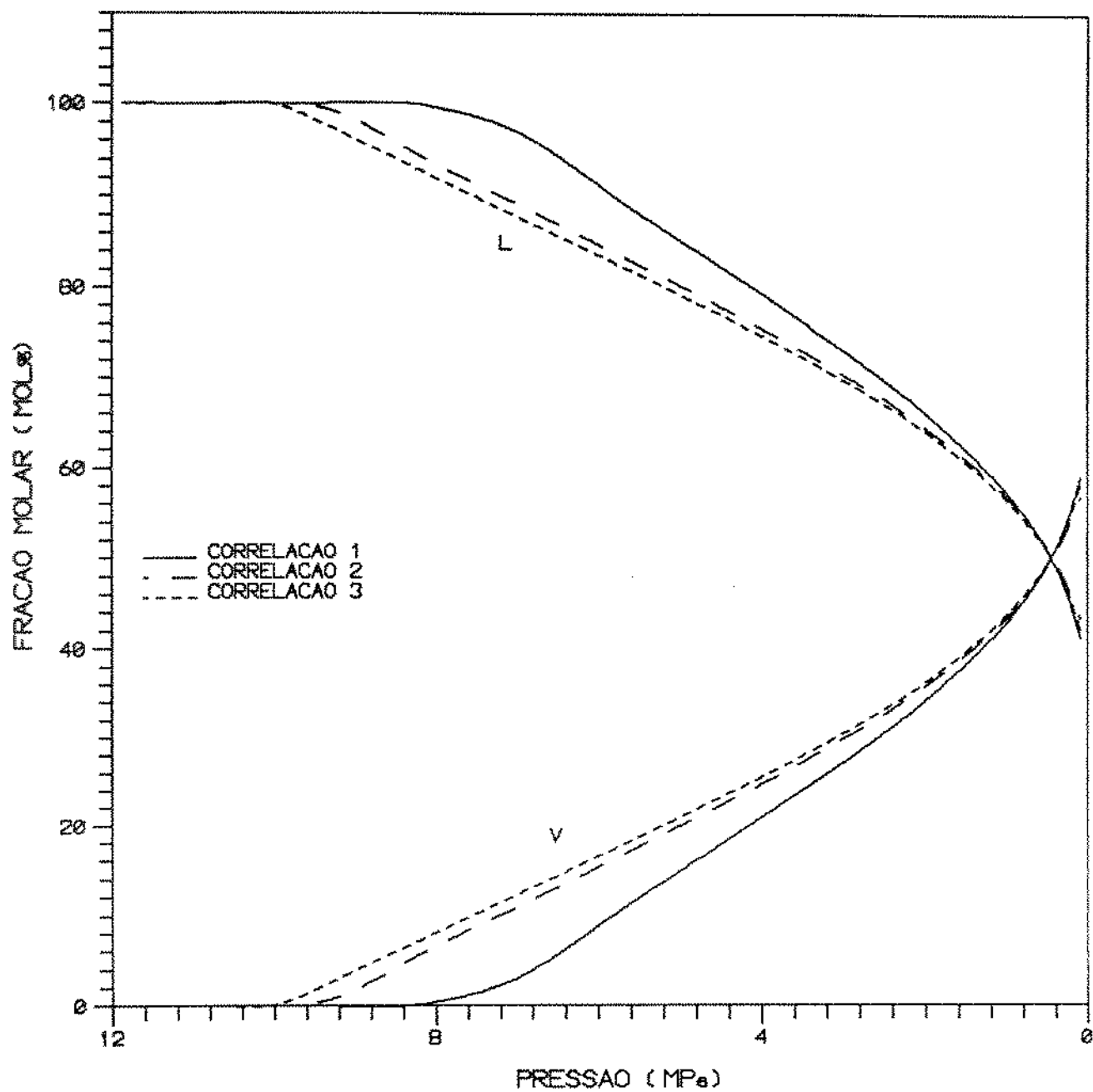


FIGURA B.8 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1
OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 343.65K
ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

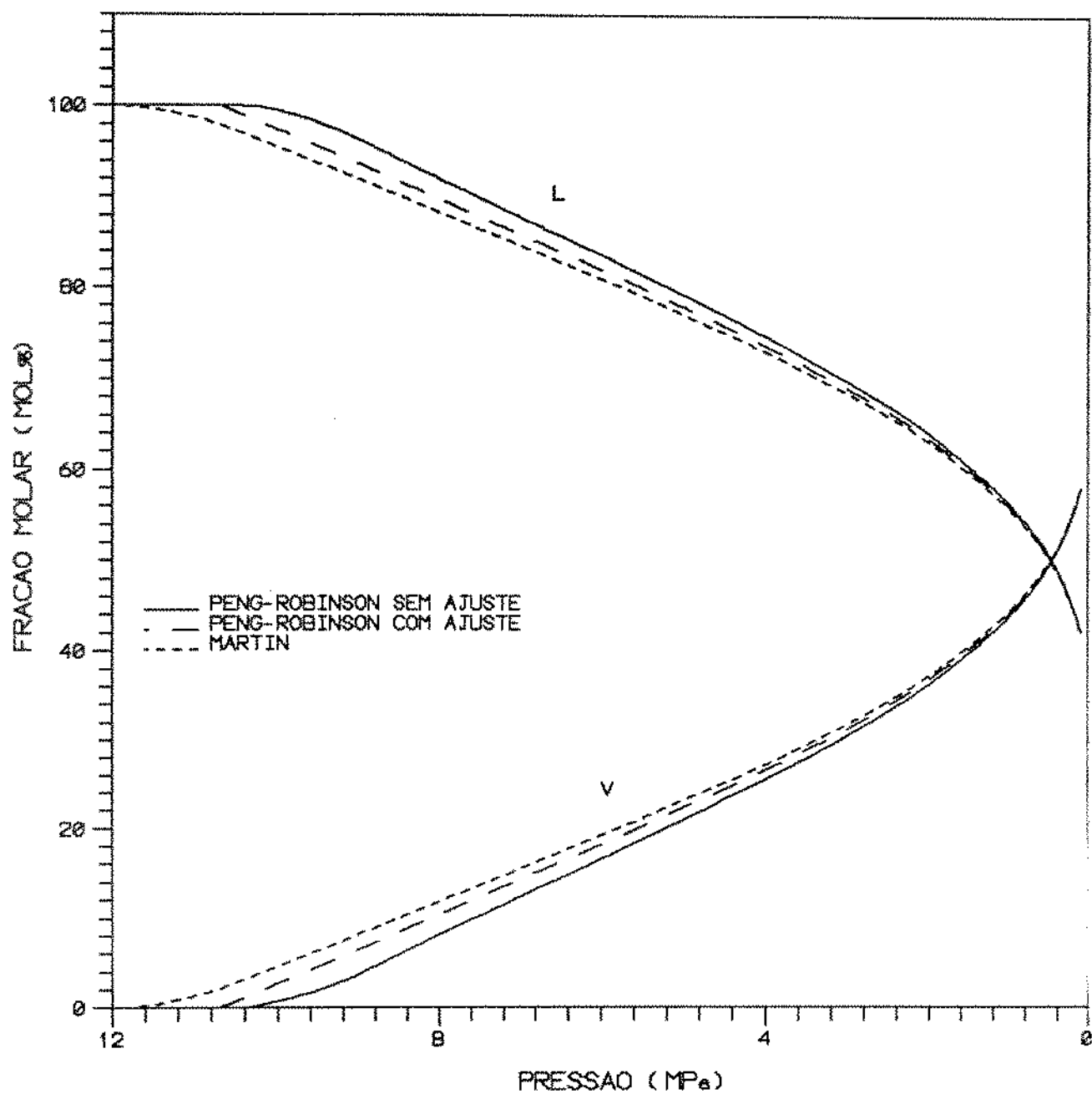


FIGURA B.9 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1 OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 343.65K.

pseudo-leve: N_2 , CO_2 e C_1

pseudo-médio: $C_2 - C_6$

pseudo-pesado: C_7^+

A figura 8.10 mostra o comportamento molar dos três grupos nas fases líquida e gasosa calculados pela equação de Peng-Robinson com a fração pesada dividida em 3 pseudo-componentes caracterizados pela correlação 3.

A liberação diferencial da mistura foi realizada em 6 etapas na temperatura de reservatório, 343.65K, sendo a composição do gás liberado em cada etapa dada na tabela 7.10.

Verificou-se que uma das maiores deficiências das equações de estado é o cálculo da fração molar do componente C_7^+ no gás liberado, conforme mostrado na figura 8.11, onde a fração molar do componente C_7^+ é calculada pelas três correlações variando o número de pseudo-componentes. Verifica-se que a partir de 6 pseudo-componentes a fração molar calculada do C_7^+ é praticamente constante. Observa-se também que a correlação 3 aplicada à equação de estado de Peng-Robinson proporcionou os melhores resultados. A fração pesada não foi caracterizada pela correlação 1, pois na pressão de 8.924MPa as equações de estado determinam a mistura como monofásica.

Utilizando a correlação 3 e a equação de Peng-Robinson foi feita a simulação do comportamento molar dos componentes da mistura e comparados com os dados experimentais. A figura 8.12 mostra que houve uma boa aproximação entre os dados experimentais e calculados pela equação de estado de Peng-Robinson sem ajuste. A figura 8.13 mostra um comportamento semelhante para a equação de Martin.

Para melhorar o cálculo da composição dos gases liberados foi realizada a análise de sensibilidade da fase gasosa na liberação diferencial e os resultados mostrados na

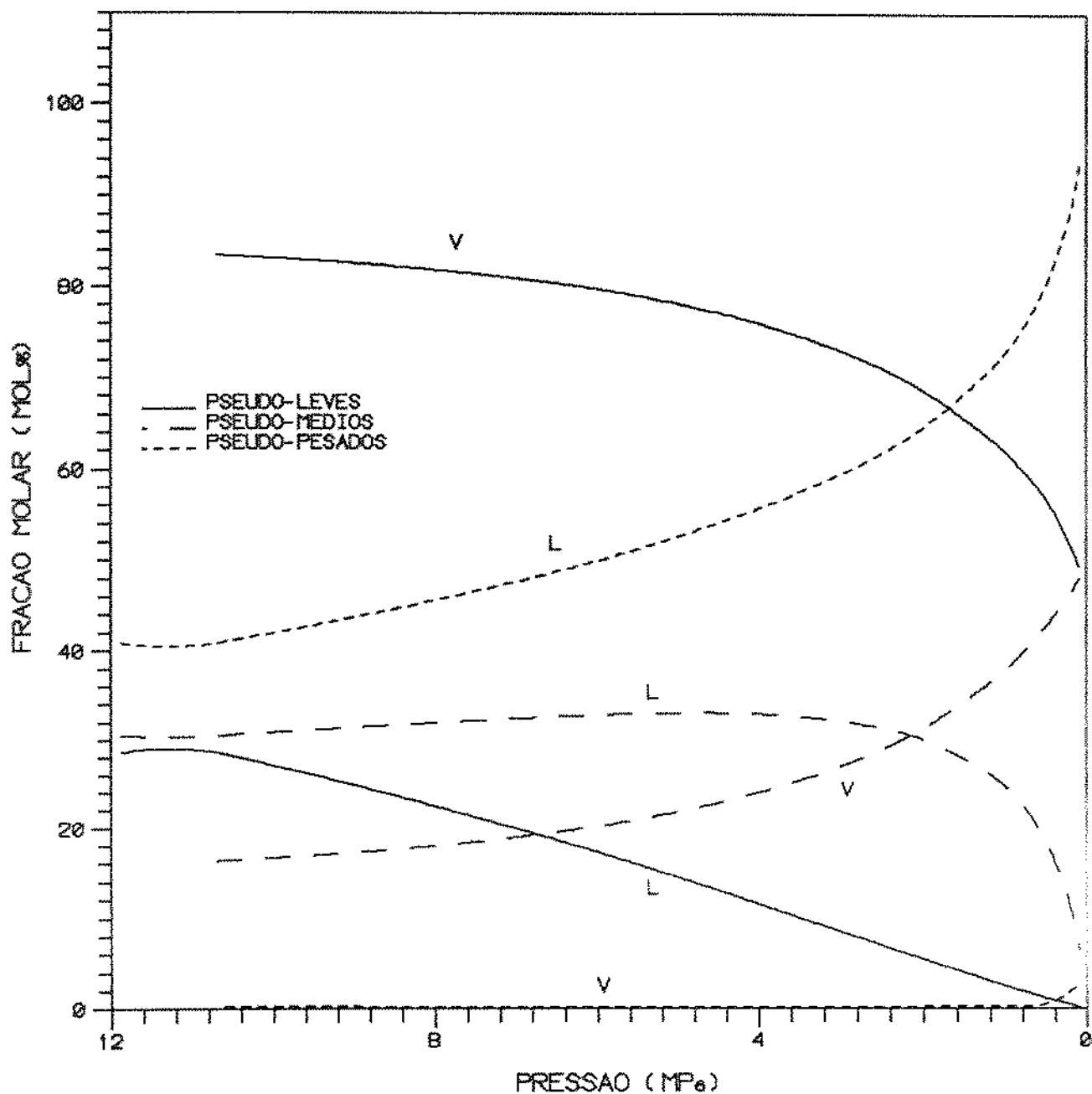


FIGURA B.10 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1 EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 343.65K.

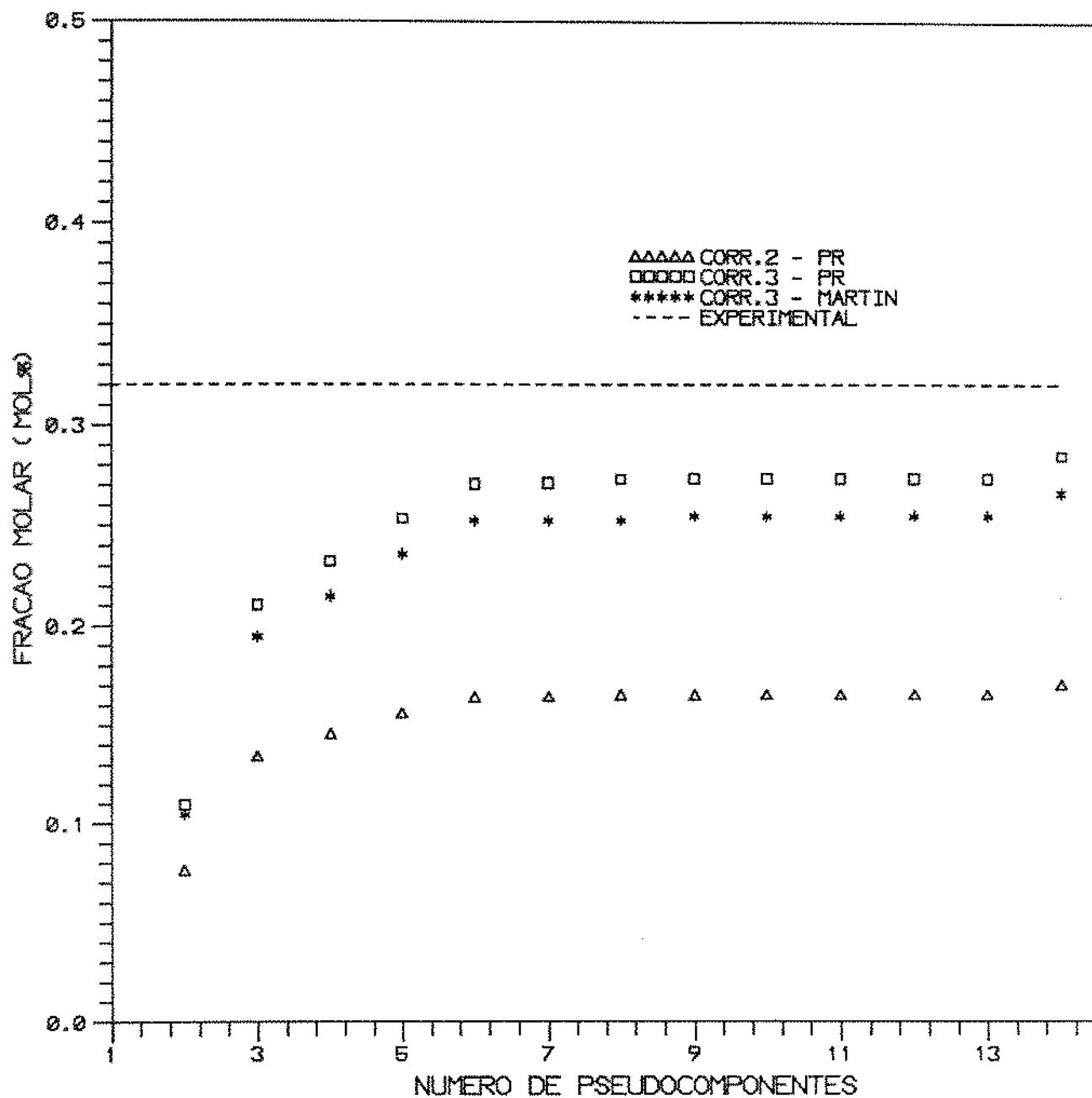


FIGURA B.11 - FRACAO MOLAR DO COMPONENTE C7+ DA AMOSTRA 1 CALCULADA SEM AJUSTE NA PRESSAO DE 8.924MPa A 343.65K VARIANDO O NUMERO DE PSEUDO-COMPONENTES.

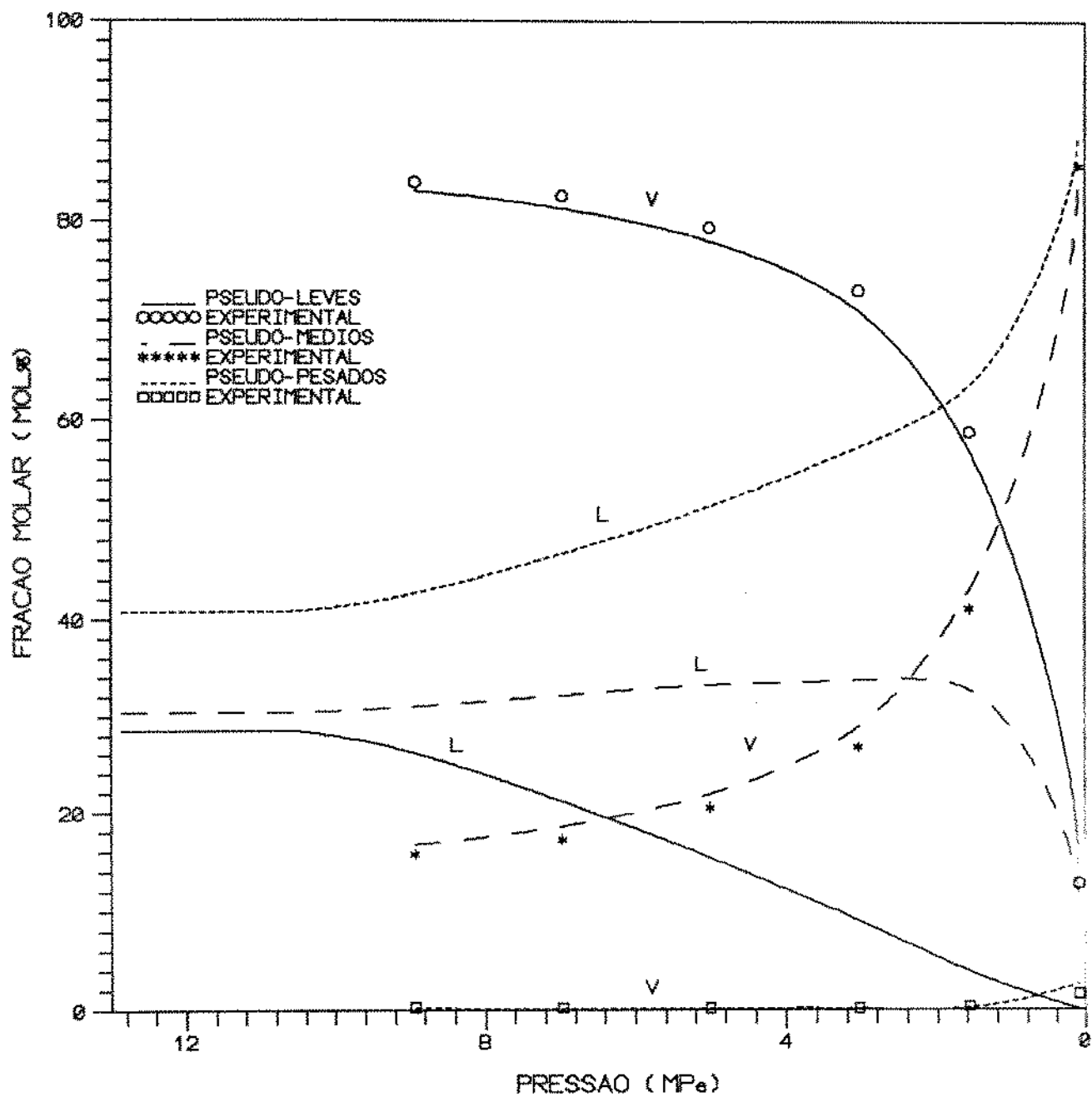


FIGURA B.12 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1 EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 343.65K CALCULADA PELA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

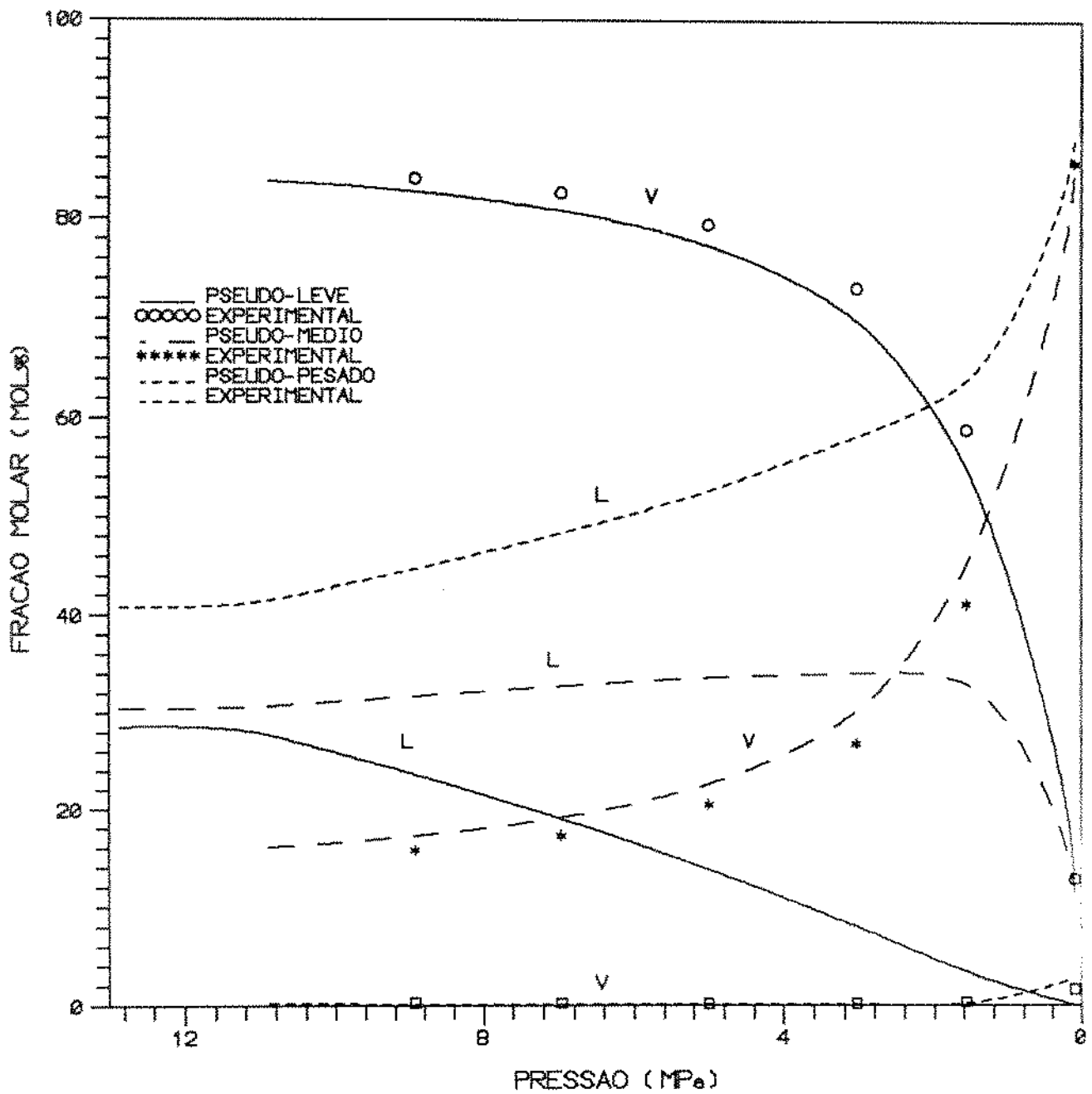


FIGURA 8.13 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 1 EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 343.65K UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE MARTIN.

tabela 8.6. Ajustando os 3 e 6 parâmetros mais sensíveis dados na tabela 8.7 os resultados obtidos para o pseudo-componente C_7^+ são mostrados na figura 8.14. As matrizes de sensibilidade da fase gasosa na liberação diferencial encontram-se no apêndice E.

Tabela 8.6

Matriz de Sensibilidade da Liberação Diferencial da Amostra 1

Parâmetro	Pressão					
	8.9240	6.9627	5.0014	3.0401	1.5691	0.0981
Tc C_{20}^+	29.4600	31.8959	34.4010	37.0081	39.0648	41.7664
Tc C_{12-19}	17.0367	18.3150	19.6472	21.0400	22.1427	23.6065
Tc C_{7-11}	10.7650	11.4683	12.2264	13.0362	13.6864	14.3337
ω C_{20}^+	10.6776	11.3691	12.0415	12.7111	13.2192	13.8693
ω C_{12-19}	4.0323	4.2665	4.5031	4.7433	4.929	5.1749
ω C_{7-11}	1.4576	1.5300	1.6067	1.6870	1.7503	1.8071

Tabela 8.7

Melhores Parâmetros Para Serem Ajustados no Cálculo da Composição da Fase Gasosa da Amostra 1

Parâmetro	Valor sem ajuste	Valor ajustado	
		3 param.	6 param.
Tc C_{20}^+	940.90	844.50	1386.00
Tc C_{12-19}	714.30	642.00	633.50
Tc C_{7-11}	599.20	586.50	624.40
ω C_{20}^+	0.9064		1.3650
ω C_{12-19}	0.6876		0.5312
ω C_{7-11}	0.4274		0.3807

Utilizando os dados ajustados para a liberação diferencial no cálculo do ponto de bolha o valor obtido pela equação de Peng-Robinson é 10.4984MPa, portanto muito próximo do

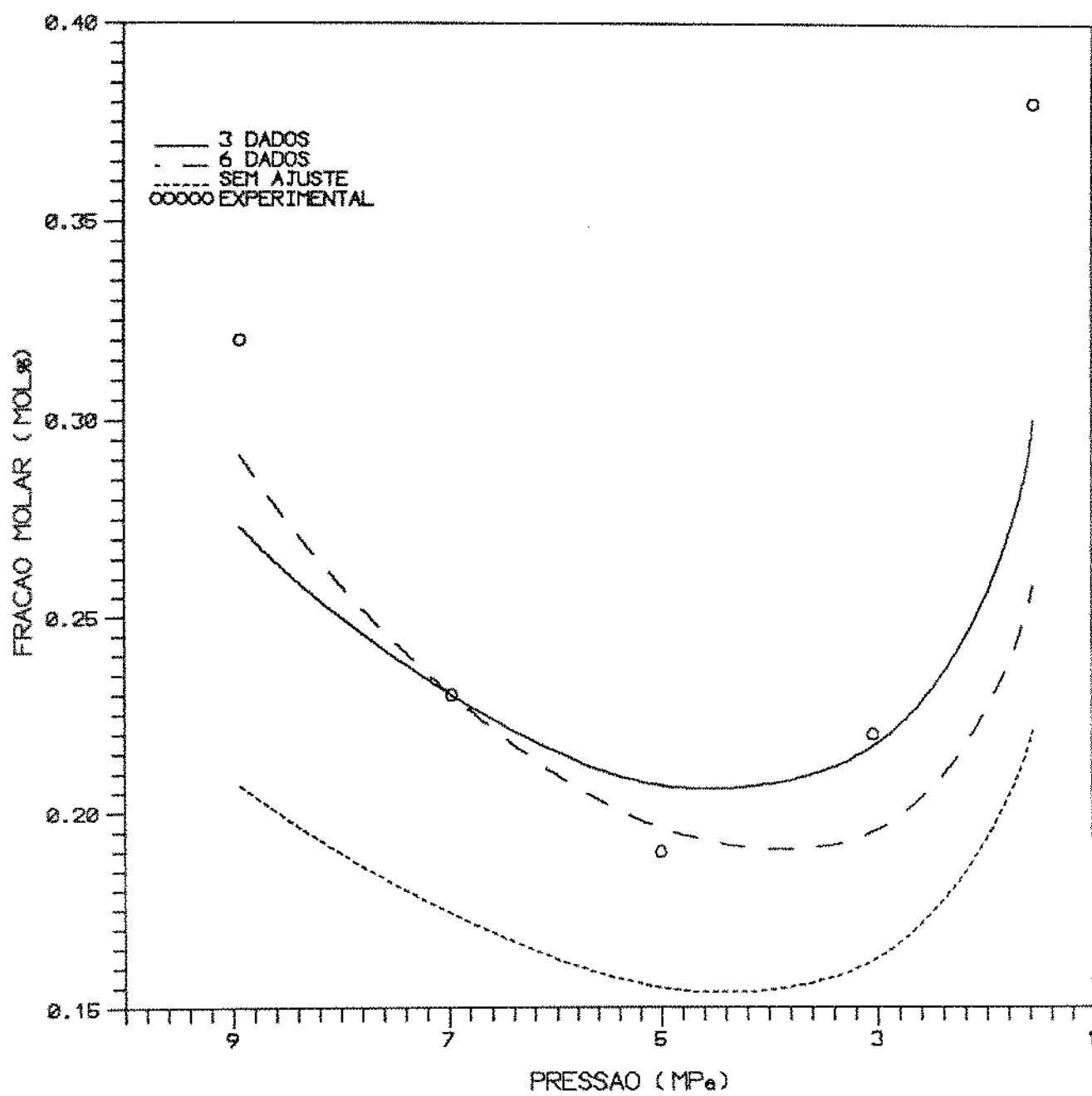


FIGURA B.14 - FRACAO MOLAR DO COMPONENTE C7+ DA AMOSTRA 1 AJUSTADA.

valor experimental de 10.6892MPa e melhor que o valor obtido sem ajuste (9.9204MPa). O mesmo não se verifica quando se ajusta o ponto de bolha e calcula-se a composição da fase gasosa, pois a mesma permanece praticamente inalterada.

A densidade do gás liberado em cada etapa e calculada pelas equações de Peng-Robinson e Martin são muito próximas, mostrando ainda que a medida que a pressão diminui a precisão também é reduzida, conforme pode ser observado na figura 8.15.

A massa específica do óleo que permanece na célula foi calculada pelas equações de Martin e Peng-Robinson com e sem ajuste AVP. Através da figura 8.16 verifica-se que o método de translação de volume é necessário para suprir esta deficiência da equação de Peng-Robinson. Pode-se notar ainda que para pressões acima da saturação ambas equações possuem um pequeno desvio em relação aos dados experimentais e abaixo da saturação a equação de Martin é superior.

No cálculo do fator de compressibilidade do gás verifica-se pela figura 8.17 que a equação de Peng-Robinson com ajuste AVP produz melhores resultados do que as equações de Martin e Peng-Robinson sem ajuste.

Amostra 2

Seguindo os mesmos passos utilizados na apresentação dos resultados da amostra 1 têm-se a composição da amostra 2 dada na tabela 7.2. Esta amostra também foi dividida em vários pseudo-componentes utilizando as 3 correlações disponíveis. A tabela 8.8 mostra as propriedades da fração pesada da amostra 2 quando dividida em 2 e 6 pseudo-componentes e caracterizada pela correlação 3.

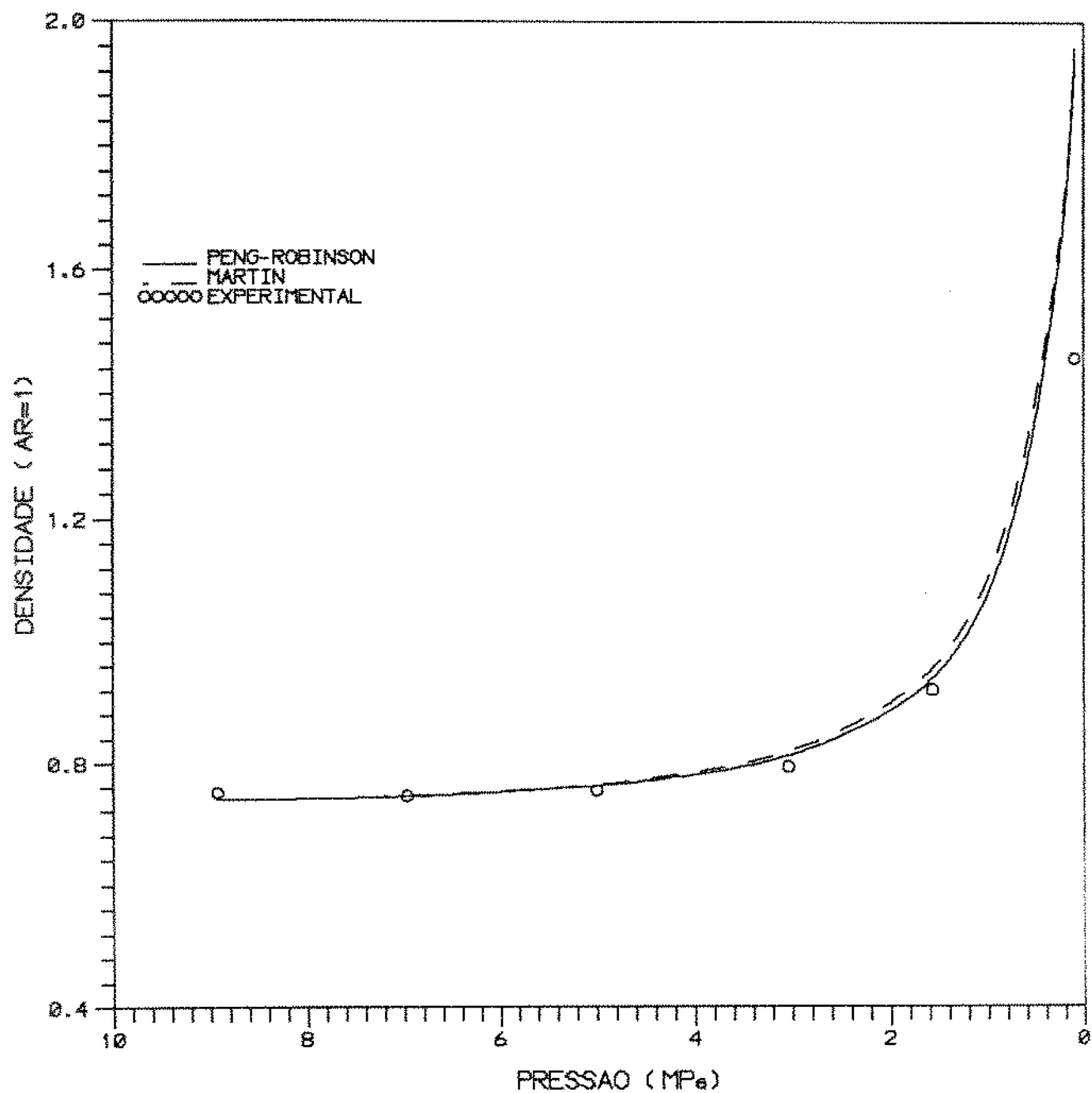


FIGURA B.15 - DENSIDADE DO GAS DA AMOSTRA 1 OBTIDA POR LIBERACOES DIFERENCIAIS A 343.65K.

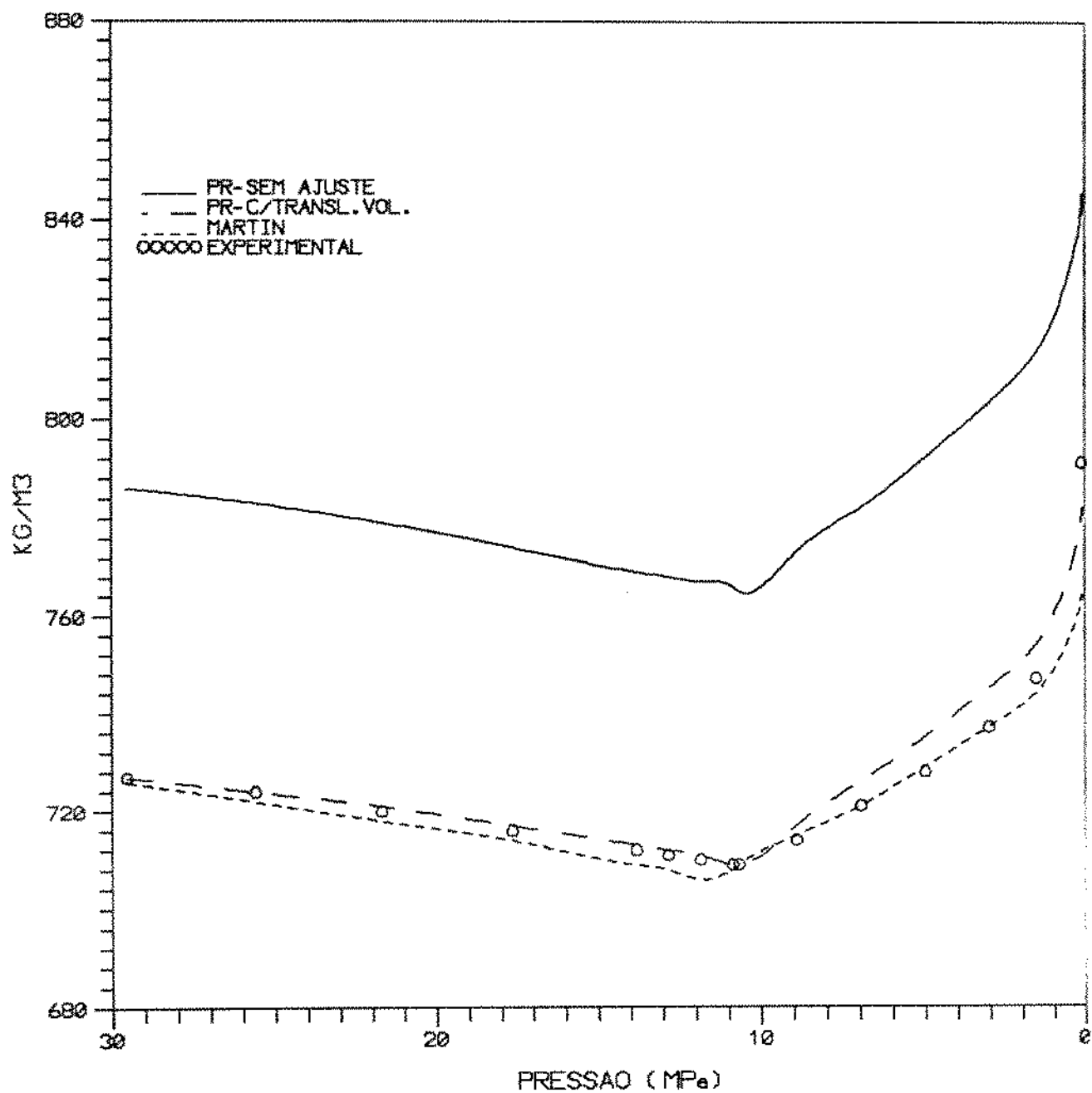


FIGURA B.16 - MASSA ESPECIFICA DO OLEO DA AMOSTRA 1 OBTIDA POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 343,65K.

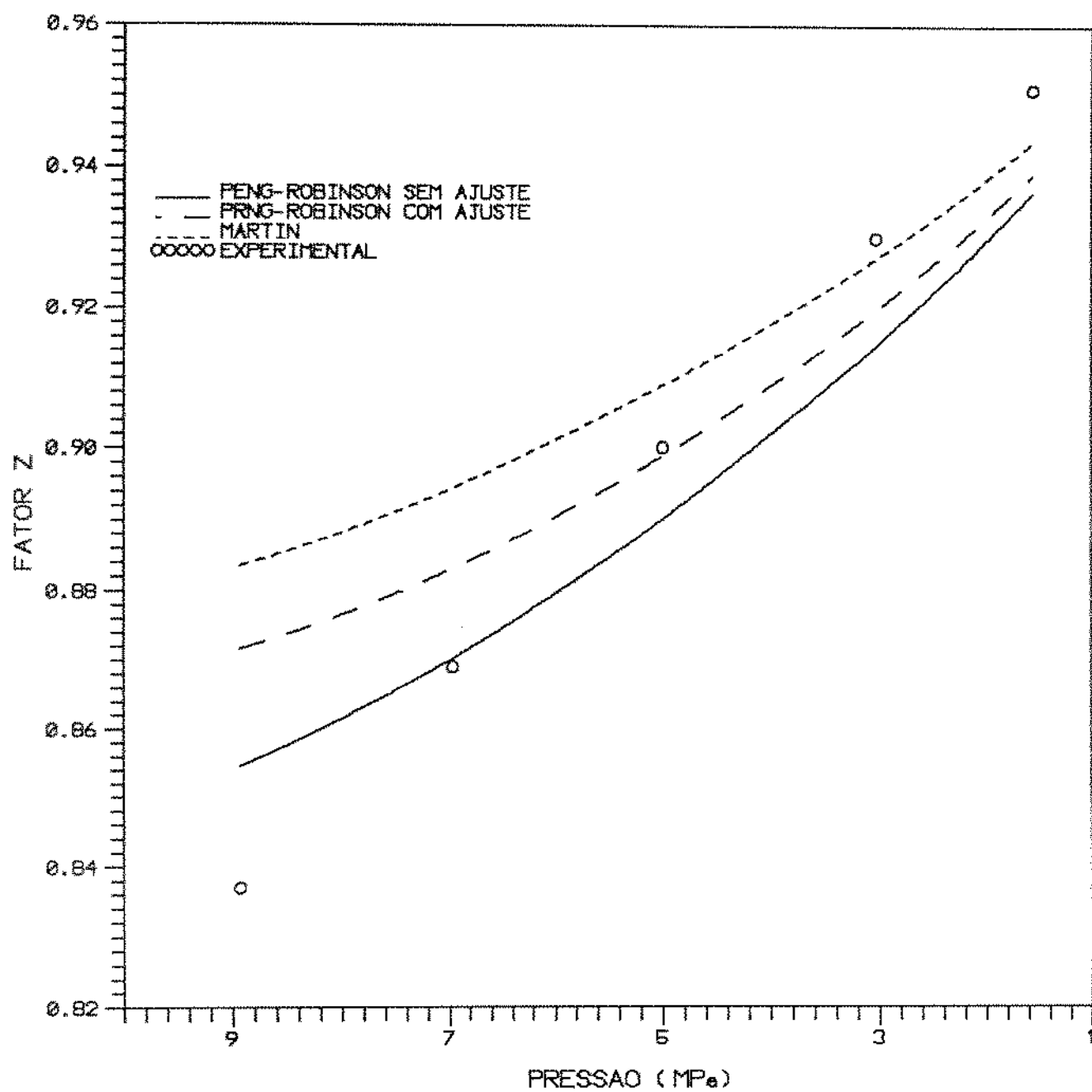


FIGURA B.17 - FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DO GAS DA AMOSTRA 1 OBTIDO POR LIBERACOES DIFERENCIAIS A 343.65K.

Tabela 8.8
Caracterização da Fração Pesada da Amostra 2
Utilizando a Correlação 3

Comp.	P.Mol.	z	Tc(K)	Pc(MPa)	ω	Tb(K)	Zc
C7-19	157.56	0.2366	655.02	2.1505	0.5290	471.16	0.247
C20 ⁺	422.72	0.2417	888.98	1.1161	0.8103	722.00	0.205
C7-8	110.34	0.0652	570.25	2.7309	0.3770	391.16	0.259
C9-10	136.92	0.0589	619.78	2.3392	0.4656	438.48	0.251
C11-12	162.43	0.0367	660.44	2.0694	0.5503	478.43	0.245
C13-15	194.82	0.0419	704.74	1.8227	0.6358	522.96	0.239
C16-19	232.92	0.0339	748.84	1.6209	0.7763	568.22	0.232
C20 ⁺	422.72	0.2417	888.98	1.1161	0.8103	722.00	0.203

A tabela 8.9 mostra a pressão de saturação calculada na temperatura de reservatório, 354.05K, variando-se a quantidade de pseudo-componentes e a correlação utilizada. Nota-se que acima de 2 pseudo-componentes a pressão de saturação calculada pelas 3 correlações e pelas equações de estado de Peng-Robinson e Martin é praticamente constante. Verifica-se que os melhores resultados foram obtidos pela correlação 3 aplicada à equação de Martin, com o valor da pressão de saturação calculada de 12.1345MPa, portanto muito próximo do valor experimental de 11.9709MPa e melhor do que os resultados obtidos por Peng-Robinson.

Tabela 8.9
Pressão de Saturação da Amostra 2 a 354.05K

Peng-Robinson(MPa)					Martin(MPa)			
número de pseudo-componentes								
Corr.	2	3	6	14	2	3	6	14
1	9.166	9.033	8.994	8.986	9.521	9.343	9.288	9.278
2	10.782	10.756	10.753	10.752	10.720	10.654	10.637	10.634
3	10.913	10.908	10.914	10.915	12.134	12.117	12.117	12.118
Pressão de Saturação Experimental: 11.9709MPa								

O valor da pressão de saturação calculado pela equação de Martin é apenas 1.37% superior ao valor experimental. Na prática não seria necessário realizar o ajuste, pois a pressão de saturação experimental trás consigo imprecisões de aproximadamente 2.0% devido a erros de leitura e de construção do gráfico para determinação da pressão. Como um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um método de ajuste da pressão de saturação, foi realizado a análise de sensibilidade com a fração pesada dividida em 3 pseudo-componentes caracterizados pela correlação 3, sendo os resultados obtidos dados na tabela 8.10. Realizando a regressão não linear e ajustando a variável com maior sensibilidade, a pressão crítica do pseudo-componente mais pesado (C_{20}^+), verifica-se que seu valor será ajustado de 1.1161MPa para 1.2760MPa, portanto um ajuste de 14.33%.

Tabela 8.10
Melhores Parâmetros Para Serem Ajustados no Cálculo
da Pressão de Saturação da Amostra 2

Parâmetro	Valor
Pc C_{20}^+	0.6889
Tc C_{20}^+	0.6270
ω C_{20}^+	0.3964
Tc C7-11	0.1813
d C3-20 ⁺	0.2712

Na expansão a massa constante apenas foram disponíveis os volumes relativos da mistura para pressões variando de 35.4019MPa a 2.5497MPa, conforme dado pela tabela 7.8. As figuras 8.18 e 8.19 mostram os valores encontrados pela equação de Peng-Robinson com e sem ajuste e pela equação de Martin.

Para simplificar a apresentação dos resultados algumas figuras mostrando o comportamento volumétrico e molar das fases e dos componentes encontram-se no apêndice F.

O processo de liberação diferencial da mistura foi realizado a 354.05K através de 6 níveis de pressões e a composição do gás liberado encontra-se na tabela 7.11.

A figura 8.20 mostra a fração molar do componente C_7^+ calculada pela equação de Peng-Robinson variando a quantidade de pseudo-componentes. Verifica-se novamente que a partir de 6 pseudo-componentes a fração molar calculada do C_7^+ é praticamente constante com a correlação 1 não possibilitando o cálculo da composição da fase gasosa a 9.9047MPa.

O comportamento molar dos componentes da mistura em um processo de liberação diferencial pode ser simulado com uma boa aproximação, conforme mostrado pelas figuras 8.21 e 8.22, pelas equações de Peng-Robinson e Martin, respectivamente.

Para melhorar o cálculo da composição dos gases liberados, principalmente do pseudo-componente C_7^+ , foi realizada a análise de sensibilidade da fase gasosa. Ajustando os 3 e 6 parâmetros mais sensíveis, dados na tabela 8.11, os resultados obtidos para o pseudo-componente C_7^+ são mostrados na figura 8.23.

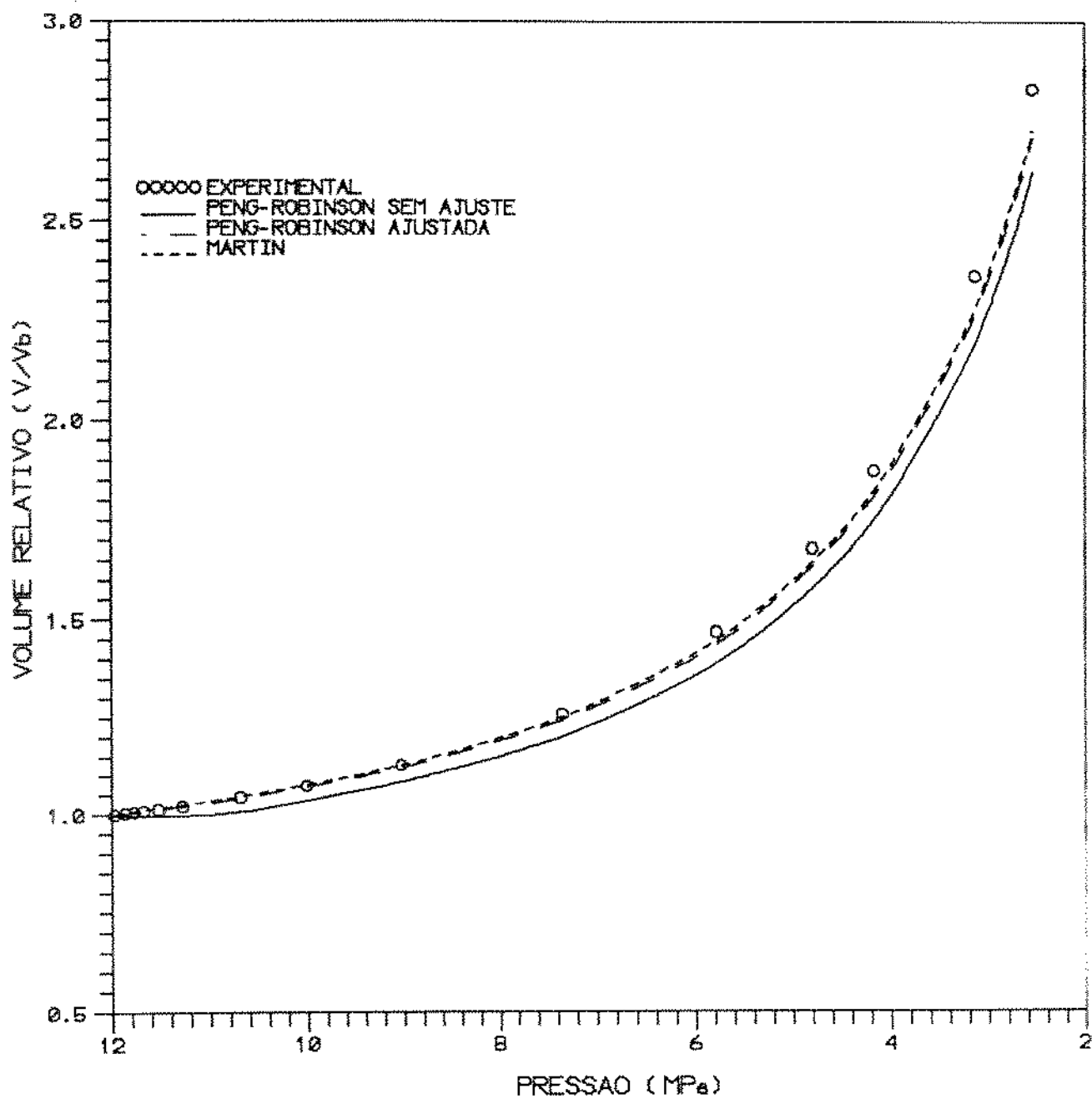


FIGURA B.18 - VOLUMES RELATIVOS DA AMOSTRA 2 A 364.05K PARA PRESSOES ABAIXO DA SATURACAO.

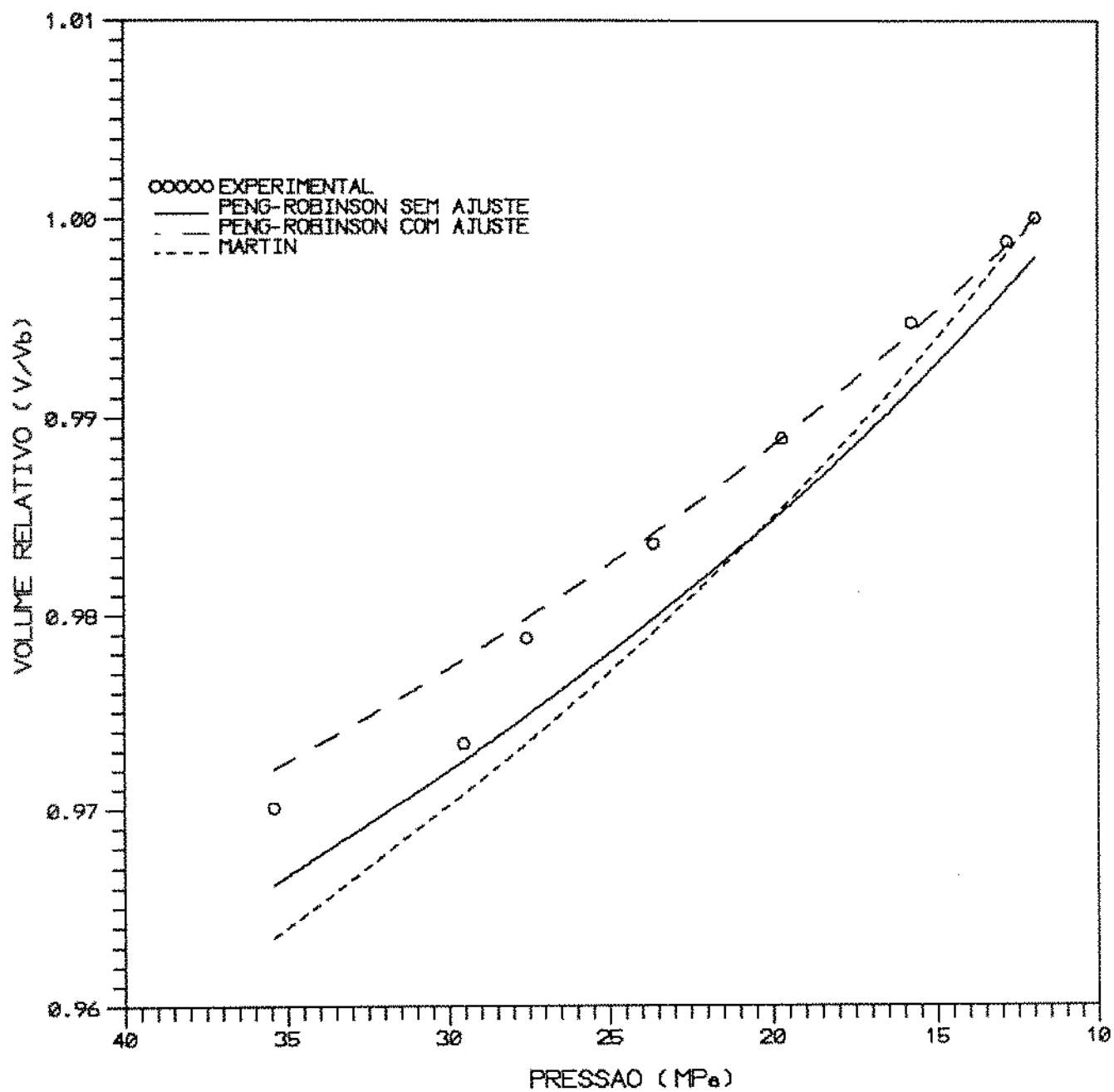


FIGURA B.19 - VOLUMES RELATIVOS DA AMOSTRA 2 A 364.05K PARA PRESSOES ACIMA DA SATURACAO.

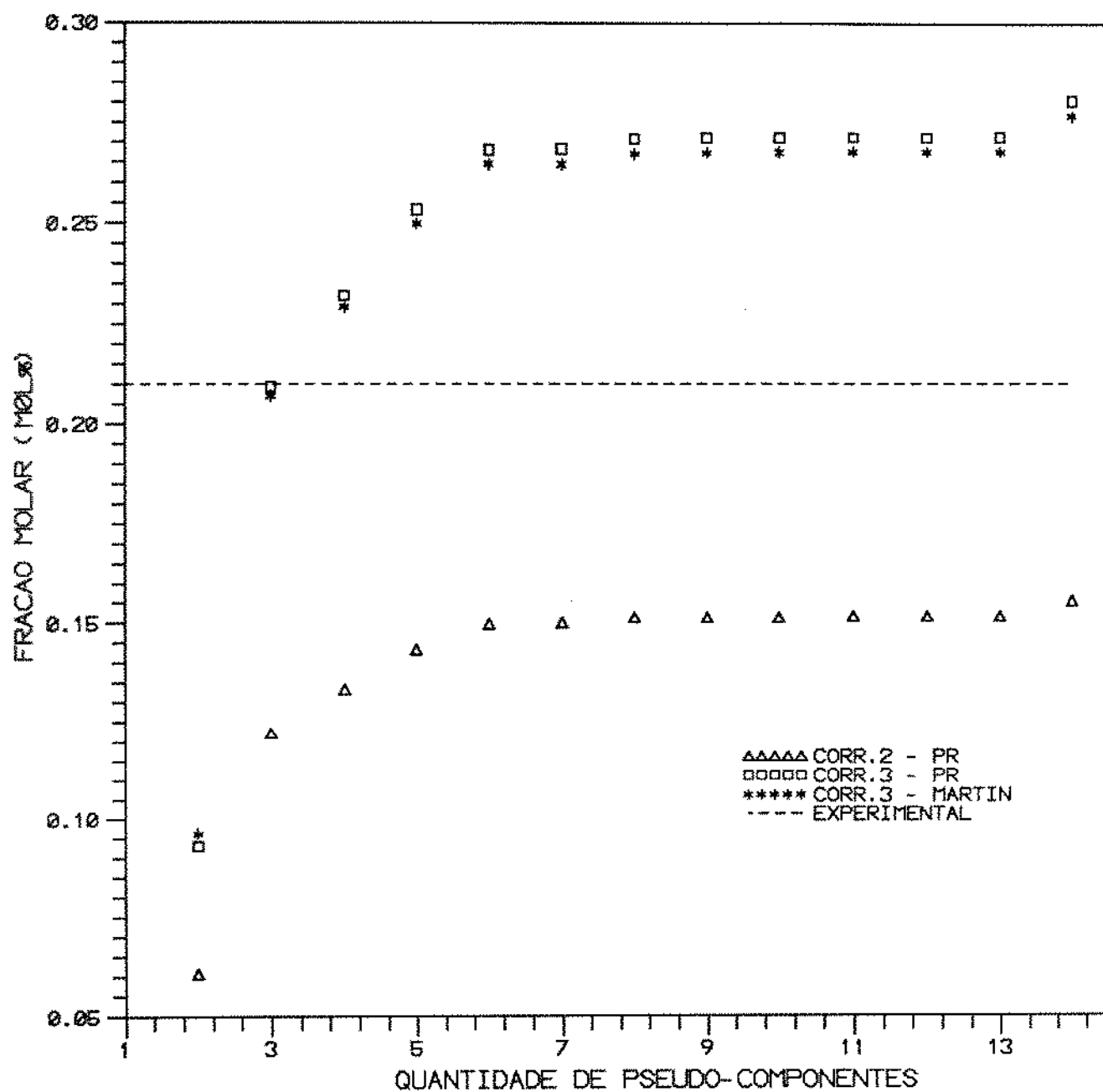


FIGURA B.20 - FRACAO MOLAR DO COMPONENTE C7+ DA AMOSTRA 2 CALCULADA SEM AJUSTE NA PRESSAO DE 9.9047MPa A 354.05K VARIANDO O NUMERO DE PSEUDO-COMPONENTES.

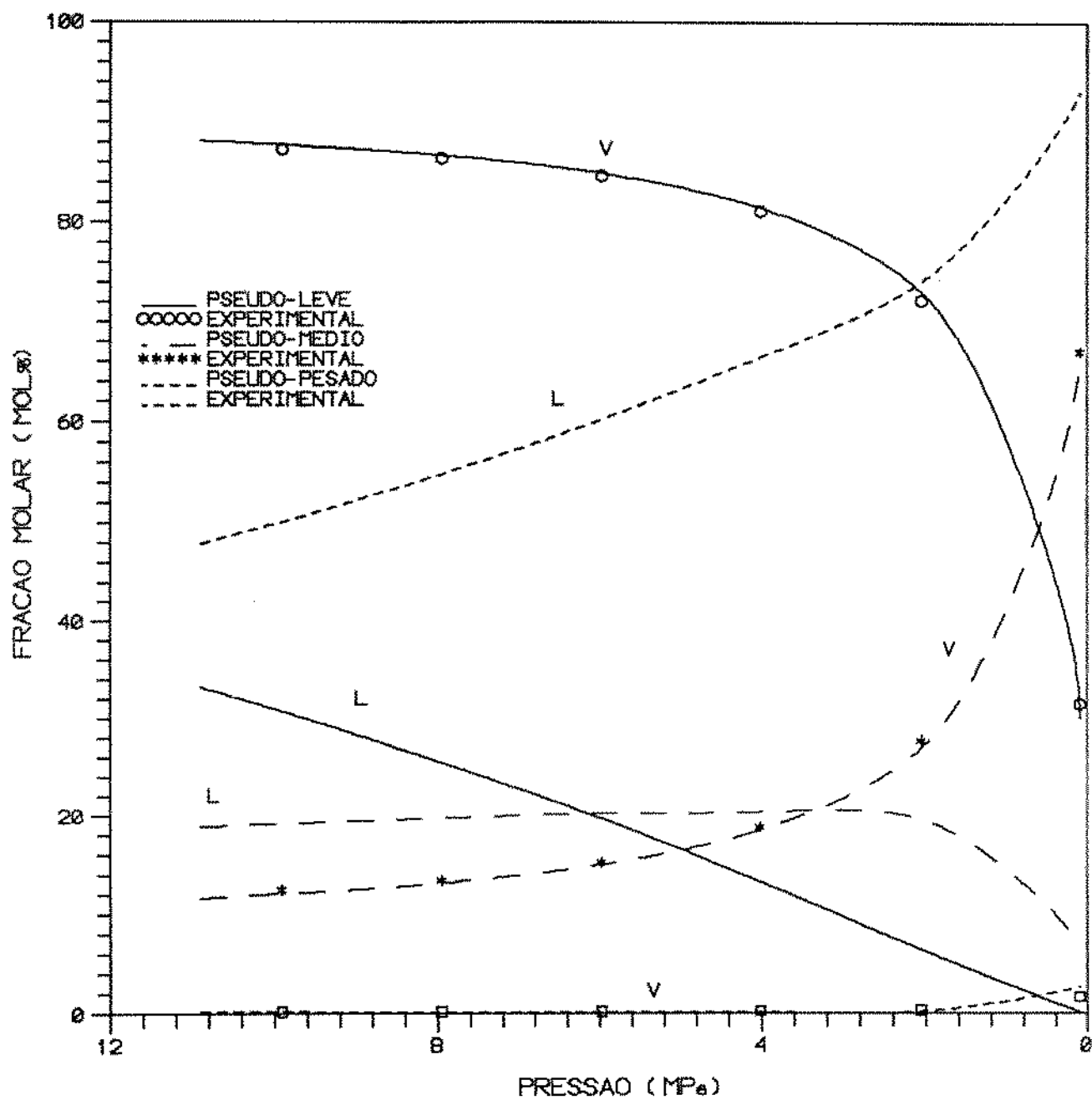


FIGURA B.21 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 343,65K UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

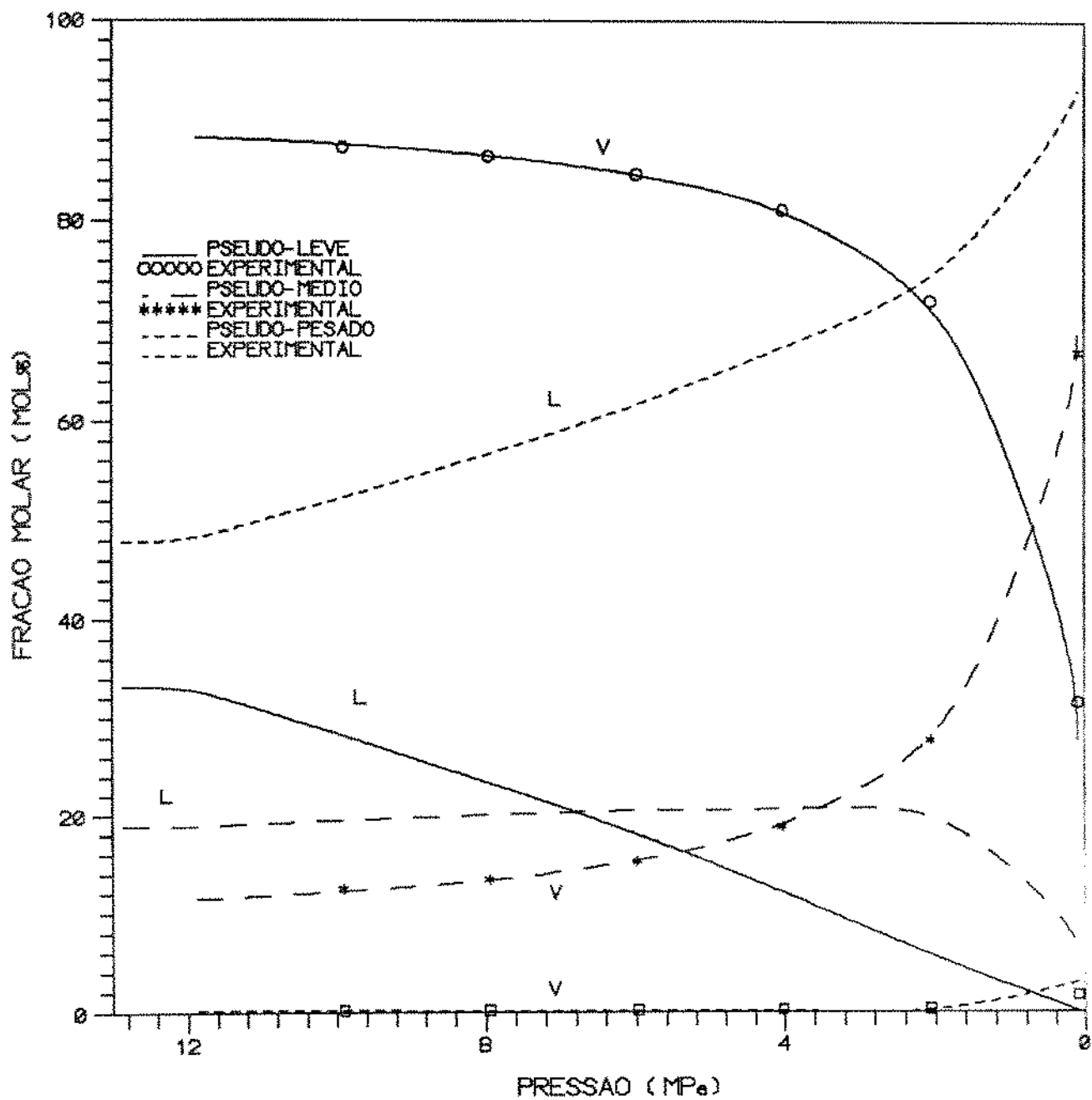


FIGURA B.22 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 EM UM PROCESSO DELIBERACAO DIFERENCIAL A 343.65K UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE MARTIN.

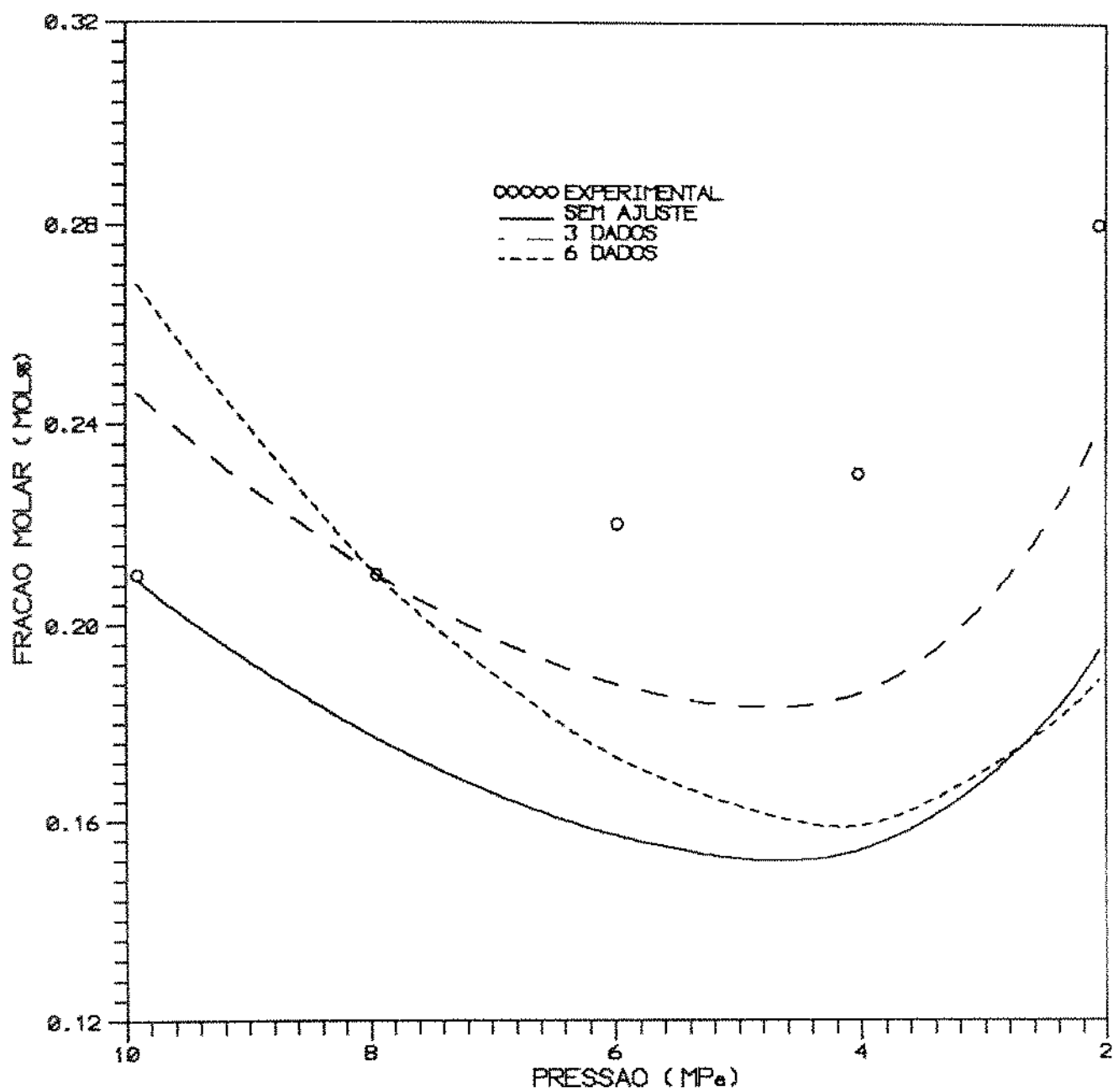


FIGURA B.23 - FRACAO MOLAR DO COMPONENTE C7+ DA AMOSTRA 2 AJUSTADA.

Tabela 8.11
Melhores Parâmetros Para Serem Ajustados no Cálculo
da Composição da Fase Gasosa da Amostra 2

Parâmetro	Valor sem ajuste	Valor ajustado	
		3 param.	6 param.
Tc C ₂₀ ⁺	888.98	797.30	1595.00
Tc C ₁₂₋₁₉	718.11	698.90	816.80
Tc C ₇₋₁₁	605.04	596.60	638.10
ω C ₂₀ ⁺	0.8103		1.4370
ω C ₁₂₋₁₉	0.6793		0.7993
ω C ₇₋₁₁	0.4370		0.4115

Como na amostra 1, quando utiliza-se os dados ajustados na liberação diferencial no cálculo da pressão de saturação o valor obtido é próximo do real, embora neste caso o valor encontrado pela equação de Peng-Robinson, 12.3147MPa, não seja tão preciso quanto o valor calculado sem ajuste pela equação de Martin, 12.1160MPa. Esse resultado não deve ser desanimador, uma vez que os valores obtidos estão próximos ou acima da precisão dos dados experimentais. Novamente, utilizando os dados provenientes do ajuste da pressão de saturação não se obtêm praticamente nenhum incremento significativo no cálculo da liberação diferencial.

A figura 8.24 mostra a densidade do gás liberado em cada etapa calculado pelas equações de Peng-Robinson e Martin, enquanto a figura 8.25 exibe a massa específica do óleo em função da pressão calculada pelas equações de Martin e Peng-Robinson com e sem ajuste APV. Nota-se que as equações de Martin e Peng-Robinson com ajuste APV calculam os valores da massa específica com boa precisão em relação ao dados experimentais.

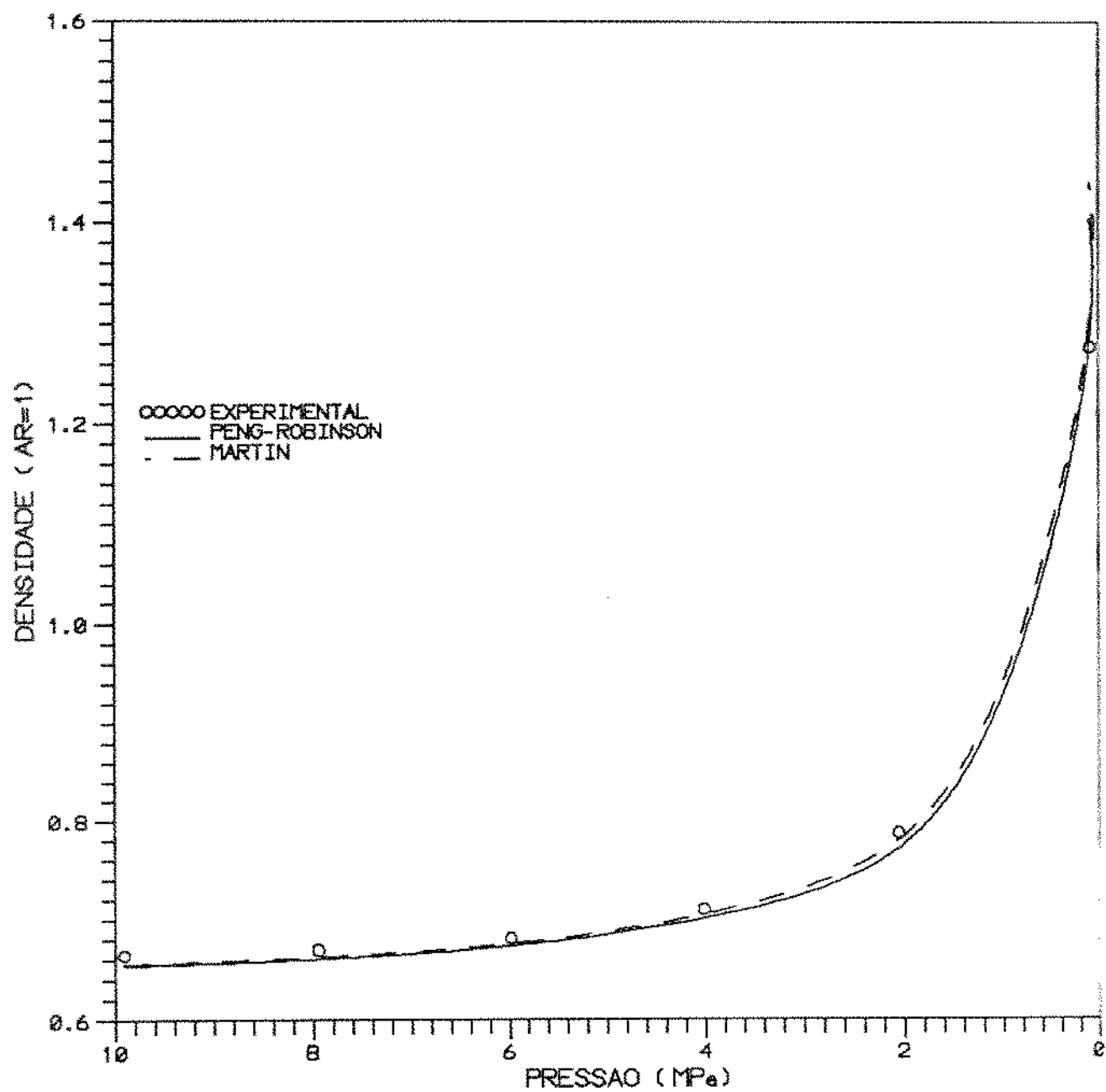


FIGURA 8.24 - DENSIDADE DO GAS DA AMOSTRA 2 OBTIDO POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 354.05K.

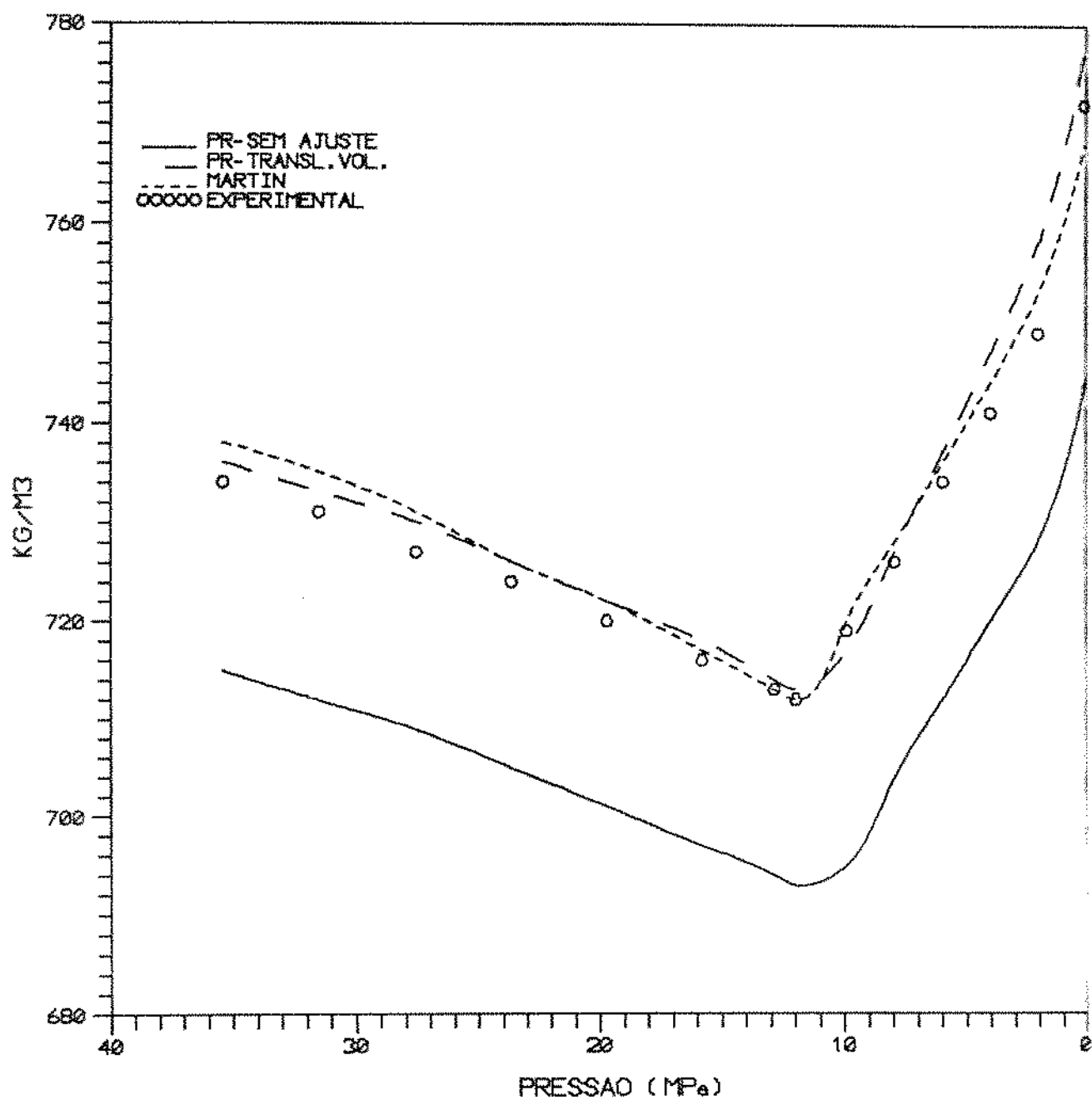


FIGURA B.26 - MASSA ESPECIFICA DO OLEO DA AMOSTRA 2 OBTIDA POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 364.06K.

Amostra 3

A amostra 3, dada na tabela 7.5, foi dividida em vários pseudo-componentes e caracterizada conforme as amostras anteriores.

As tabelas 8.12 e 8.13 mostram as pressões de saturação encontradas nas temperaturas de 323.15K e 383.15K, respectivamente.

Tabela 8.12

Pressão de Saturação da Amostra 3 a 323.15K

Peng-Robinson(MPa)					Martin(MPa)			
número de pseudo-componentes								
Corr.	2	3	6	14	2	3	6	14
1	5.140	5.145	5.101	5.098	5.671	5.611	5.598	5.590
2	6.419	6.400	6.396	6.395	8.962	8.860	8.834	8.829
3	9.501	9.416	9.400	9.397	9.713	9.622	9.603	9.600
Pressão de Saturação Experimental: 13.2389 MPa								

Pressão de Saturação Experimental: 13.2389 MPa

Tabela 8.13

Pressão de Saturação da Amostra 3 a 383.15K

Peng-Robinson					Martin			
número de pseudo-componentes								
Corr.	2	3	6	14	2	3	6	14
1	6.514	6.510	6.470	6.465	9.813	9.808	9.771	9.581
2	8.175	8.158	8.156	8.156	11.226	11.110	11.082	11.077
3	12.006	11.937	11.933	11.933	12.358	12.007	12.001	12.001

Pressão de Saturação Experimental: 15.3473MPa

A tabela 8.14 mostra a matriz de sensibilidade obtida ao analisar a pressão de saturação nas quatro temperaturas em que o experimento foi realizado. Os quatro parâmetros que

apresentaram maior sensibilidade foram utilizados no ajuste e os resultados apresentados nas figuras 8.26 e 8.27, notando-se a grande diferença entre os valores sem ajuste e ajustados para as equações de estado de Peng-Robinson e Martin.

Tabela 8.14
Matriz de Sensibilidade da Pressão de
Saturação da Amostra 3

Parâmetro	Temperatura(K)			
	323.15	343.15	363.15	383.15
Pc C ₂₀ ⁺	0.5244	0.5655	0.6096	0.6579
Tc C ₂₀ ⁺	0.5105	0.5221	0.5462	0.5667
ω C ₂₀ ⁺	0.4949	0.5019	0.4933	0.4850
Pc C ₁₆₋₁₉	0.4495	0.4414	0.4331	0.4251
Tc C ₁₆₋₁₉	0.3176	0.3109	0.3046	0.2988

Na expansão a massa constante mediu-se as frações de líquido e vapor em várias pressões. Infelizmente, devido a problemas técnicos, os dados obtidos foram inutilizados e não foi possível repetir o experimento. Novamente os únicos dados disponíveis foram os volumes relativos da mistura para pressões de 29.5179MPa a 4.2365MPa a 363.15K, conforme mostrado na tabela 7.9. A figura 8.28 compara os valores obtidos pela equação de Peng-Robinson com e sem ajuste por translação de volume, notando-se uma sensível aproximação nas baixas pressões quando se utiliza o método de translação de volumes.

As figuras mostrando o comportamento volumétrico e molar das fases e dos componentes da amostra 3 encontram-se no apêndice F.

Para essa amostra foi possível comparar o comportamento volumétrico das fases líquida e gasosa calculados pelas equações de Peng-Robinson e Martin para um processo de liberação

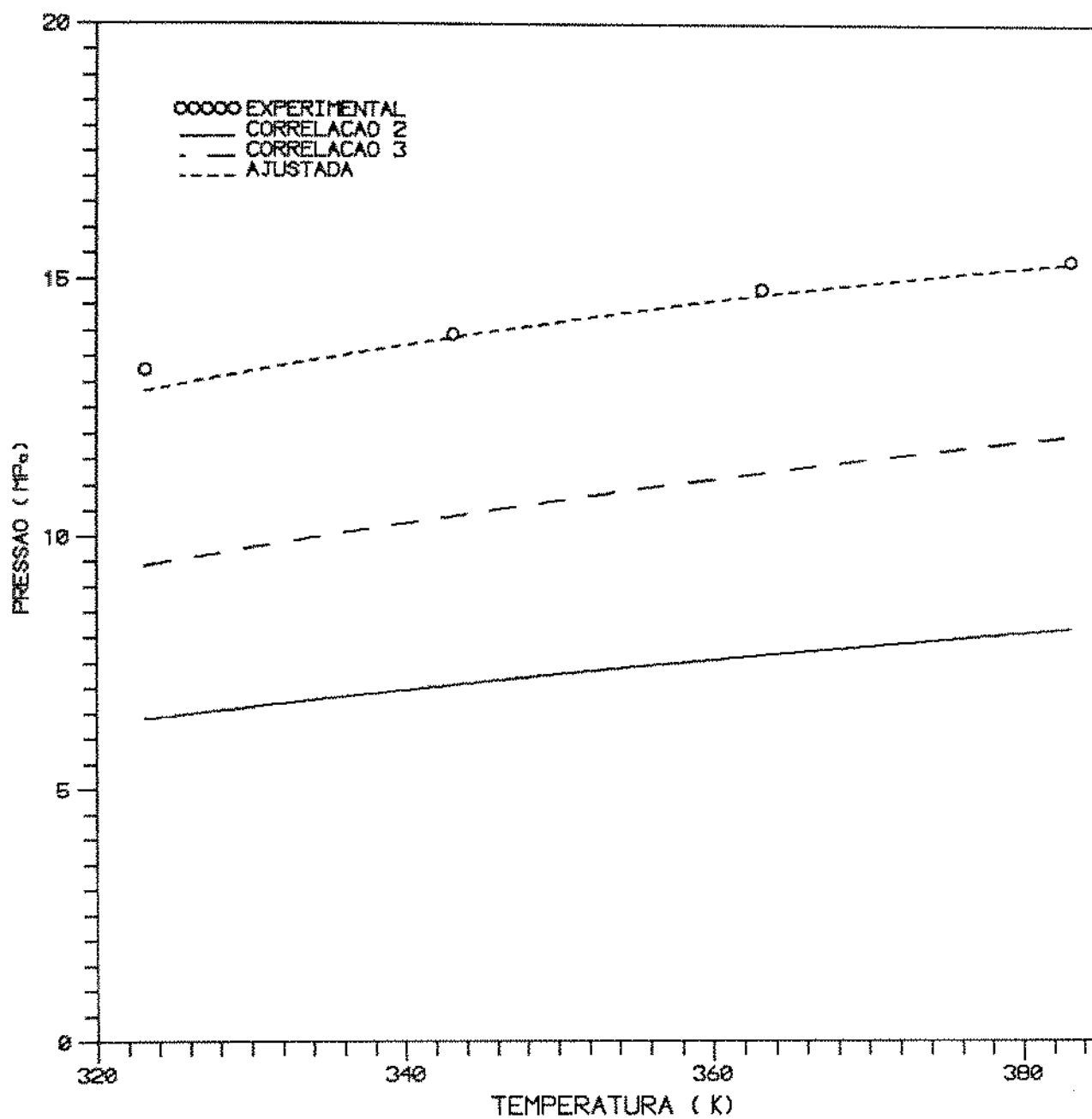


FIGURA B.26 - PRESSAO DE SATURACAO DA AMOSTRA 3 OBTIDA ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

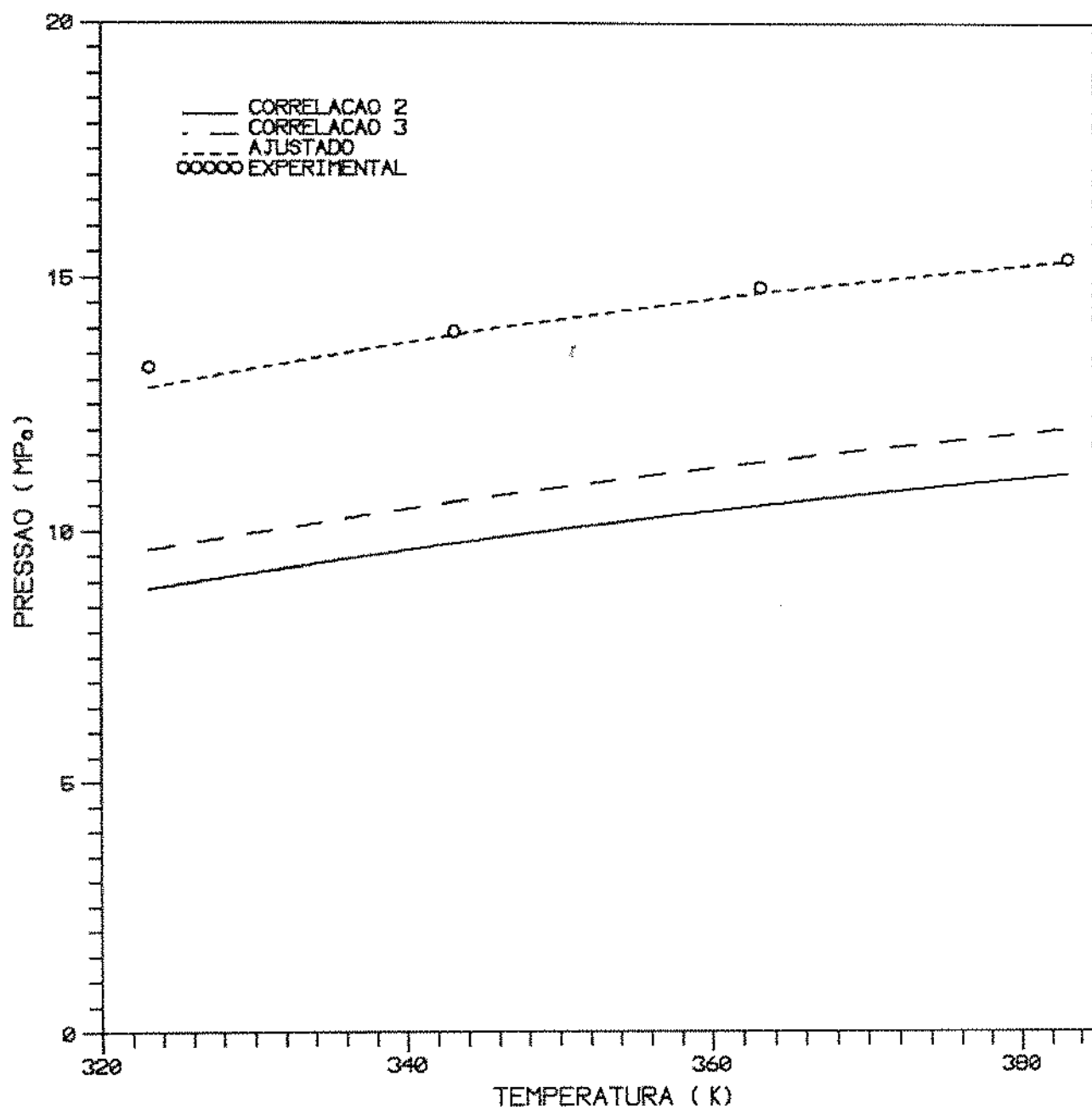


FIGURA B.27 - PRESSAO DE SATURACAO DA AMOSTRA 3 OBTIDA ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE MARTIN.

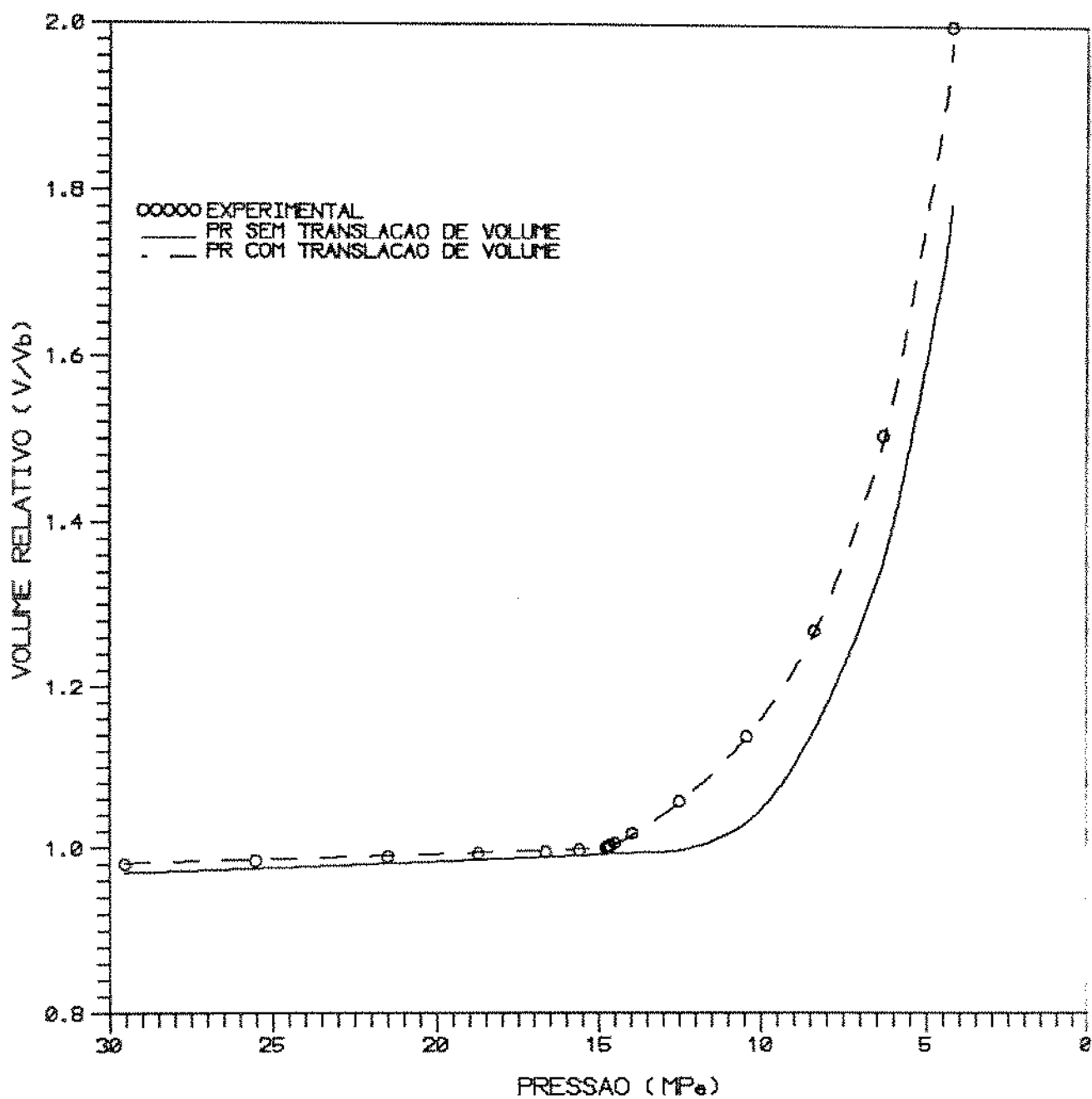


FIGURA B.28 - VOLUMES RELATIVOS DA AMOSTRA 3 OBTIDOS EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363.15K UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

diferencial a 363.15K com a fração pesada dividida em 3 pseudo-componentes caracterizados pela correlação 3. Nota-se que em altas pressões os valores obtidos pela equação de Martin são melhores e a pressões mais baixas a situação se inverte, conforme mostra a figura 8.29. Aplicando o método de translação de volumes à equação de Peng-Robinson nota-se uma sensível melhora no comportamento volumétrico calculado da mistura, como apresentado na figura 8.30.

A figura 8.31 e 8.32 mostram o comportamento molar dos componentes da mistura calculados pelas equações de Peng-Robinson e Martin, respectivamente. Verifica-se uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados com exceção do pseudo-componente $C7^+$ na pressão de 0.0981MPa, onde ambas equações não obtiveram bons resultados.

Fazendo a análise de sensibilidade e ajustando os parâmetros selecionados obtêm-se uma boa melhora no cálculo do pseudo-componente $C7^+$. Conforme apresentado na figura 8.33 é facilmente notado que quanto maior for o número de dados experimentais melhores serão os resultados obtidos.

Através da figura 8.34 nota-se que a densidade do gás na liberação diferencial foi muito bem calculado pela equação de Martin. A figura 8.35 compara a massa específica experimental do óleo com os valores calculados pela equação de Peng-Robinson sem ajuste, com translação de volumes e com ajuste APV. Pode-se observar que a finalidade do ajuste da pressão de saturação é colocar o ponto de mudança de fase da mistura no devido lugar, enquanto a translação de volumes faz a correção do volume da mistura.

Novamente pode-se notar pela figura 8.36 que o fator de compressibilidade da mistura é calculado melhor pela equação de estado de Peng-Robinson com ajuste APV.

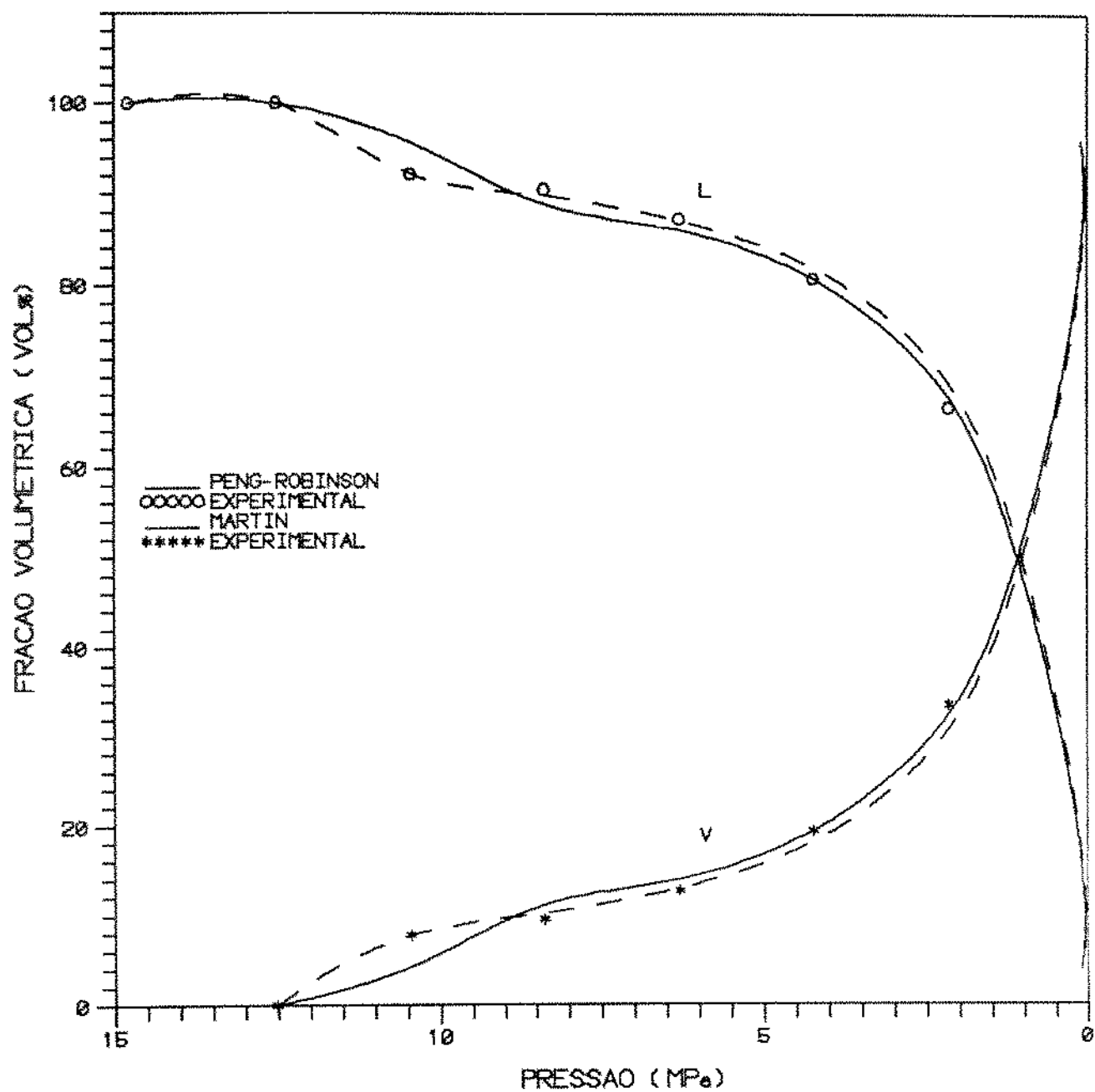


FIGURA B.29 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3, OBTIDA POR UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K.

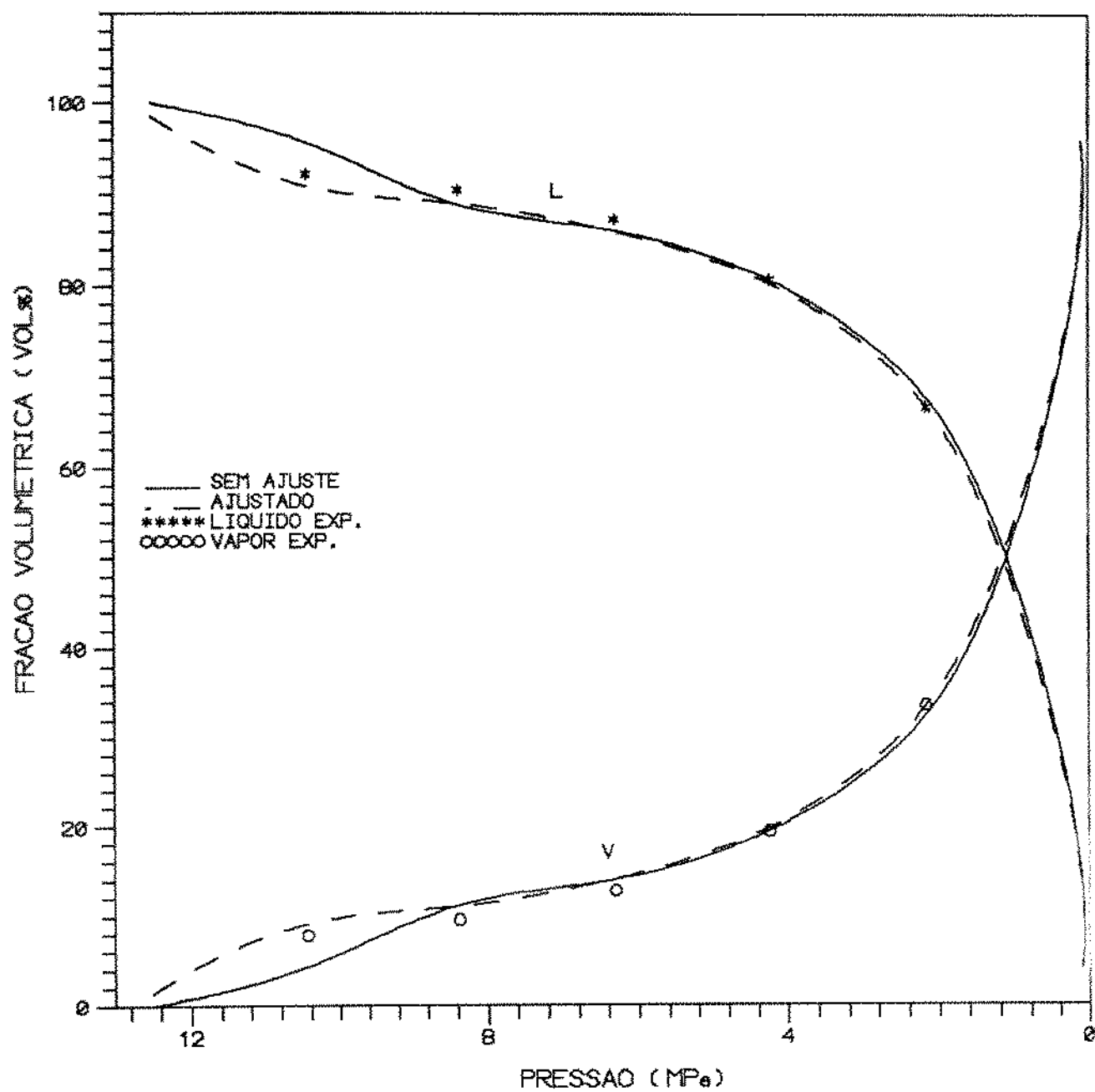


FIGURA B.30 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 OBTIDA EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.16K PELA DA EQUACAO DE PENG-ROBINSON.

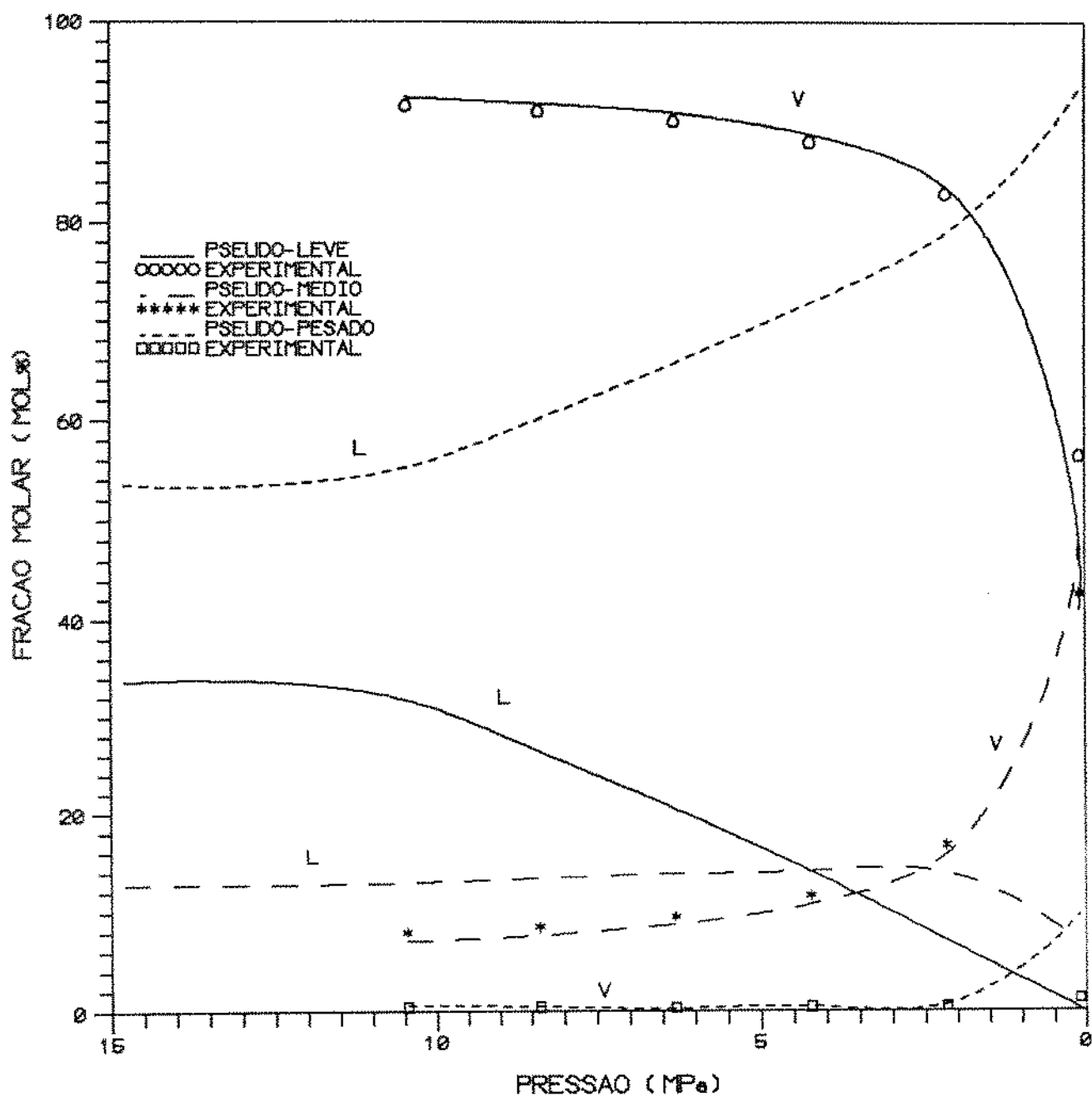


FIGURA B.31 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 CALCULADA EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K PELA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

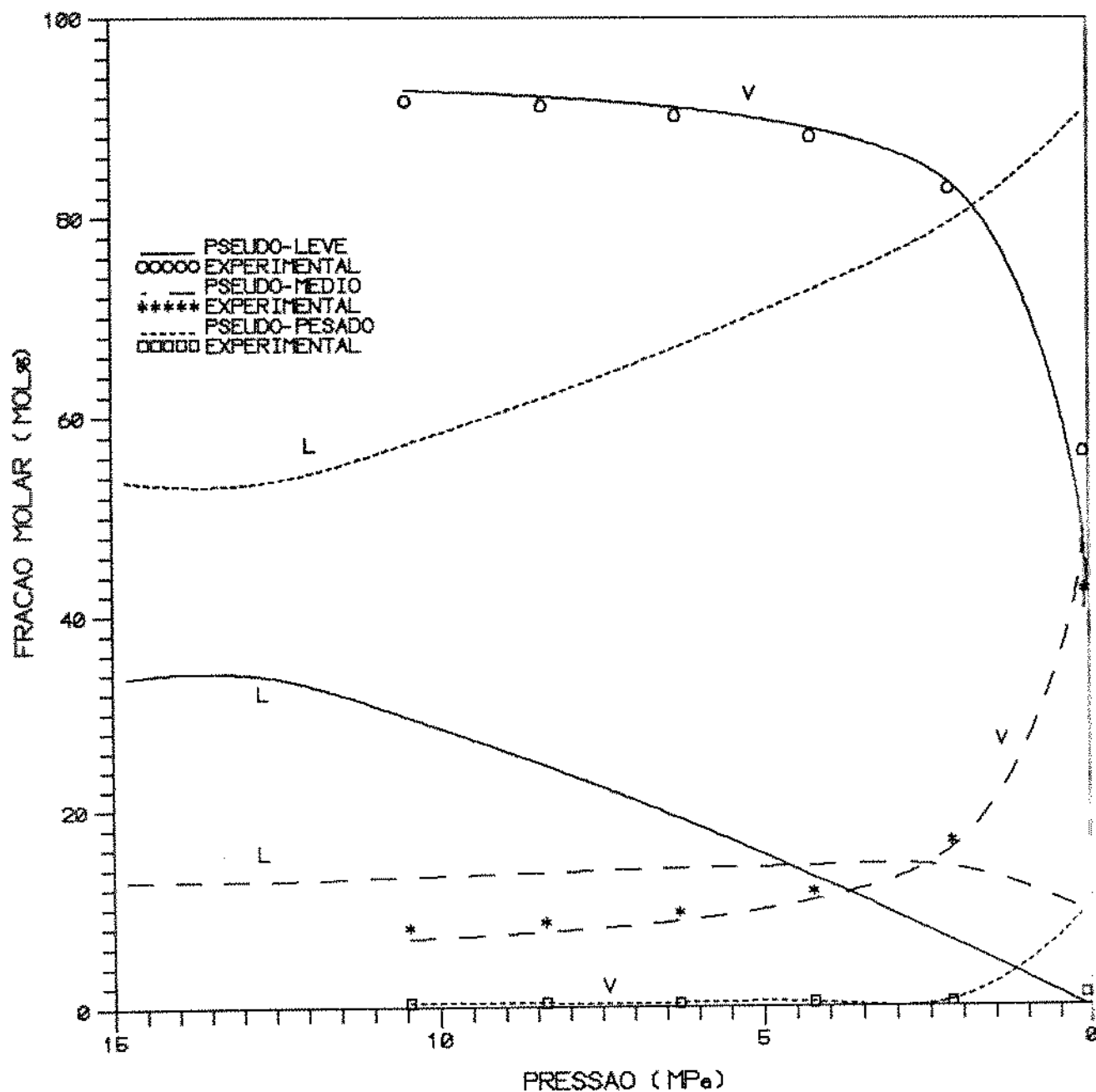


FIGURA B.32 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 EM UM PROCESSO DE LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K CALCULADA PELA EQUACAO DE ESTADO DE MARTIN.

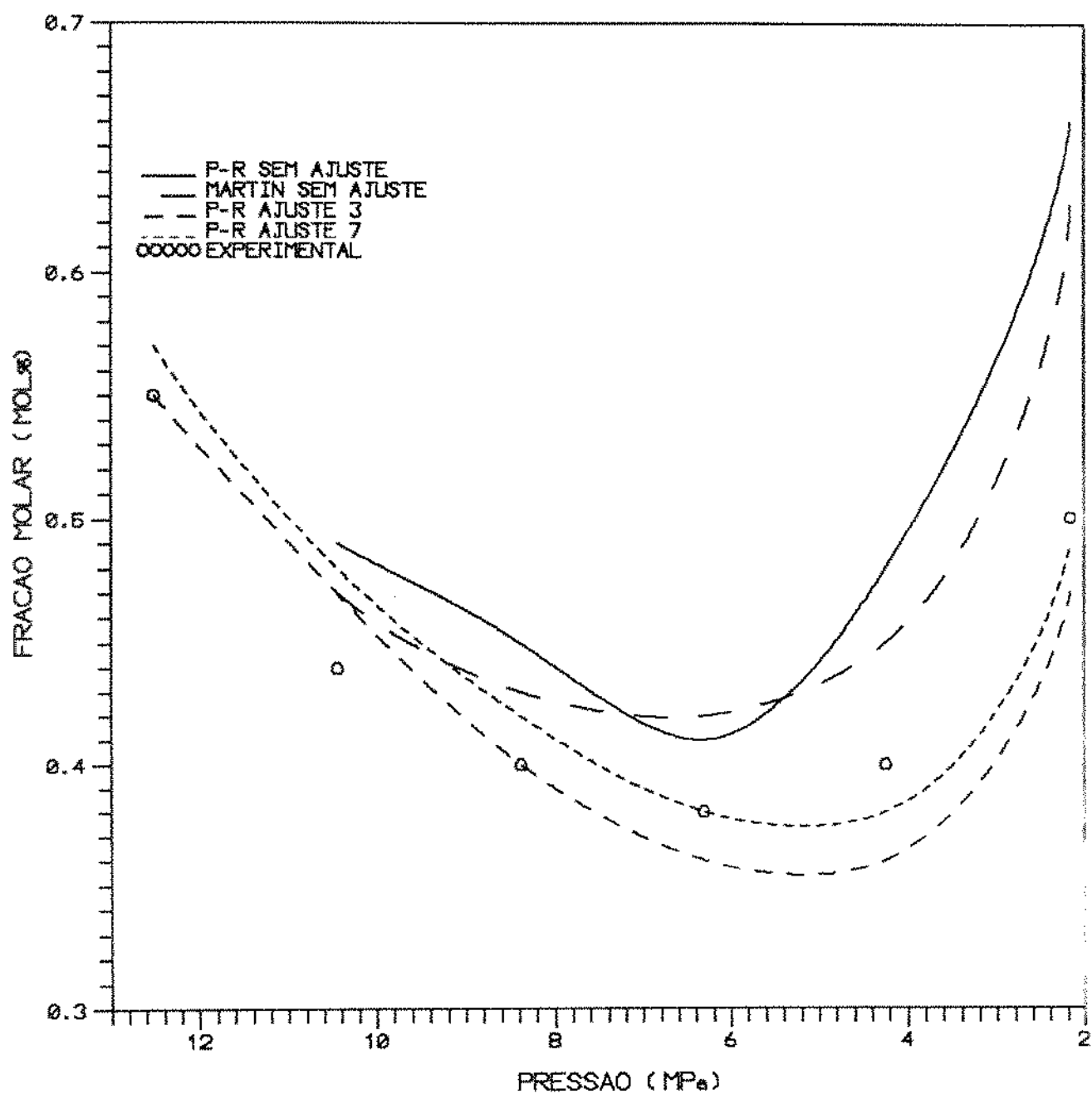


FIGURA B.33 - FRACAO MOLAR DO COMPONENTE C7+ DA AMOSTRA 3 AJUSTADA.

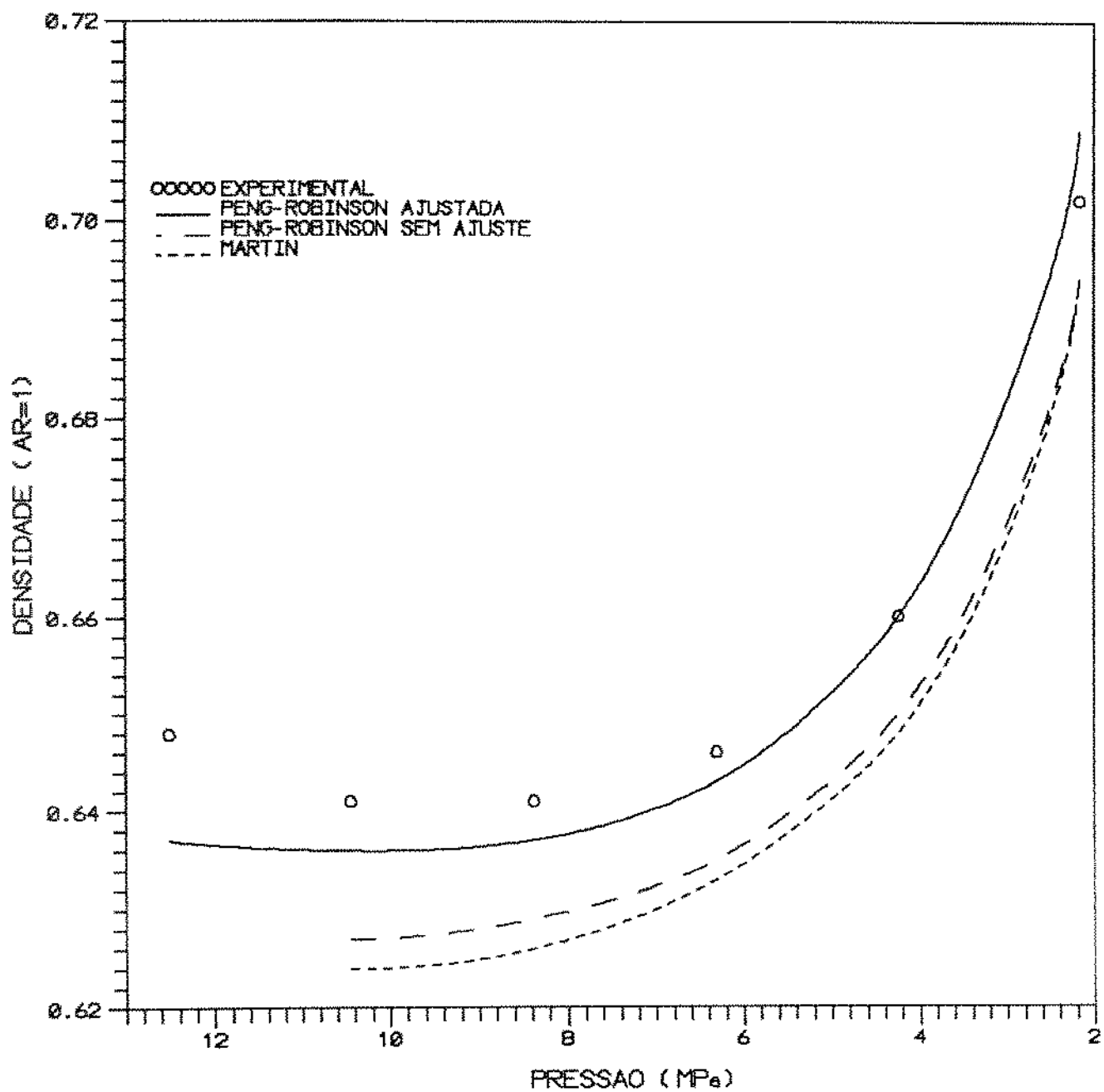


FIGURA B.34 - DENSIDADE DO GAS DA AMOSTRA 3 OBTIDA POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K.

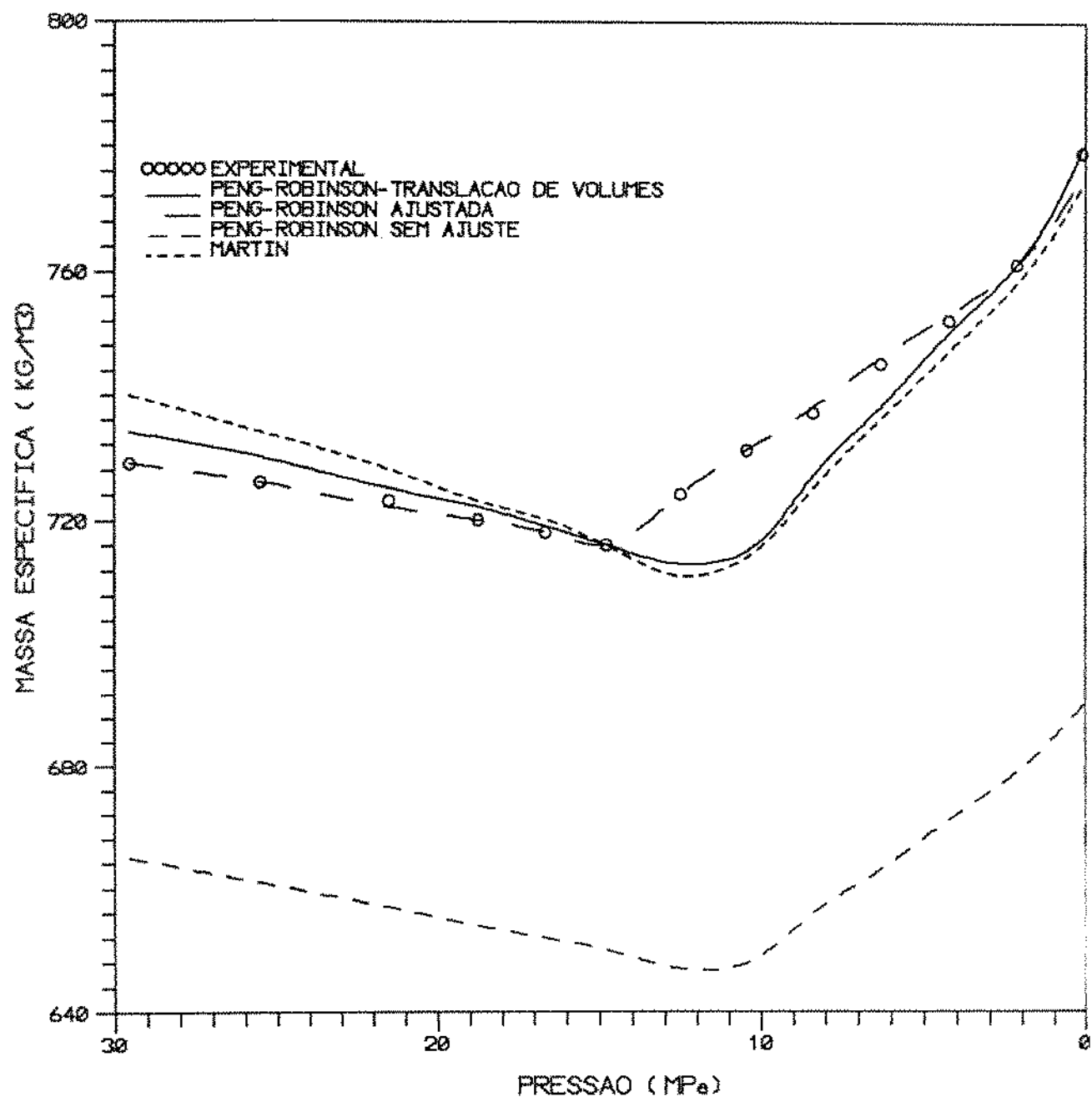


FIGURA B.35 - MASSA ESPECIFICA DO OLEO DA AMOSTRA 3 OBTIDA POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K.

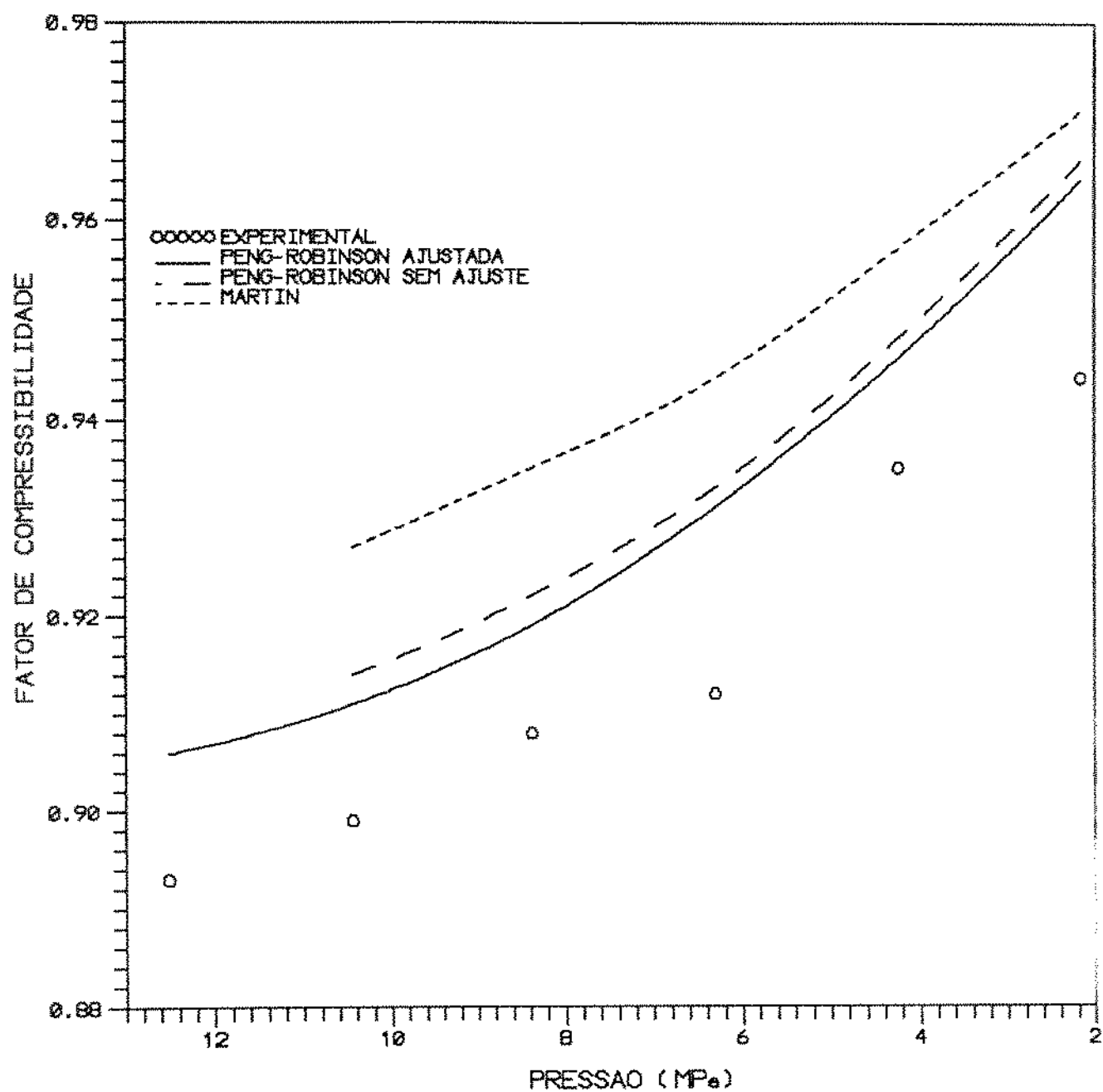


FIGURA B.36 - FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DO GAS DA AMOSTRA 3 OBTIDO POR LIBERACAO DIFERENCIAL A 363.15K.

CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Conclusões

O programa desenvolvido para descrever o comportamento PVT de misturas de petróleo mostrou-se uma ferramenta bastante útil e eficaz no cálculo das propriedades de misturas.

Utilizando-se as equações de estado de Peng-Robinson e Martin sem ajuste verificou-se que a pressão de saturação pode ser calculada razoavelmente bem quando a fração pesada é caracterizada pela correlação 3. Isto se deve ao fato desta correlação, desenvolvida por Twu [44], tomar por base as propriedades das normais parafinas e as amostras utilizadas terem a característica de serem basicamente parafínicas.

A divisão da fração pesada em pseudo-componentes não produz alterações significativas no cálculo da pressão de saturação, enquanto que o cálculo da fração C_7^+ na fase gasosa em um processo de liberação diferencial depende do número de pseudo-componentes da mistura.

A análise de sensibilidade mostrou-se muito importante no ajuste de equações de estado, uma vez que possibilita a identificação dos melhores parâmetros a serem ajustados. A princípio, no início deste trabalho, acreditava-se que os coeficientes de interação binária deveriam ser ajustados, mas a análise de sensibilidade mostrou que principalmente as propriedades dos pseudo-componentes calculadas pelas correlações

é que devem ser ajustadas.

O método de regressão não linear utilizado mostrou-se bastante confiável e preciso, uma vez que permite estipular os limites inferiores e superiores das variáveis a serem ajustadas, garantindo que os valores ajustados sejam fisicamente aceitáveis.

O cálculo das propriedades volumétricas da fase líquida foi sensivelmente melhorado com o uso do método de translação de volume desenvolvido por Peneloux [31]. Esse método foi aplicado à equação de estado de Peng-Robinson e os resultados obtidos foram bastante semelhantes à aqueles obtidos experimentalmente.

Verificou-se que quando se ajusta um conjunto de variáveis para representar um processo de liberação diferencial as mesmas variáveis ajustadas podem ser utilizados no cálculo da pressão de saturação da mistura, mas o inverso, isto é, utilizar as variáveis obtidas no ajuste da pressão de saturação para realizar os cálculos de um processo de liberação diferencial não se verifica. Desse modo é necessário concordar com os resultados obtidos por Gani e Fredenslund [8] que chegaram às mesmas conclusões e afirmaram que problemas simples, como o cálculo da pressão de saturação ou do ponto de orvalho, não podem ser usados no cálculo de problemas mais complexos como é o caso da liberação diferencial, mas problemas complexos podem ser utilizados no cálculos de processos simples.

A equação de estado de Martin mostrou-se uma opção bastante interessante, pois os resultados obtidos nos cálculos de equilíbrio de fases foram bastante parecidos com os obtidos pela equação de Peng-Robinson, enquanto as propriedades volumétricas calculadas pela equação de Martin foram muito superiores ao valores obtidos pela equação original de Peng-Robinson e semelhantes aos obtidos pela equação de Peng-Robinson utilizando o método de translação de volumes.

Recomendações

- Para um melhor aproveitamento dos recursos disponíveis no programa é necessário a obtenção experimental das constantes de equilíbrio em pelo menos uma pressão no processo de liberação diferencial. Com isso a equação de estado poderá ser ajustada de um modo muito mais confiável, podendo calcular o equilíbrio de fases e o comportamento volumétrico e molar das misturas com maior precisão. Atualmente a obtenção de tais dados é bastante complicada. Uma sugestão seria desenvolver um método de análise *on line* ligando diretamente a célula PVT ao cromatógrafo, utilizando-se válvulas de amostragem.

- Utilizar o programa para simular o comportamento de outros tipos de misturas além das parafínicas utilizadas.

- Ampliar a análise da fração pesada para além do C_{20}^+ , melhorando assim a caracterização da mistura.

- Estudo das variáveis investigadas na análise de sensibilidade para verificar que tipo de interação acontece quando se analisa duas ou mais variáveis ao mesmo tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGARWAL, R.H.; LI, Y. & NGHIEM, L., A regression technique with dynamic parameter selection for phase-behaviour matching, SPE, 1990, Feb., 115-120.
- [2] ASTM D 2887-84, Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography.
- [3] BEZERRA, M.C.C., Métodos numéricos - notas de aula, Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação, UNICAMP, 1991.
- [4] COATS, K.H. & SMART, G.T., Application of regression-based EOS PVT program to laboratory data, SPE Research Engineering, 1986, 5, 277-299.
- [5] COLLINS, C. H. & BRAGA, G. L., Introdução a métodos cromatográficos, Editora da Unicamp, 1987, 2ª Ed., cap.1 e 7.
- [6] EDMISTER, W. C. & LEE, B. I., Applied hydrocarbon thermodynamics. Houston: Gulf Publishing Company, 1984.
- [7] ENICK, R.M. HOLDER, G.D. & MOHAMED, R.S., Four-phase flash equilibrium calculations using the Peng-Robinson equation of state and a mixing rule for asymmetric systems, SPE Research Engineering, 1987, Nov., 687-694.
- [8] GANI, R. & FREDENSLUND, A., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons: an expert tuning sistem, Ind.Eng.Chem.Res., 1987, 26, 1303-1312.
- [9] GANI, R. & FREDENSLUND, A., Prediction of properties of petroleum mixtures: improvement in reliability and validity of tuned parameters, Fluid Phase Equilibria, 1985, 29, 575-582.
- [10] HEIDEMANN, R.A., Computation of high pressure phase equilibria, Fluid Phase Equilibria, 1983, 14, 55-78.
- [11] JACOBY, R.H. & YARBOROUGH, L., Reservoir fluids and their uses, Industrial and Engineering Chemistry, 1967, 59,10, 49-62.

- [12] JAMALUDDIN, A. K. M., KALOGERAKIS, N. E. & CHAKMA, A., Prediction of CO₂ saturated liquid density of heavy oils and bitumes using a cubic equation of state, Fluid Phase Equilibria, 1991, 64, 33-48.
- [13] JHAVERI, B.S. & YOUNGREN, G.K., Three parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions, Society of Petroleum Engineers, SPE 13118, 1984.
- [14] JOFFE, J., Vapor-liquid equilibria and densities with the Martin equation of state, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1981, 20, 168-172.
- [15] KATZ, D.L. & FIROOZABADI, A. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients, Journal of Petroleum Technology, 1649-1655, 1978, Nov.
- [16] MARTIN, J.J., Equations of state, Industrial and Engineering Chemistry, 1967, 59, 12, 34-40.
- [17] MARTIN, J.J., Cubic equations of state-which?, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1979, 18, 2, 81-97.
- [18] MCCAIN, W.D., The properties of petroleum fluids, PennWell Publishing Company, 1987, cap.3.
- [19] MICHELSEN, M.L., The isothermal flash problem. Part I. Stability, Fluid Phase Equilibria, 1982, 2, 1-19.
- [20] MICHELSEN, M.L., The isothermal flash problem, Part II. Phase-split calculation, Fluid Phase Equilibria, 1982, 2, 21-40.
- [21] MODELL, M. & REID, R. C., Thermodynamics and its applications, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1983.
- [22] MONTEIRO BRANCO, A.W., Estudo das propriedades do fluido do poço 1-JZ-2-RN, CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV, 1991, ago.
- [23] MONTEIRO BRANCO, A.W., Estudo das propriedades do fluido do poço 1-VQ-1-BA, CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV, 1991, mai.
- [24] MOSES, P.L., Engineering applications of phase behavior of crude oil and condensate systems, Journal of Petroleum Technology, 1986, jul., 715-723.
- [25] NEWBERRY, M.E. & BARKER, K.M., Formation damage prevention through the control of paraffin and asphaltene deposition, Production Operations Symposium, SPE 13796, 1985, Mar., 53-58.

- [26] NGHIEM, L.X.; AZIZ, K. & LI, Y.K., A robust iterative method of flash calculations using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson equation of state, SPE Journal, 1983, Jun., 521-530.
- [27] 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, Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev., 1984, 23, 163-170.
- [28] PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P. & FREDENSLUND, A., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 2. Flash and PVT calculations with the SRK equations of state, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 1984, 23, 566-573.
- [29] PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P. & FREDENSLUND, A., thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state, Ind.Eng. Chem.Process Des.Dev., 1985, 24, 948-954.
- [30] PEDERSEN, K. S.; BLILIE, A. L. & MEISINGSET, K. K., PVT calculations of petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction, Ind.Eng.Chem.Res., 1992, 31, 1378-1384.
- [31] PÉNELOUX, A.; RAUZY, E. & FRÉZER., A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, Fluid Phase Equilibria, 1982, 8, 7-23.
- [32] PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B., A new two-constant equation of state, Ind.Eng.Chem.Fundam., 1976, 15, 59-64.
- [33] PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A. & VETTERING, W.T., Numerical recipes. Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- [34] REDLICH, O. & KWONG, J. N. S., On the thermodynamics of solutions, Chemical Reviews, 1949, 44, 52-63.
- [35] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M. & POLING, B.E. The properties of gases & liquids. New York: Mc Graw-Hill International Edition, 1988.
- [36] RIAZI, M.R. & DAUBERT, T.E., Characterization parameter for petroleum fractions, Ind.Eng.Chem.Res., 1987, 26, 755-759.
- [37] ROBINSON, D.B. & PENG, D.Y., The characterization of the heptanes and heavier fraction for the GPA Peng-Robinson programs, Research Report RR-28, 1978.

- [38] ROMEU, R. K.; RABINO VITZ, A. & KHALIL, C. N., Paraffin precipitation in Dom João field, Brazil. Trabalho apresentado no SPE Latin American Petroleum Engineering Conference - SPE 21108, Rio de Janeiro, 1990.
- [39] SHIBATA, S. K. & SANDLER, S. I., Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high pressure phase equilibria, Ind.Eng.Chem.Res., 1989, 28, 1893-1898.
- [40] SILVA, M. B., Desenvolvimento de um simulador PVT para caracterizar misturas de hidrocarbonetos (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1988.
- [41] SLOT-PETERSEN, C. & OLIE, D., A systematic and consistent approach to determine binary interaction coefficients for the Peng-Robinson equation of state. Trabalho apresentado no 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Dallas, 1987.
- [42] SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C., Introdução à termodinâmica da engenharia química. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S/A, 1980.
- [43] SOAVE, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 1972, 27, 1197-1203.
- [44] TWU, G.H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids, Fluid Phase Equilibria, 1984, 16, 137-150.
- [45] VOGEL, J. L., Applications of equations of state to calculate reservoir fluid properties, Fluid Phase Equilibria, 1983, 14, 103-106.
- [46] WATSON, K.M.; NELSON, E.F. & MURPHY, G.B., Characterization of petroleum fractions, Ind.Eng.Chem., 1933, 25, 880-887.
- [47] WHITSON, C.H., Characterizing hydrocarbon plus fraction, Artigo apresentado no European Offshore Petroleum Conference & Exhibition, England, 1980.
- [48] WHITSON, C.H., Effect of C7⁺ properties on equation of state prediction, SPE Journal, 1984, Dez. 685-696.

- [49] YARBOROUGH, L., Application of a generalized equation of state to petroleum reservoir fluids. In K.C.Chao and R.L.Robinson (Eds.). Equation of state in engineering, Advances in chemical series. Washington: American Chemical Society, 1979.
- [50] YARBOROUGH, L. & VOGEL, J.L., A new system for obtaining vapor and liquid sample analyses to facilitate the study of multicomponent mixtures at elevated pressures, Chemical Engineering Progress Symposium Series, 1981, 63, 1-9.

APÊNDICES

APÊNDICE A

PRINCIPAIS EQUAÇÕES DE ESTADO

Introdução

Desde o aparecimento da equação de van der Waals [6] em 1873, muitos autores propuseram variações nas relações semi-empíricas. Uma das modificações de maior sucesso foi aquela feita por Redlich e Kwong em 1949 [34]. Desde então, numerosas modificações da equação de estado de Redlich-Kwong (RK) foram propostas (Redlich e Dunlop, 1963; Chueh e Prausnitz, 1967; Martin, 1967; Wilson, 1969; Zudkevitch e Joffe, 1970; Peng e Robinson, 1976; e outros). Enquanto alguns introduziram modificações para ajustar o comportamento PVT de substâncias puras, outros melhoraram a capacidade de cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

Uma das mais importantes modificações da equação de estado de RK foi aquela proposta por Soave (1972), [43]. A equação Soave-Redlich-Kwong (SRK) foi rapidamente ganhando aceitação devido a sua relativa simplicidade, quando comparada com equações mais complicadas, como a equação de BWRS (Starling e Powers, 1970; Lin et alii, 1972) e devido sua capacidade de gerar razões de equilíbrio líquido-vapor razoavelmente acuradas.

Contudo, permaneciam ainda algumas falhas comuns tanto à equação de RK como a de SRK. O mais evidente desses defeitos é

não obter valores satisfatórios para a densidade do líquido, embora os valores calculados da densidade do vapor sejam aceitáveis. Para tentar suprir essa necessidade surgiu a equação de Peng e Robinson (PR) em 1976 [32], buscando conciliar simplicidade e precisão.

A equação de estado de SRK calcula volumes específicos para o líquido maiores do que os valores de literatura sendo que o desvio aumenta de aproximadamente 7% na temperatura reduzida de 0.65 para cerca de 27% quando o ponto crítico é aproximado [32]. Nessas situações a equação de estado de PR mostra resultados sensivelmente melhores e precisos, embora não se possa esperar que uma equação de estado produza valores confiáveis para todas as propriedades termodinâmicas.

A seguir é apresentada em detalhes a equação de van der Waals [6] por ser o primeiro passo importante no desenvolvimento das equações de estado cúbicas. São detalhadas também as equações de estado de Peng-Robinson [32] e a de Martin [16] por terem sido utilizadas neste trabalho.

A Equação de van der Waals

Em 1873, van der Waals [6] derivou a primeira equação de estado capaz de expressar a continuidade do estado gasoso para o líquido:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (A.1)$$

ou:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Apesar de não ser precisa, esta equação merece uma atenção especial devido a sua enorme contribuição para o

princípio dos estados correspondentes e para o posterior desenvolvimento de outras equações de estado. O parâmetro a é assumido para considerar a força atrativa entre as moléculas, e o parâmetro b , conhecido como co-volume, é considerado como o volume das moléculas.

A determinação dos parâmetros requer somente duas das três propriedades críticas (T_c , P_c e V_c). A temperatura crítica e a pressão crítica são geralmente usadas para definir os parâmetros, devido a essas duas propriedades serem mais facilmente disponíveis com confiável precisão do que o volume crítico. Derivando a equação (A.1) a T constante com respeito a V e igualando a zero no ponto crítico resulta em:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (A.2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{3a}{V_c^4} = 0 \quad (A.3)$$

Resolvendo as equações (A.2) e (A.3) para b e a , tem-se:

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (A.4)$$

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad (A.5)$$

Aplicando a equação (A.1) ao ponto crítico e combinando com as equações (A.4) e (A.5), vem:

$$V_c = \left(\frac{3}{8} \right) \frac{RT_c}{P_c} \quad (A.6)$$

das equações (A.3) e (A.4), tem-se:

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (A.7)$$

$$a = \left(\frac{27}{64} \right) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (A.8)$$

Os dois parâmetros podem também ser determinados por outro método mais conveniente. Através da análise de um diagrama P-V, quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica, as três raízes tornam-se bastante próximas, ficando idênticas na temperatura crítica. Esta condição pode ser algebricamente expressa como segue:

$$\left(v - v_c \right)^3 = v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0 \quad (A.9)$$

A equação (A.1) também pode ser colocada na forma cúbica e rearranjada da seguinte maneira:

$$v^3 - \left(b - \frac{RT}{P} \right) v^2 + \left(\frac{a}{P} \right) v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (A.10)$$

No ponto crítico, as equações (A.9) e (A.10) devem ser idênticas. Com o resultado dos termos de mesmo coeficiente serem iguais, tem-se:

$$3v_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad (A.11)$$

$$3v_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad (A.12)$$

$$v_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (A.13)$$

Resolvendo estas três equações para a , b , e v_c e eliminando v_c resulta nas equações (A.7) e (A.8). Este método é, de qualquer modo, aplicável somente para equações cúbicas,

enquanto o primeiro método pode também, ser usado para qualquer ordem de equação de estado. A equação (A.6) indica que a equação de estado de van der Waals prediz o fator de compressibilidade crítica $Z_c = 0.375$. Este valor é consideravelmente maior do que aqueles dos fluidos reais. Por exemplo, o Z_c dos hidrocarbonetos são todos menores do que 0.29.

Numerosos pesquisadores, incluindo Clausius, Berthelot e Wohl modificaram a equação de estado de van der Waals no intuito de conseguir uma melhor precisão.

$$\text{Berthelot: } P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\text{Clausius: } P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)^2} \quad (\text{A.15})$$

$$\text{Wohl: } P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{Tv(v - b)} + \frac{c}{T^2v^2} \quad (\text{A.16})$$

A Equação de Peng-Robinson

Através da modificação do termo da pressão de atração da equação semi-empírica de van der Waals, Peng e Robinson [33] obtiveram em 1976 uma nova equação de estado.

Enquanto essa nova equação oferece a mesma simplicidade da equação de Soave-Redlich-Kwong e apesar de que ambas as equações obtenham valores da densidade de vapor e entalpia com razoável precisão, os valores da densidade de líquido são obtidos com maior precisão pela equação de Peng-Robinson.

A equação de PR é da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{A.17})$$

A equação (A.17) pode ser reescrita como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + \left[A - 3B^2 - 2B \right]Z - \left[AB - B^2 - B^3 \right] = 0 \quad (\text{A.18})$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (\text{A.19})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{A.20})$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{A.21})$$

A equação (A.18) produz uma ou três raízes dependendo do número de fases do sistema. Na região de duas fases, a maior raiz é o fator de compressibilidade do vapor enquanto a menor raiz positiva corresponde ao do líquido.

Aplicando as condições termodinâmicas do ponto crítico na equação (A.17), tem-se:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{A.22})$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{A.23})$$

$$Z_c = 0.307 \quad (\text{A.24})$$

Em temperatura diferentes da crítica, vem:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (A.25)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (A.26)$$

onde $\alpha(T_r, \omega)$ é uma fração adimensional da temperatura reduzida e do fator acêntrico e igual a unidade na temperatura crítica.

Para todas as substâncias examinadas por Peng-Robinson [32], a relação entre α e T_r pode ser linearizada através da seguinte equação:

$$\alpha^{0.5} = 1 + K(1 - T_r^{0.5}) \quad (A.27)$$

onde K é uma constante característica de cada substância e apresenta a seguinte correlação com o fator acêntrico:

$$K = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (A.28)$$

$$K = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \quad (A.29)$$

sendo utilizada a equação (A.28) quando $\omega < 0.49$, caso contrário utilizar-se-a a equação (A.29) [37].

O coeficiente de fugacidade do componente k na mistura pode ser calculado pela seguinte equação [21]:

$$RT \ln \phi_k = RT \ln \frac{\hat{f}_k}{Y_k P} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_i [k]} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3.20)$$

Derivando a equação (A.17) em relação a N_k e utilizando o valor de Z obtido na equação (A.18), têm-se que:

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} B} \left(\frac{2 \sum_{i=1}^n x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414 B}{Z - 0.414 B} \right) \quad (\text{A.30})$$

Os parâmetros da mistura usados nas equações (A.18) e (A.30) são definidos pelas regras de mistura:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A.31})$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{A.32})$$

onde:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5} \quad (\text{A.33})$$

Sendo δ_{ij} um coeficiente de interação binária determinado empiricamente pelo binário formado pelo componente i e componente j , através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor desse sistema. O valor de δ_{ij} obtido para cada binário é aquele que proporciona o mínimo desvio no cálculo da pressão do ponto de bolha.

A Equação de Martin

O trabalho realizado por Martin [16] em 1967 foi baseado na equação de van der Waals [6] e nas condições que definem o ponto crítico, então:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c, V_c} = 0 \quad (\text{A.34})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c, V_c} = 0 \quad (\text{A.35})$$

Substituindo a equação (A.1) nas equações (A.34) e (A.35) Martin obteve que:

$$a = \frac{9RT_c V_c}{8} \quad (\text{A.36})$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (\text{A.37})$$

Aplicando as equações (A.36) e (A.37) na equação (A.1) o valor de P_c calculado resulta em:

$$P_c = \frac{3RT_c}{8 V_c} \quad (\text{A.38})$$

ou:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (\text{A.39})$$

As equações (A.38) e (A.39) fornecem algumas possibilidades interessantes. A seleção de qualquer par particular de termos independentes entre P_c , V_c ou T_c permite obter diferentes expressões para a e b . Portanto, com o termo independente sendo P_c , V_c ou T_c , existem três possibilidades para a e b , as quais são, respectivamente:

$$a(V_c, T_c) = \frac{9RT_c V_c}{8} \quad (\text{A.40})$$

$$a(P_c, T_c) = \frac{27R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (\text{A.41})$$

$$a(P_c, V_c) = 3P_c V_c^2 \quad (A.42)$$

Existem somente duas possibilidades para b [16], uma vez que a equação (A.37) é apenas função de V_c e pode ser obtida em termos de P_c e T_c pela equação (A.38), resultando em:

$$b(V_c) = \frac{V_c}{3} \quad (A.43)$$

$$b(P_c, T_c) = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (A.44)$$

Utilizando o mesmo par de termos independentes no cálculo de a e b existem três equações de estado que podem ser obtidas:

$$P(V_c, T_c) = \frac{RT}{v-b(V_c)} - \frac{a(V_c, T_c)}{v^2} \quad (A.45)$$

$$P(P_c, V_c) = \frac{RT}{v-b(V_c)} - \frac{a(P_c, V_c)}{v^2} \quad (A.46)$$

$$P(P_c, T_c) = \frac{RT}{v-b(P_c, T_c)} - \frac{a(P_c, T_c)}{v^2} \quad (A.47)$$

Martin [17] plotou em um diagrama P - V os valores experimentais do argônio, além de curvas originadas pelas equações (A.45), (A.46) e (A.47), verificando que somente a equação (A.47) produz uma curva muito semelhante com a real, exceto por um deslocamento horizontal no volume. Portanto, uma translação linear no eixo dos volumes é indicada como uma boa possibilidade, principalmente em razão de não afetar as duas derivadas da pressão em relação ao volume que precisam ser zero no ponto crítico. Para isso Martin apenas adicionou uma constante nos termos de volume da equação de van der Waals, então:

$$P = \frac{RT}{v-b+c} - \frac{a}{(v+c)^2} \quad (\text{A.48})$$

onde a e b são obtidos pelas equações (A.41) e (A.44).

Desenvolvendo a equação (A.48) e colocando-a em sua forma reduzida Martin obteve que:

$$Pr = \frac{Tr}{z_c Vr - B} - \frac{A}{(z_c Vr + C)^2} \quad (\text{A.49})$$

$$B = \frac{bP_c}{RT_c} \quad (\text{A.50})$$

$$C = \frac{cP_c}{RT_c} \quad (\text{A.51})$$

$$A = \frac{aP_c}{R^2 T_c^2} \quad (\text{A.52})$$

sendo z_c o fator de compressibilidade crítico experimental de cada elemento.

Através de ajustes Martin obteve as seguintes expressões para A , B e C :

$$A = (27/64) Tr^{-n} \quad (\text{A.53})$$

onde n é uma constante característica de cada substância, determinada através da inclinação da curva de pressão de vapor no ponto crítico.

$$B = 0.857z_c - 0.1674 \quad (\text{A.54})$$

$$C = 0.1250 - B \quad (\text{A.55})$$

O valor do fator de compressibilidade crítico calculado

pela equação de Martin é dado por:

$$Z_c = 0.250 + B \quad (\text{A.56})$$

Desse modo a variável Z_c apresenta uma grande flexibilidade, o que faz com que a equação de estado de Martin represente as propriedades PVT de uma variedade de substâncias com maior precisão do que as equações de Soave [43] e Peng-Robinson [32].

Joffe [14] verificou que a função de Martin para os parâmetros A e a não satisfazia necessariamente o critério de igualdade de fugacidades para as fases líquida e gasosa ao longo da curva de pressão de vapor. Para contornar este problema Joffe utilizou a função proposta por Soave [43], e também adaptada por Peng-Robinson [32], fazendo com que a expressão para o parâmetro a tomasse a seguinte forma:

$$a = (27/64) (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha \quad (\text{A.57})$$

onde:

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{A.58})$$

O parâmetro m é obtido para cada substância através de substituições sucessivas até satisfazer o seguinte critério no ponto de bolha:

$$\phi_L = \phi_V \quad (\text{A.59})$$

Aplicando a equação de Martin para misturas obtêm-se as seguintes regras:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A.31})$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2} \quad (\text{A.33})$$

e:

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (A.32)$$

É também assumido a seguinte regra de mistura para c_m [15]:

$$c_m = \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (A.60)$$

Aplicando-se a equação de estado de Martin na equação (3.20) para o cálculo da fugacidade têm-se:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{RT}{P(v-b)} + \frac{b_i}{v-b} - \frac{2 \sum_{j=1}^n x_j a_{ij}}{RT(v+c)} + \frac{ac_i}{RT(v+c)^2} \quad (A.61)$$

APÊNDICE B

APLICAÇÃO DA REGRA DE MISTURA VDW-2

Shibata e Sandler [39] utilizaram dados de densidade e composição de fase de uma mistura de nitrogênio e n-butano e testaram diferentes regras de mistura para uso da equação de estado de Peng-Robinson, com o objetivo de encontrar a melhor regra para prever o comportamento de misturas contendo moléculas de diferentes tamanhos e natureza química.

A regra de mistura mais comumente usada é a de van der Waals, que pode ser dividida em VDW-1 e VDW-2. A regra de mistura VDW-2 é dada por:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (\text{B.1})$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (\text{B.2})$$

onde n é o número de componentes da mistura e a_{ij} e b_{ij} são parâmetros do fluido puro, dados por:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.3})$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + K \left(1 - (T/T_c)^{1/2} \right) \right]^2 \quad (\text{B.4})$$

$$K = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{B.5})$$

ou:

$$K = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \quad (\text{B.6})$$

para $\omega < 0.49$ utiliza-se a equação (B.5), caso contrário a (B.6)

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são obtidos a partir de um grupo de regras combinadas, dadas por:

$$a_{ij} = \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{1/2} \left(1 - k_{ij} \right) \quad (\text{B.7})$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - d_{ij} \right) \quad (\text{B.8})$$

Para obter a regra de mistura VDW-1 basta fazer $d_{ij} = 0$, obtendo:

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_{ij} \quad (\text{B.9})$$

Panagiotopoulos e Reid (1987) propuseram o uso de uma regra de mistura não quadrática para a_m . Seu modelo de dois parâmetros usa a equação (B.8) para b_m e uma função linear da fração molar na regra combinada para a_{ij} :

$$a_{ij} = \left(a_i a_j \right)^{1/2} \left[1 - k_{ij} + \left(k_{ij} - k_{ji} \right) x_i \right] \quad (\text{B.10})$$

Panagiotopoulos e Reid obtiveram sucesso aplicando essa regra para misturas de dióxido de carbono, água e etanol.

Huron e Vidal (1979) propuseram uma regra de mistura dada por:

$$a_m = b_m \sum_{j=1}^n x_j \left(\frac{a_{jj}}{b_j} - \frac{1}{\Lambda} \frac{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji}}{\sum_{j=1}^n x_j G_{ji}} \right) \quad (\text{B.11})$$

$$G_{ji} = b_j \exp \left(- \alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{B.12})$$

$$\Lambda = \frac{1}{2 \cdot 2^{1/2}} \ln \left(\frac{2 + 2^{1/2}}{2 - 2^{1/2}} \right) \quad (\text{B.13})$$

onde α_{ji} , C_{ij} e C_{ji} são parâmetros ajustáveis e b_m é obtido pela equação (B.9).

Luedecke e Prausnitz (1985) propuseram uma regra para misturas polares e assimétricas utilizando a energia livre de Helmholtz baseada no uso de uma equação não cúbica, e, adaptando para a equação de estado de Peng-Robinson, obtem-se:

$$a_m^H = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{1/2} \left(1 - k_{ij} \right) + \left[\frac{\rho}{RT} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left(x_i x_j \bar{c}_{ij} a_{jj}^2 (T_c) \right) \right] \quad (\text{B.14})$$

Esta regra de mistura para a_m é uma combinação de dois termos: o primeiro termo é a regra de mistura quadrática, independente da densidade, de van der Waals e o segundo é um termo cúbico, dependente da densidade, proposto para considerar as forças intermoleculares de diferentes componentes a altas densidades.

Utilizando a regra de mistura de Luedecke e Prausnitz na equação de estado de Peng-Robinson tem-se que:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m}{v(v+b_m)+b_m(v-b_m)} - \frac{1}{2(2)^{1/2}RTv^2b_m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left[x_i a_{ii}^2 (Tc_i) \bar{c}_{ij} + x_j a_{jj}^2 (Tc_j) \bar{c}_{ji} \right] \ln \left(\frac{v+\alpha b_m}{v+\beta b_m} \right) - \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left[x_i a_{ii}^2 (Tc_i) \bar{c}_{ij} + x_j a_{jj}^2 (Tc_j) \bar{c}_{ji} \right]}{VRT [v(v+b_m) + b_m(v-b_m)]} \quad (B.15)$$

Lee e Sandler (1987) desenvolveram uma regra de mistura dependente da densidade, através de dados de simulação computacional para misturas. Quando aplicada à equação de estado de Peng-Robinson esta regra de mistura produz:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \frac{a_{ij}}{(v+\alpha b_{ij})(v+\beta b_{ij})} \quad (B.16)$$

Rearranjando, a equação (B.16) pode ser escrita em uma forma pseudo-cúbica:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m f_a}{(v+\alpha b_m)(v+\beta b_m)} \quad (B.17)$$

$$f_a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \frac{(v+\alpha b_m)(v+\beta b_m)}{(v+\alpha b_{ij})(v+\beta b_{ij})} \frac{a_{ij}}{a_m} \quad (B.18)$$

A solução é obtida assumindo $f_a=1$, resolvendo a equação (B.17), usando o valor de v obtido na equação (B.18) encontrando um novo valor de f_a , repetindo-se o ciclo até que a convergência seja alcançada.

Shibata e Sandler [39] utilizaram os diferentes modelos e compararam os resultados obtidos para a composição da mistura e para a densidade de fases com os dados experimentais. Dos modelos considerados, a versão de van der Waals com dois parâmetros de interação e o modelo de Lee-Sandler foram os mais precisos. Neste trabalho será utilizada a regra de mistura VDW-2

por ser mais simples e tão precisa quanto a de Lee-Sandler.

Será necessário desenvolver uma nova expressão para cálculo da fugacidade aplicada à equação de estado de Peng-Robinson utilizando a regra de mistura VDW-2.

A equação de estado de Peng-Robinson pode ser escrita como:

$$P = \frac{NRT}{\underline{V} - Nb_m} - \frac{N^2 a_m}{\underline{V}(\underline{V} + Nb_m) + Nb_m(\underline{V} - Nb_m)} \quad (B.19)$$

Utilizando a regra de mistura VDW-2 tem-se que:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (B.1)$$

$$N^2 a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i N_j a_{ij} \quad (B.20)$$

$$a_{ij} = \left(a_{ii} a_{jj} \right)^{1/2} \left(1 - k_{ij} \right) \quad (B.7)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (B.2)$$

$$Nb_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{N_i N_j b_{ij}}{N} \quad (B.21)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \left(1 - d_{ij} \right) \quad (B.8)$$

O coeficiente de fugacidade para um componente em uma mistura é dado por [21]:

$$\ln \phi_i = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_j [k]} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3.20)$$

Derivando a equação (B.19) em relação a N_k e mantendo-se a temperatura, o volume total da mistura e o número de moles dos outros componentes constantes, tem-se:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N_k} \right)_{T, V, N_j [k]} = RT \left[\frac{1}{V - Nb_m} + \frac{2N_k b_k}{(V - Nb_m)^2} - \frac{Nb_m}{(V - Nb_m)^2} \right] - \left[\frac{2N_k a_k}{V^2 + 2V Nb_m - N^2 b_m^2} + \frac{2a_m N (Nb_m - V) (2N_k b_k - Nb_m)}{(V^2 + 2V Nb_m - N^2 b_m^2)^2} \right] \quad (B.22)$$

Substituindo a equação (B.22) em (3.20) e integrando:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = -\ln(Z-B) + \frac{2 \left(\sum_{k=1}^n x_k b_{ik} - b_m \right)}{b_m} (Z-1) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \sum_{k=1}^n \frac{x_k a_{ik}}{a_m} - 2 \sum_{k=1}^n \frac{x_k b_{ik}}{b_m} + 1 \right) \ln \left(\frac{Z+B(1-\sqrt{2})}{Z+B(1+\sqrt{2})} \right) \quad (B.23)$$

Fazendo-se $d_{ij}=0$ na equação (B.8) a equação (B.23) torna-se idêntica à equação da fugacidade com apenas um parâmetro de interação, conforme apresentado pela equação (A.30).

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b_m} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \sum_{i=1}^n \frac{x_i a_{ij}}{a_m} - \frac{b_k}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-2.414B} \right) \quad (A.30)$$

Deste modo, torna-se mais interessante utilizar a regra de mistura VDW-2, pois oferece dois coeficientes de interação binária, possibilitando uma maior flexibilidade nos métodos de regressão não linear quando se deseja ajustar os parâmetros da equação de estado.

APÊNDICE C

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO

Diversos processos de importância fundamental na indústria do petróleo, colocam em contato duas fases que não estão em equilíbrio. A velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase depende do grau de afastamento do sistema em relação ao equilíbrio e, por isto, o tratamento quantitativo destes processos de transferência exige o conhecimento dos estados de equilíbrio do sistema.

Os critérios termodinâmicos do equilíbrio entre as fases exprimem-se em termos de propriedades especiais. A termodinâmica também fornece equações que relacionam estas propriedades às composições das fases, à temperatura e à pressão. Por isso, a relação entre os critérios de equilíbrio e a realidade física é feita principalmente através da fugacidade f_i da fase líquida e da fase gasosa.

A Natureza do Equilíbrio

O equilíbrio [21,42] implica numa situação em que não ocorrem modificações macroscópicas em relação ao tempo. Na termodinâmica, onde a atenção fica concentrada sobre uma quantidade determinada de matéria, isto significa que, com o passar do tempo, não ocorrem modificações nas propriedades da substância. Na realidade, é possível que nunca se atinja um verdadeiro estado de equilíbrio, em virtude de modificações incessantes nas vizinhanças e de resistências retardadoras. O equilíbrio exige a anulação de todos os potenciais que possam

provocar a modificação. No entanto, a velocidade com que sistema evolui para o equilíbrio, é proporcional à diferença entre o valor do potencial no estado do sistema e o valor no estado de equilíbrio. Em vista disso, a velocidade de modificação se torna muito pequena à medida que o equilíbrio é aproximado. Na prática, admite-se que haja o equilíbrio nas investigações científicas quando não se pode detectar alterações com os dispositivos de medida existentes. Nos cálculos de engenharia, a hipótese do equilíbrio justifica-se quando os resultados obtidos de acordo com os métodos de equilíbrio têm uma exatidão satisfatória.

Como exemplo de equilíbrio de fase, consideremos uma expansão *flash* [28,29,42] de uma mistura de hidrocarbonetos. Supondo que a operação seja efetuada do modo que o líquido e o vapor estejam intimamente misturados todo o tempo. Quando se suspende o fornecimento de calor e se isola completamente o vaso, não há tendência a modificações no sistema. A temperatura, a pressão, o volume etc. de cada fase não variam com o tempo. O sistema está em equilíbrio. Todavia, num nível microscópico, as condições não são estáticas. As moléculas de uma certa fase, num dado instante, não são as mesmas que estarão nesta fase num instante posterior. As moléculas que possuem velocidade excepcionalmente elevadas em comparação com o valor médio e que estão próximas da fronteira entre as fases podem superar o potencial da superfície e passar para a outra fase. No entanto, a taxa média de passagem das moléculas entre as fases é a mesma em ambas as direções, de modo que não há transferência líquida de substância entre as fases [42].

Crítérios de Equilíbrio

Quando uma mistura de hidrocarbonetos, por exemplo, é vaporizada em condições próximas às do equilíbrio, observa-se que a temperatura e a pressão são uniformes, nas fases líquida e

vapor. Na realidade, o critério de equilíbrio térmico e mecânico interno é simplesmente o de que a temperatura e a pressão sejam uniformes em todo sistema. As restrições adicionais, impostas pela termodinâmica sobre sistemas multifásicos e multicompostos em estados de equilíbrio interno foram deduzidas pela primeira vez por Gibbs [21,42].

Pela definição da energia livre de Gibbs [22]:

$$\underline{G} = \underline{H} - T\underline{S} = \underline{U} + P\underline{V} - T\underline{S} \quad (C.1)$$

O estado de equilíbrio de um sistema fechado é o estado em que a energia livre de Gibbs é um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura e na pressão dadas [40].

No estado de equilíbrio ocorrem variações diferenciais no sistema, a T e a P constantes, sem se produzir qualquer modificação em $\underline{G}$. Assim, o critério geral para o equilíbrio de um sistema é:

$$(d\underline{G})_{T,P} = 0 \quad (C.2)$$

Para aplicar este critério, desenvolve-se uma expressão de $d\underline{G}$ em função do número de moles dos componentes das diversas fases e iguala-se a zero a expressão. A equação resultante, juntamente com a conservação da massa, possibilita a solução em termos do número de moles.

No equilíbrio de fases, podemos aplicar a equação (C.2) ao desenvolvimento de critérios de equilíbrio mais especializados e mais diretamente utilizáveis. Imaginemos duas fases em equilíbrio num sistema fechado. A equação de Gibbs pode ser escrita para cada fase:

$$d\bar{G}^{\alpha} = - \bar{S}^{\alpha}dT + \bar{V}^{\alpha}dP + \sum_{i=1}^n \left(\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) \quad (C.3)$$

$$d\bar{G}^{\beta} = - \bar{S}^{\beta}dT + \bar{V}^{\beta}dP = \sum_{i=1}^n \left(\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \right) \quad (C.4)$$

onde os índices α e β indicam as duas fases e observando que T e P , por hipótese, são uniformes nas duas fases. A soma dessas duas equações produz $d\bar{G}$, e impondo-se a condição de equilíbrio da equação (C.2), o resultado é:

$$(d\bar{G})_{T,P} = \sum_{i=1}^n \left(\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) + \sum_{i=1}^n \left(\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \right) = 0 \quad (C.5)$$

O sistema, porém, é fechado e não é sede de reações químicas; o balanço de massa exige, então, que:

$$dn_i^{\beta} = - dn_i^{\alpha} \quad (C.6)$$

Então, temos:

$$\sum_{i=1}^n \left(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta} \right) dn_i^{\alpha} = 0 \quad (C.7)$$

Uma vez que as grandezas dn_i^{α} são independentes e arbitrárias, o único modo desta equação pode ser, em geral, satisfeita é o de cada parcela ser separadamente igual a zero; isto é:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (C.8)$$

Este resultado pode ser generalizado para π fases, tendo-se:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (C.9)$$

Existem, entretanto, três obstáculos ao cálculo dos potenciais químicos dos componentes [21]. Primeiro, o valor

numérico de qualquer potencial químico somente pode ser determinado com uma constante arbitrária, a qual está relacionada com uma entropia de referência. Segundo, potenciais químicos tornam-se infinitamente negativos à medida que a pressão do sistema se aproxima de zero. Terceiro, o potencial químico de um componente em uma mistura também torna-se infinitamente negativo à medida que a concentração do componente se aproxima de zero.

Por essas razões, uma nova função, a fugacidade, é introduzida. A função da fugacidade pode ser empregada em vez do potencial químico para definir o equilíbrio de fase. Também, a fugacidade pode ser numericamente determinada e é uma função bem comportada em baixas pressões e/ou baixas concentrações.

A fugacidade de um componente i em uma mistura, $\hat{f}_i$, é definida como:

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \lambda_i(T) \quad (C.10)$$

onde $\lambda_i(T)$ é uma função que depende somente da temperatura. Uma vez que todas as fases estão na mesma temperatura, a substituição das expressões de μ_i na equação (C.9) leva imediatamente a:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, \dots, n) \quad (C.11)$$

Este critério para o equilíbrio de fase estabelece que, para haver o equilíbrio em fases múltiplas, na mesma temperatura e pressão, a fugacidade de cada componente deve ser igual em todas as fases.

A Regra de Fases

Imaginemos um sistema constituído por π fases e contendo n espécies químicas que não reagem [21,42]. O número de graus de liberdade no equilíbrio é a diferença entre o número de variáveis necessárias para caracterizar o estado intensivo do sistema e o número de equações independentes que podem ser escritas com essas variáveis. As variáveis da regra das fases são a temperatura, a pressão e $n - 1$ frações molares para cada fase. O número total destas variáveis é $2 + (n - 1)\pi$. As massas das fases não são coordenadas da regra das fases, pois não influenciam o estado do sistema em termos das coordenadas intensivas.

As equações que podem ser escritas, relacionando as variáveis da regra das fases, são dadas pela equação (C.9) ou (C.11). O número de equações independentes referentes ao equilíbrio entre as fases é $(\pi - 1)n$. Estas equações relacionam os potenciais químicos que são funções da temperatura, da pressão e da composição; as equações, portanto representam relações que conectam as variações da regra das fases. Uma vez que F é igual à diferença entre o número de variáveis e o número de equações (esta diferença é a variância do sistema), tem-se:

$$F = 2 + (n + 1) \pi - (\pi - 1) n \quad (\text{C.12})$$

ou:

$$F = 2 - \pi + n \quad (\text{C.13})$$

Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Na resolução de muitos problemas da engenharia de petróleo são necessárias relações do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Muitas vezes os dados necessários podem ser diretamente

medidos mediante experiências programadas. Estas medidas, porém, mesmo com sistemas binários, são difíceis e se tornam crescentemente tediosas à medida que o número de componentes aumenta. Este é um estímulo à aplicação da termodinâmica ao cálculo das relações de equilíbrio de fases. A termodinâmica, no entanto, não gera dados; fornece somente a estrutura matemática que possibilita a otimização de quaisquer dados que sejam conhecidos.

O problema fundamental do ELV [21,42] aborda um sistema multicomposto, com n espécies químicas não reagentes, cujas variáveis da regra das fases são T , P , $n - 1$ frações molares da fase líquida e $n - 1$ frações molares da fase vapor. Existem assim $2n$ variáveis. Através da aplicação da regra de fases, têm-se que apenas n , entre as $2n$ variáveis, são independentes. Uma vez especificadas as n variáveis da regra das fases, as n variáveis restantes podem ser, em princípio, determinadas pela resolução do sistema de n equações de equilíbrio da forma da equação (C.10):

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, \dots, n) \quad (\text{C.14})$$

Na prática especificam-se usualmente ou T ou P e a composição da fase líquida, ou a composição da fase vapor, fixando-se assim n variáveis da regra de fases. As n variáveis restantes são então calculadas, desde que sejam conhecidos os dados suficientes para serem determinadas todas as coordenadas termodinâmicas.

A expressão que define o coeficiente de fugacidade escreve-se para cada fase:

Fase Vapor

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (\text{C.15})$$

Fase Líquida

$$\hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P \quad (\text{C.16})$$

A equação (C.14) fica, então:

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (i = 1, \dots, n) \quad (\text{C.17})$$

As frações molares do líquido e do vapor, x_i e y_i , que são grandezas com realidade física, aparecem agora implicitamente na equação de equilíbrio, pois os $\hat{\phi}_i$ são funções da composição. Além disso, os $\hat{\phi}_i$ são funções de T e de P . Por isso, a equação (C.14) é um conjunto de n equações complexas que relacionam T , P , x_i 's e y_i 's. Mesmo que se pense em resolver estas equações mediante o cálculo em computador, é indispensável que os $\hat{\phi}_i$ sejam expressos analiticamente em termos de T , de P e da composição. Isso requer que se tenha uma equação de estado que represente com exatidão as propriedades volumétricas das fases líquida e gasosa sobre o domínio de temperaturas, de pressões e de composição em que se tem interesse [42].

APÊNDICE D

EXPRESSÕES DAS DERIVADAS

Os métodos numéricos envolvidos nos cálculos de processos termodinâmicos necessitam de derivadas que podem ser determinadas analítica ou numericamente, dependendo da propriedade envolvida nos cálculos. Quando existe uma expressão para essa propriedade, pode-se encontrar as derivadas analiticamente, mas quando não se dispõe de uma expressão, as derivadas devem ser calculadas numericamente.

As derivadas analíticas são particulares de cada equação de estado, ao passo que as derivadas numéricas não dependem da equação que se está trabalhando, podendo ser aplicada em qualquer situação. A seguir são apresentadas as expressões das principais derivadas numéricas encontradas neste trabalho.

Derivadas Numéricas

No cálculo numérico das derivadas é utilizado o método das diferenças finitas centradas [3]. De acordo com esse método, a função $u(x)$ a ser derivada é expandida em uma série de Taylor, com incremento Δx positivo e negativo. A expansão de $u(x)$, com incremento positivo é dada por:

$$u(x+\Delta x) = u(x) + u'(x)\Delta x + u''(x) \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \dots \quad (D.1)$$

Da mesma forma, quando o incremento for negativo, a expansão de $u(x)$ será:

$$u(x-\Delta x) = u(x) - u'(x)\Delta x + u''(x) \frac{(\Delta x)^2}{2!} - \dots \quad (D.2)$$

Portanto, para uma função $f(x)$ qualquer, as derivadas são determinadas através dos valores dessa função nos pontos x , $x+\epsilon$ e $x-\epsilon$, onde ϵ representa um pequeno incremento da variável x . As expressões das derivadas numéricas são:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x+\epsilon) - f(x-\epsilon)}{2\epsilon} \quad (D.3)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{[f(x+\epsilon) - 2f(x) + f(x-\epsilon)]}{\epsilon^2} \quad (D.4)$$

Supondo agora uma função $f(x,y)$:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{[f(x+\epsilon, y+\epsilon) - f(x-\epsilon, y+\epsilon) - f(x+\epsilon, y-\epsilon) + f(x-\epsilon, y-\epsilon)]}{4\epsilon^2} \quad (D.5)$$

O mesmo pode ser feito para funções de várias variáveis, como é o caso da fugacidade, do fator de compressibilidade e da densidade de uma mistura de hidrocarbonetos.

A expressão $f(x+\epsilon)$ representa o valor da função $f(x)$ calculada no ponto x mais um incremento, ϵ , que é uma fração do valor de x no ponto e $f(x-\epsilon)$ é o valor da função $f(x)$ avaliada no ponto x menos o incremento ϵ . O valor de ϵ , embora seja arbitrário, exerce uma certa influência nos resultados. É recomendado que se atribua para ϵ um valor inferior à milésima parte da ordem de grandeza da variável x [3,40].

APÊNDICE E

MATRIZES DE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A seguir são apresentadas as matrizes completas geradas pela análise de sensibilidade da composição da fase gasosa da amostra 1 em um processo de liberação diferencial realizado em seis etapas na temperatura de reservatório, 343.65K.

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 8.9240 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0817417		-0.0530633		-0.3404498	
CO2	0.0159304		0.0108426		0.0708638	
C1	-0.0010264		-0.0006867		-0.0047040	
C2	0.0472937		0.0313484		0.2015649	
C3	0.0545888		0.0368293		0.2374545	
I-C4	0.0625551		0.0425748		0.2744859	
N-C4	0.0462708		0.0322687		0.2091616	
I-C5	0.0724748		0.0494826		0.3187172	
N-C5	0.0377225		0.0275471		0.1796364	
C6	0.0309496		0.0239583		0.1572100	
C7 C11	0.1371569		0.0065858		0.0477259	
C12 C19	-0.0222355		-0.3711533		-0.0165597	
C20+ C20+	0.0690783		0.0652386		-2.0927608	

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0609909		-0.0746965		-0.3217653	
CO2	0.0248093		0.0196904		0.0874337	
C1	0.0312445		-0.0007921		-0.0067642	
C2	0.0538959		0.0454830		0.1963521	
C3	0.0266182		0.0535052		0.2363857	
I-C4	0.0085034		0.0604781		0.2696695	
N-C4	-0.0228484		0.0477288		0.2185419	
I-C5	-0.0022634		0.0685411		0.3064229	
N-C5	-0.0719071		0.0410502		0.1962970	
C6	-0.1179257		0.0354546		0.1781653	
C7 C11	-10.7613938		0.0100224		0.0869872	
C12 C19	-0.4998034		-16.8310689		0.0258335	
C20+ C20+	-0.8543293		0.0541805		-29.4579149	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0195712		-0.0293268		-0.2240733	
CO2	0.0055861		0.0070088		0.0535630	
C1	0.0041434		-0.0003395		-0.0038805	
C2	0.0138749		0.0176364		0.1346429	
C3	0.0111349		0.0207360		0.1603330	
I-C4	0.0097434		0.0236555		0.1841255	
N-C4	0.0032116		0.0183632		0.1447218	
I-C5	0.0096272		0.0270919		0.2115283	
N-C5	-0.0046873		0.0157463		0.1272044	
C6	-0.0119260		0.0136380		0.1134807	
C7 C11	-1.4567698		0.0038124		0.0455828	
C12 C19	-0.0715807		-3.9487112		0.0031380	
C20+ C20+	-0.1076717		0.0274122		-10.6757725	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A K_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0070227		-0.0039979		-0.0202101	
CO2	-0.0005035		-0.0002928		-0.0015291	
C1	0.0007980		0.0004566		0.0022936	
C2	-0.0000163		-0.0000171		-0.0000945	
C3	0.0010829		0.0006046		0.0031676	
I-C4	0.0015521		0.0008703		0.0045695	
N-C4	0.0016526		0.0009274		0.0048722	
I-C5	0.0018235		0.0010244		0.0053834	
N-C5	0.0019563		0.0011004		0.0057865	
C6	0.0021408		0.0012062		0.0063444	
C7 C11	0.0024105		0.0013639		0.0071685	
C12 C19	0.0028025		0.0015958		0.0083717	
C20+ C20+	0.0039833		0.0022856		0.0119800	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A d_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0224661		0.0123039		0.0748280	
CO2	0.0030441		0.0016895		0.0095455	
C1	-0.0029709		-0.0016247		-0.0099475	
C2	0.0016620		0.0009207		0.0052449	
C3	-0.0015142		-0.0008525		-0.0044672	
I-C4	-0.0028931		-0.0016250		-0.0086430	
N-C4	-0.0032179		-0.0018071		-0.0096246	
I-C5	-0.0037063		-0.0020813		-0.0111057	
N-C5	-0.0041835		-0.0023488		-0.0125614	
C6	-0.0048178		-0.0027047		-0.0145140	
C7 C11	-0.0059428		-0.0033352		-0.0180735	
C12 C19	-0.0077189		-0.0043307		-0.0237642	
C20+ C20+	-0.0123939		-0.0069618		-0.0383785	

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 6.9627 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0698973		-0.0445833		-0.2852690	
CO2	0.0113449		0.0076637		0.0501582	
C1	-0.0043977		-0.0025252		-0.0163397	
C2	0.0420204		0.0274482		0.1759672	
C3	0.0493350		0.0323528		0.2078398	
I-C4	0.0570623		0.0374970		0.2407609	
N-C4	0.0404564		0.0268817		0.1735062	
I-C5	0.0668503		0.0439427		0.2817885	
N-C5	0.0313100		0.0212445		0.1379129	
C6	0.0241652		0.0168937		0.1103857	
C7 C11	0.3127730		-0.0021478		-0.0103684	
C12 C19	-0.0277959		-0.1043293		-0.0885126	
C20+ C20+	0.0701775		0.0516838		-1.7005817	

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0553130		-0.0614163		-0.2610306	
CO2	0.0239128		0.0146038		0.0642318	
C1	0.0230331		-0.0035841		-0.0173024	
C2	0.0556327		0.0390952		0.1661367	
C3	0.0379383		0.0466621		0.2015496	
I-C4	0.0268126		0.0530481		0.2302671	
N-C4	-0.0024851		0.0403359		0.1790452	
I-C5	0.0220081		0.0605942		0.2630096	
N-C5	-0.0425614		0.0330900		0.1521136	
C6	-0.0792982		0.0270743		0.1298905	
C7 C11	-11.4647845		0.0013342		0.0308871	
C12 C19	-0.3749621		-18.0976085		-0.0424733	
C20+ C20+	-0.5910588		0.0456517		-31.8937770	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0171685		-0.0243319		-0.1848511	
CO2	0.0048344		0.0051114		0.0387061	
C1	0.0025552		-0.0014024		-0.0113835	
C2	0.0133900		0.0152748		0.1157575	
C3	0.0119667		0.0181376		0.1385249	
I-C4	0.0115007		0.0207843		0.1593815	
N-C4	0.0052065		0.0154296		0.1192926	
I-C5	0.0121841		0.0239961		0.1843430	
N-C5	-0.0015428		0.0124723		0.0981361	
C6	-0.0075597		0.0100927		0.0813021	
C7 C11	-1.5291370		-0.0001867		0.0069429	
C12 C19	-0.0552252		-4.1781922		-0.0443216	
C20+ C20+	-0.0714220		0.0223431		-11.3672890	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A K_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0055995		-0.0031769		-0.0161389	
CO2	-0.0006928		-0.0003964		-0.0020603	
C1	0.0005585		0.0003184		0.0016106	
C2	-0.0002629		-0.0001536		-0.0008002	
C3	0.0006990		0.0003891		0.0020373	
I-C4	0.0010893		0.0006095		0.0031964	
N-C4	0.0011728		0.0006567		0.0034456	
I-C5	0.0012985		0.0007278		0.0038201	
N-C5	0.0013964		0.0007835		0.0041146	
C6	0.0015094		0.0008481		0.0044552	
C7 C11	0.0016090		0.0009071		0.0047652	
C12 C19	0.0016933		0.0009604		0.0050408	
C20+ C20+	0.0020723		0.0011870		0.0062254	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A d_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0192136		0.0105292		0.0639576	
CO2	0.0035015		0.0019398		0.0110883	
C1	-0.0022846		-0.0012511		-0.0076260	
C2	0.0021781		0.0012055		0.0069254	
C3	-0.0008268		-0.0004675		-0.0023752	
I-C4	-0.0020676		-0.0011610		-0.0061651	
N-C4	-0.0023566		-0.0013225		-0.0070465	
I-C5	-0.0027488		-0.0015423		-0.0082388	
N-C5	-0.0031325		-0.0017568		-0.0094153	
C6	-0.0035745		-0.0020044		-0.0107766	
C7 C11	-0.0041846		-0.0023460		-0.0127148	
C12 C19	-0.0050049		-0.0028054		-0.0153819	
C20+ C20+	-0.0073291		-0.0041109		-0.0227592	

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 5.0014 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0661570	-0.0416123	-0.2656875			
CO2	0.0068423	0.0047465	0.0313249			
C1	-0.0075704	-0.0042647	-0.0273788			
C2	0.0374671	0.0243341	0.1556593			
C3	0.0439792	0.0283807	0.1818998			
I-C4	0.0511229	0.0328954	0.2106737			
N-C4	0.0339314	0.0218508	0.1407651			
I-C5	0.0606165	0.0389397	0.2490071			
N-C5	0.0239403	0.0153821	0.0998217			
C6	0.0163447	0.0104612	0.0685969			
C7 C11	0.5117524	-0.0095777	-0.0586341			
C12 C19	-0.0345820	0.2061231	-0.1414912			
C20+ C20+	0.0696476	0.0437658	-1.1822776			

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0541001		-0.0559477		-0.2353285	
CO2	0.0217366		0.0101136		0.0445587	
C1	0.0172441		-0.0060420		-0.0268329	
C2	0.0557033		0.0338537		0.1422853	
C3	0.0442865		0.0403965		0.1719071	
I-C4	0.0382366		0.0460095		0.1961973	
N-C4	0.0102954		0.0331621		0.1444059	
I-C5	0.0379822		0.0529941		0.2255193	
N-C5	-0.0228954		0.0253003		0.1137287	
C6	-0.0522965		0.0189535		0.0889247	
C7 C11	-12.2228683		-0.0066988		-0.0129668	
C12 C19	-0.2795723		-19.4182369		-0.0893344	
C20+ C20+	-0.3861304		0.0398720		-34.3985748	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0164894		-0.0223946		-0.1695285	
CO2	0.0039187		0.0034111		0.0256767	
C1	0.0013264		-0.0023659		-0.0183436	
C2	0.0127753		0.0133568		0.1008153	
C3	0.0121028		0.0157876		0.1197174	
I-C4	0.0122528		0.0181123		0.1376727	
N-C4	0.0060643		0.0126280		0.0964931	
I-C5	0.0135196		0.0211031		0.1605652	
N-C5	0.0001433		0.0093385		0.0722589	
C6	-0.0049296		0.0067520		0.0533005	
C7 C11	-1.6058000		-0.0037362		-0.0242275	
C12 C19	-0.0430761		-4.4100742		-0.0781043	
C20+ C20+	-0.0433954		0.0191988		-12.0394536	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A K_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0048937		-0.0027709		-0.0141181	
CO2	-0.0008707		-0.0004944		-0.0025666	
C1	0.0004336		0.0002466		0.0012551	
C2	-0.0004830		-0.0002758		-0.0014332	
C3	0.0003608		0.0001998		0.0010463	
I-C4	0.0006845		0.0003822		0.0020030	
N-C4	0.0007538		0.0004212		0.0022083	
I-C5	0.0008447		0.0004725		0.0024781	
N-C5	0.0009188		0.0005145		0.0026990	
C6	0.0009863		0.0005529		0.0029015	
C7 C11	0.0009986		0.0005612		0.0029464	
C12 C19	0.0009377		0.0005296		0.0027820	
C20+ C20+	0.0009059		0.0005178		0.0027250	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A d_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0182849		0.0100129		0.0612641	
CO2	0.0040663		0.0022497		0.0129811	
C1	-0.0019481		-0.0010675		-0.0065056	
C2	0.0027437		0.0015177		0.0087674	
C3	-0.0001634		-0.0000969		-0.0003479	
I-C4	-0.0012961		-0.0007283		-0.0038464	
N-C4	-0.0015562		-0.0008733		-0.0046492	
I-C5	-0.0018715		-0.0010496		-0.0056141	
N-C5	-0.0021868		-0.0012256		-0.0065902	
C6	-0.0024911		-0.0013958		-0.0075320	
C7 C11	-0.0027705		-0.0015527		-0.0084310	
C12 C19	-0.0030027		-0.0016838		-0.0092258	
C20+ C20+	-0.0038200		-0.0021438		-0.0118768	

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 3.0401 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0571106		-0.0352044		-0.2243964	
CO2	0.0004947		0.0008525		0.0062854	
C1	-0.0125394		-0.0070142		-0.0448629	
C2	0.0298640		0.0195241		0.1246433	
C3	0.0369167		0.0236797		0.1515135	
I-C4	0.0439959		0.0280042		0.1790214	
N-C4	0.0265191		0.0167484		0.1078692	
I-C5	0.0534484		0.0339105		0.2164015	
N-C5	0.0159513		0.0097678		0.0637084	
C6	0.0079764		0.0044767		0.0301481	
C7 C11	0.7358330		-0.0161977		-0.1010247	
C12 C19	-0.0425915		0.5614195		-0.1846952	
C20+ C20+	0.0668403		0.0387054		-0.5535646	

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0377291		-0.0462139		-0.1931280	
CO2	0.0184849		0.0042424		0.0193925	
C1	0.0143359		-0.0096818		-0.0415709	
C2	0.0517181		0.0264024		0.1099442	
C3	0.0449756		0.0331291		0.1395631	
I-C4	0.0425294		0.0385144		0.1622985	
N-C4	0.0157696		0.0258148		0.1112688	
I-C5	0.0455348		0.0452360		0.1899375	
N-C5	-0.0124688		0.0177071		0.0791085	
C6	-0.0365149		0.0112152		0.0531876	
C7 C11	-13.0327551		-0.0141529		-0.0488780	
C12 C19	-0.2126031		-20.7992987		-0.1243809	
C20+ C20+	-0.2367889		0.0349276		-37.0053591	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0130042		-0.0186893		-0.1412775	
CO2	0.0026024		0.0011695		0.0086886	
C1	0.0002463		-0.0038325		-0.0292466	
C2	0.0111863		0.0105423		0.0793772	
C3	0.0112289		0.0130403		0.0984914	
I-C4	0.0118641		0.0152691		0.1154922	
N-C4	0.0057985		0.0097702		0.0741496	
I-C5	0.0135723		0.0181678		0.1374927	
N-C5	0.0004775		0.0063068		0.0483249	
C6	-0.0039131		0.0036020		0.0281982	
C7 C11	-1.6861242		-0.0069669		-0.0507225	
C12 C19	-0.0349917		-4.6455347		-0.1045819	
C20+ C20+	-0.0233029		0.0169022		-12.7087675	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A K_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0035308		-0.0019955		-0.0102313	
CO2	-0.0009579		-0.0005418		-0.0028117	
C1	0.0003245		0.0001842		0.0009475	
C2	-0.0006457		-0.0003659		-0.0019007	
C3	0.0000424		0.0000217		0.0001153	
I-C4	0.0003039		0.0001688		0.0008848	
N-C4	0.0003617		0.0002014		0.0010553	
I-C5	0.0004254		0.0002373		0.0012436	
N-C5	0.0004855		0.0002712		0.0014212	
C6	0.0005265		0.0002944		0.0015437	
C7 C11	0.0005034		0.0002818		0.0014797	
C12 C19	0.0003907		0.0002193		0.0011563	
C20+ C20+	0.0001756		0.0001003		0.0005438	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO A d_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0144602		0.0079297		0.0483092	
CO2	0.0043686		0.0024138		0.0140793	
C1	-0.0015999		-0.0008796		-0.0052807	
C2	0.0031740		0.0017543		0.0102162	
C3	0.0005300		0.0002900		0.0017917	
I-C4	-0.0004851		-0.0002742		-0.0013927	
N-C4	-0.0007200		-0.0004047		-0.0021286	
I-C5	-0.0009679		-0.0005429		-0.0028963	
N-C5	-0.0012357		-0.0006919		-0.0037343	
C6	-0.0014407		-0.0008063		-0.0043707	
C7 C11	-0.0015065		-0.0008435		-0.0045763	
C12 C19	-0.0013634		-0.0007652		-0.0041295	
C20+ C20+	-0.0011544		-0.0006532		-0.0034487	

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 1.5691 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0534875		-0.0316897		-0.2018256	
CO2	-0.0078069		-0.0038471		-0.0238465	
C1	-0.0208530		-0.0113392		-0.0723951	
C2	0.0197453		0.0135315		0.0862315	
C3	0.0294220		0.0190460		0.1217273	
I-C4	0.0374666		0.0238376		0.1521962	
N-C4	0.0201743		0.0126642		0.0816531	
I-C5	0.0474183		0.0299818		0.1910545	
N-C5	0.0097006		0.0056493		0.0373428	
C6	0.0016457		0.0002549		0.0031703	
C7 C11	0.9240001		-0.0206560		-0.1293543	
C12 C19	-0.0484480		0.8622899		-0.2108110	
C20+ C20+	0.0656827		0.0372800		0.0017546	

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0109096		-0.0410840		-0.1714702	
CO2	0.0204940		-0.0025907		-0.0096751	
C1	0.0215333		-0.0153201		-0.0650249	
C2	0.0498518		0.0177621		0.0731979	
C3	0.0441270		0.0262365		0.1097990	
I-C4	0.0429711		0.0322449		0.1349124	
N-C4	0.0169617		0.0199762		0.0858443	
I-C5	0.0474692		0.0391984		0.1632621	
N-C5	-0.0089064		0.0121543		0.0548190	
C6	-0.0300879		0.0057742		0.0292448	
C7 C11	-13.6829056		-0.0191238		-0.0711621	
C12 C19	-0.1762469		-21.8931104		-0.1433313	
C20+ C20+	-0.1514971		0.0332014		-39.0618806	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0088300		-0.0167050		-0.1263119	
CO2	0.0017396		-0.0014778		-0.0113427	
C1	0.0000933		-0.0061195		-0.0464987	
C2	0.0095430		0.0071833		0.0539460	
C3	0.0100849		0.0103944		0.0783414	
I-C4	0.0110294		0.0128736		0.0971488	
N-C4	0.0050920		0.0074925		0.0566760	
I-C5	0.0130107		0.0158801		0.1198899	
N-C5	0.0001089		0.0040868		0.0311848	
C6	-0.0038999		0.0013839		0.0109683	
C7 C11	-1.7494702		-0.0091313		-0.0678486	
C12 C19	-0.0308096		-4.8275512		-0.1198310	
C20+ C20+	-0.0117667		0.0161788		-13.2167239	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A K_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0022280		-0.0012575		-0.0064914	
CO2	-0.0008716		-0.0004922		-0.0025571	
C1	0.0003547		0.0002009		0.0010427	
C2	-0.0006561		-0.0003708		-0.0019281	
C3	-0.0001529		-0.0000874		-0.0004549	
I-C4	0.0000486		0.0000260		0.0001368	
N-C4	0.0000954		0.0000523		0.0002744	
I-C5	0.0001414		0.0000782		0.0004100	
N-C5	0.0001922		0.0001068		0.0005597	
C6	0.0002237		0.0001246		0.0006527	
C7 C11	0.0002087		0.0001162		0.0006103	
C12 C19	0.0001268		0.0000704		0.0003726	
C20+ C20+	-0.0000521		-0.0000298		-0.0001449	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A d_{ij}

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0099087		0.0054494		0.0328070	
CO2	0.0040457		0.0022351		0.0131072	
C1	-0.0017852		-0.0009853		-0.0058148	
C2	0.0031275		0.0017287		0.0101106	
C3	0.0009829		0.0005428		0.0031960	
I-C4	0.0001208		0.0000647		0.0004528	
N-C4	-0.0000838		-0.0000488		-0.0001969	
I-C5	-0.0002818		-0.0001588		-0.0008199	
N-C5	-0.0005148		-0.0002882		-0.0015579	
C6	-0.0006714		-0.0003754		-0.0020501	
C7 C11	-0.0006828		-0.0003820		-0.0020808	
C12 C19	-0.0004754		-0.0002677		-0.0014129	
C20+ C20+	-0.0000200		-0.0000174		0.0000720	

ANALISE DE SENSITIVIDADE - LIBERACAO DIFERENCIAL

TEMPERATURA = 343.650K

PRESSAO = 0.0981 MPa

DCYDPC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A PC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0468549	-0.0020424	-0.0125768			
CO2	-0.0445281	-0.0015450	-0.0094064			
C1	-0.0458816	-0.0016478	-0.0100794			
C2	-0.0422531	-0.0005050	-0.0028346			
C3	-0.0359920	0.0009469	0.0063927			
I-C4	-0.0261356	0.0035888	0.0231419			
N-C4	-0.0265607	0.0013928	0.0093327			
I-C5	-0.0120781	0.0081705	0.0521307			
N-C5	-0.0154375	-0.0002143	-0.0006457			
C6	-0.0066826	-0.0037976	-0.0231386			
C7 C11	1.1576506	-0.0261244	-0.1641119			
C12 C19	-0.0390061	1.2641601	-0.2455971			
C20+ C20+	0.0844104	0.0411713	0.7817560			

DCYDTC-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A TC

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.5192755		-0.0014708		-0.0140685	
CO2	0.5017130		-0.0008037		-0.0109824	
C1	0.5156400		-0.0010144		-0.0121460	
C2	0.4954741		0.0003621		-0.0061490	
C3	0.4501020		0.0022047		0.0022626	
I-C4	0.3854820		0.0053987		0.0165024	
N-C4	0.3464976		0.0032227		0.0085702	
I-C5	0.3093003		0.0106941		0.0394115	
N-C5	0.1806300		0.0021912		0.0078504	
C6	0.0020570		-0.0011359		-0.0019938	
C7 C11	-14.3299931		-0.0254707		-0.0952923	
C12 C19	-0.3435728		-23.3440531		-0.1616019	
C20+ C20+	-0.2509687		0.0373879		-41.7630012	

DCYDW-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A W

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0647772		-0.0008064		-0.0090160	
CO2	0.0626881		-0.0005391		-0.0068989	
C1	0.0644121		-0.0006111		-0.0075204	
C2	0.0621446		-0.0000328		-0.0030398	
C3	0.0567818		0.0007234		0.0029287	
I-C4	0.0492727		0.0020630		0.0134144	
N-C4	0.0438690		0.0010595		0.0060578	
I-C5	0.0407544		0.0043303		0.0309751	
N-C5	0.0226508		0.0004538		0.0024379	
C6	-0.0006342		-0.0011325		-0.0085041	
C7 C11	-1.8061597		-0.0118435		-0.0877745	
C12 C19	-0.0524583		-5.0683615		-0.1377837	
C20+ C20+	-0.0228381		0.0180330		-13.8667652	

DCYDEL-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A Kij

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	-0.0000106		-0.0000061		-0.0000316	
CO2	-0.0000102		-0.0000058		-0.0000305	
C1	0.0000488		0.0000284		0.0001481	
C2	-0.0000100		-0.0000058		-0.0000300	
C3	-0.0000090		-0.0000052		-0.0000271	
I-C4	-0.0000076		-0.0000044		-0.0000230	
N-C4	-0.0000069		-0.0000040		-0.0000210	
I-C5	-0.0000059		-0.0000035		-0.0000180	
N-C5	-0.0000037		-0.0000022		-0.0000117	
C6	-0.0000004		-0.0000004		-0.0000022	
C7 C11	0.0000034		0.0000017		0.0000087	
C12 C19	0.0000030		0.0000014		0.0000076	
C20+ C20+	0.0000013		0.0000005		0.0000027	

DCYDELB-DERIVADAS DA COMPOSICAO EM RELACAO A dij

	C7	C11	C12	C19	C20+	C20+
N2	0.0000597		0.0000339		0.0002002	
CO2	0.0000577		0.0000328		0.0001937	
C1	-0.0002889		-0.0001642		-0.0009730	
C2	0.0000569		0.0000323		0.0001909	
C3	0.0000519		0.0000295		0.0001745	
I-C4	0.0000448		0.0000255		0.0001509	
N-C4	0.0000413		0.0000235		0.0001394	
I-C5	0.0000362		0.0000206		0.0001224	
N-C5	0.0000251		0.0000143		0.0000856	
C6	0.0000084		0.0000048		0.0000299	
C7 C11	-0.0000120		-0.0000068		-0.0000377	
C12 C19	-0.0000128		-0.0000073		-0.0000404	
C20+ C20+	-0.0000105		-0.0000060		-0.0000326	

APÊNDICE F

FIGURAS COMPLEMENTARES

A seguir são mostradas as figuras complementares das amostras 2 e 3 mostrando o comportamento volumétrico e molar das fases e dos componentes através das correlações 1, 2 e 3 e das equações de estado de Peng-Robinson e Martin.

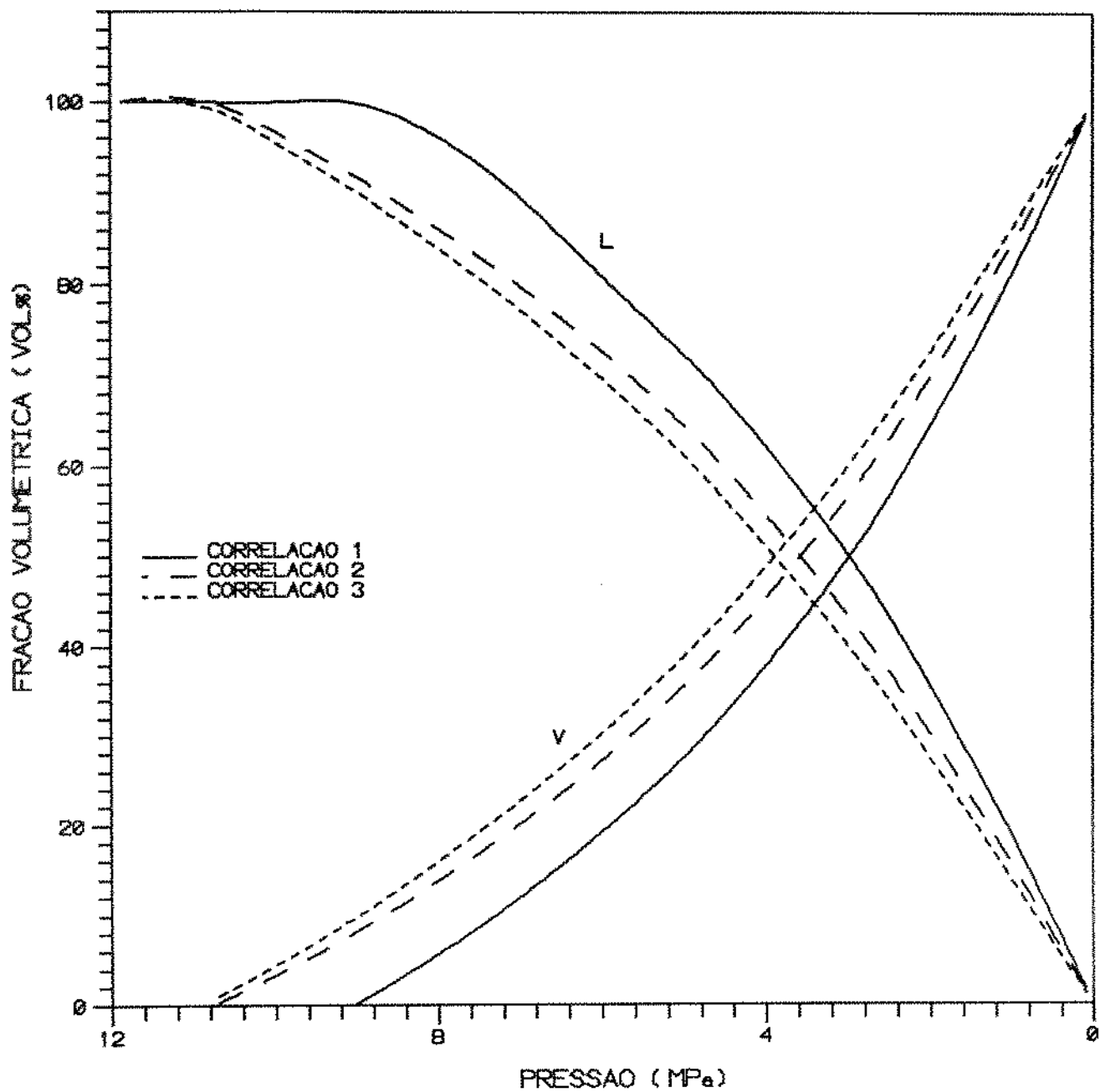


FIGURA F.1 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 354.05K ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

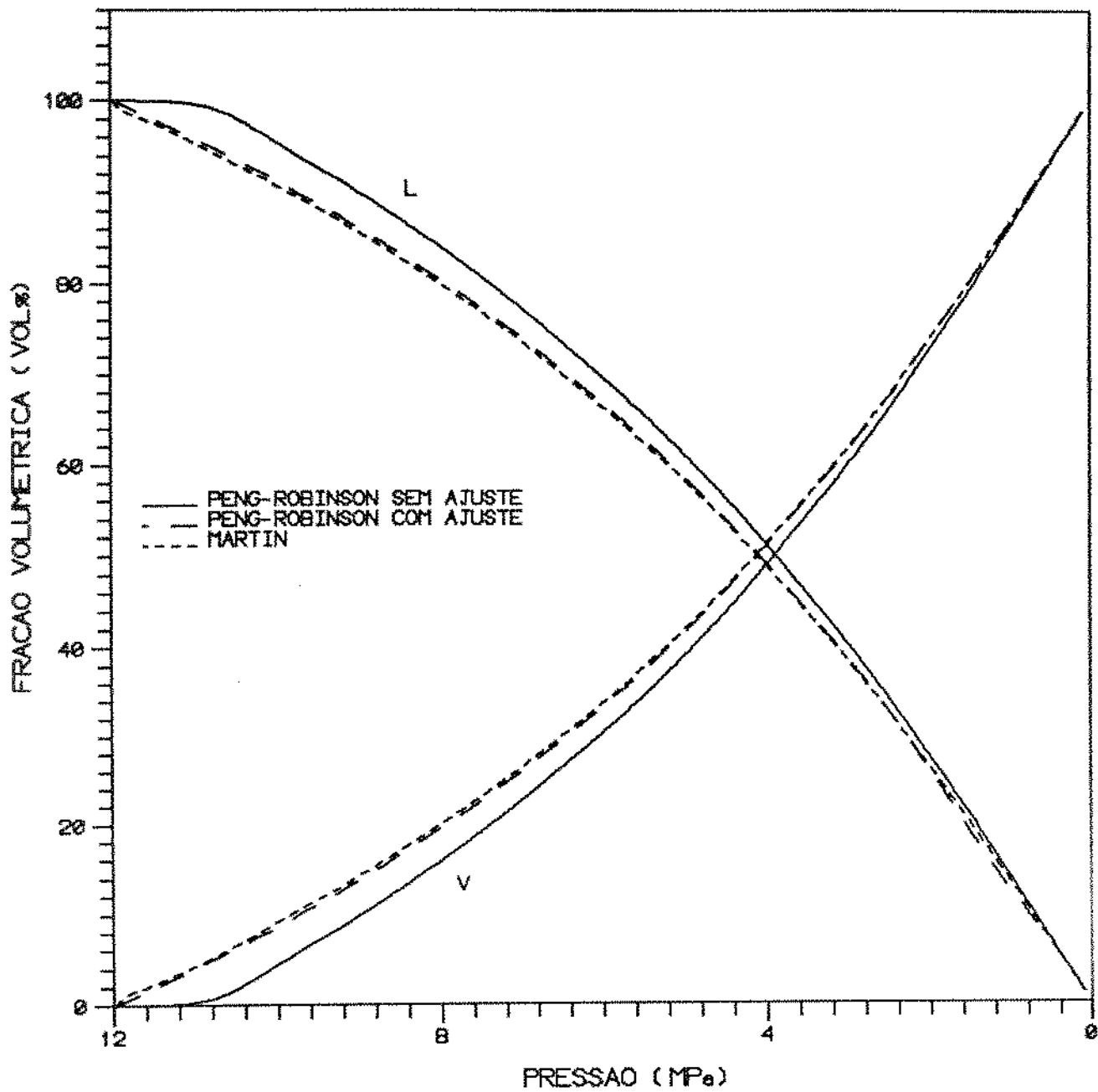


FIGURA F.2 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 364.05K.

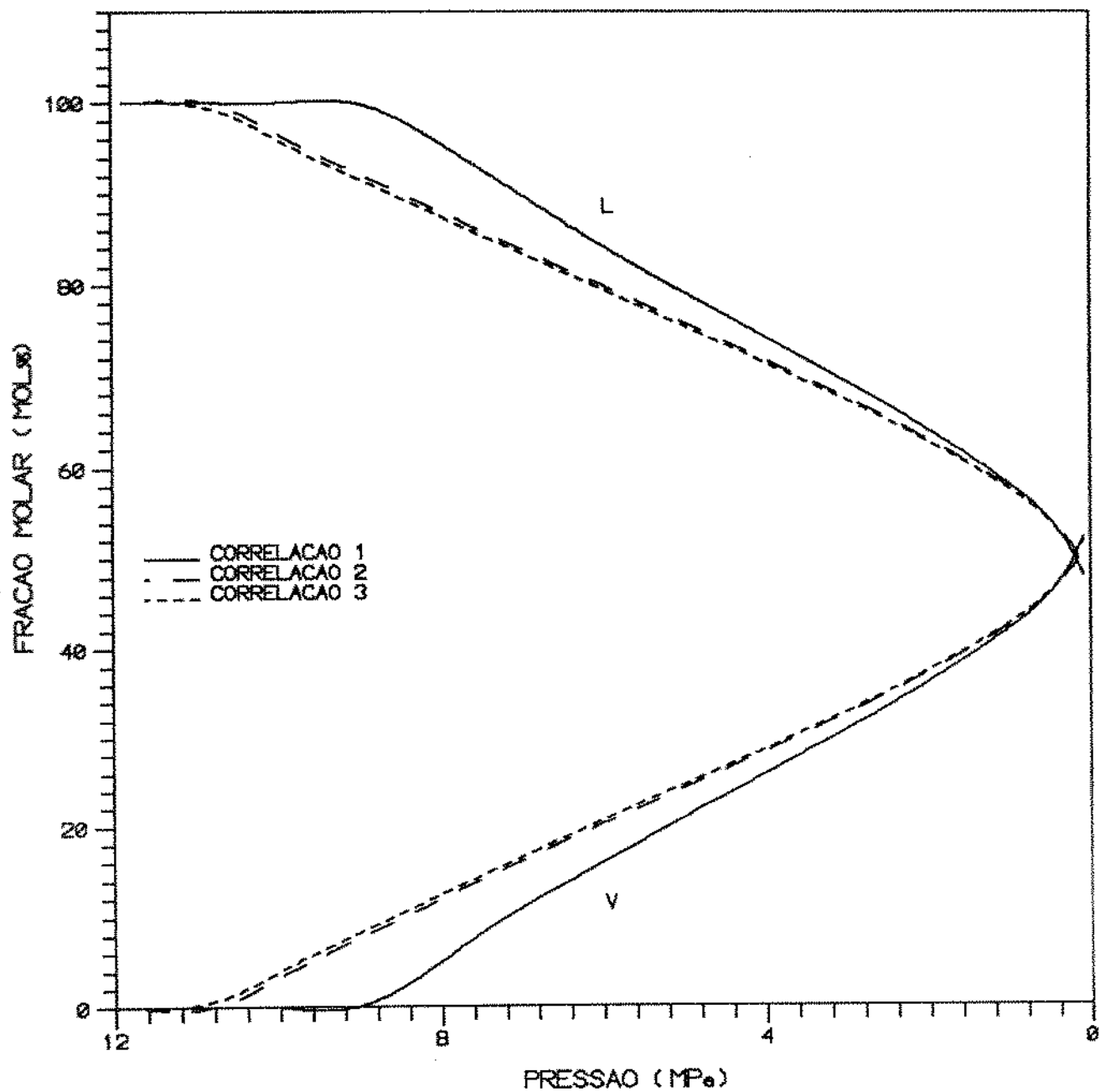


FIGURA F.3 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 364.05K ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

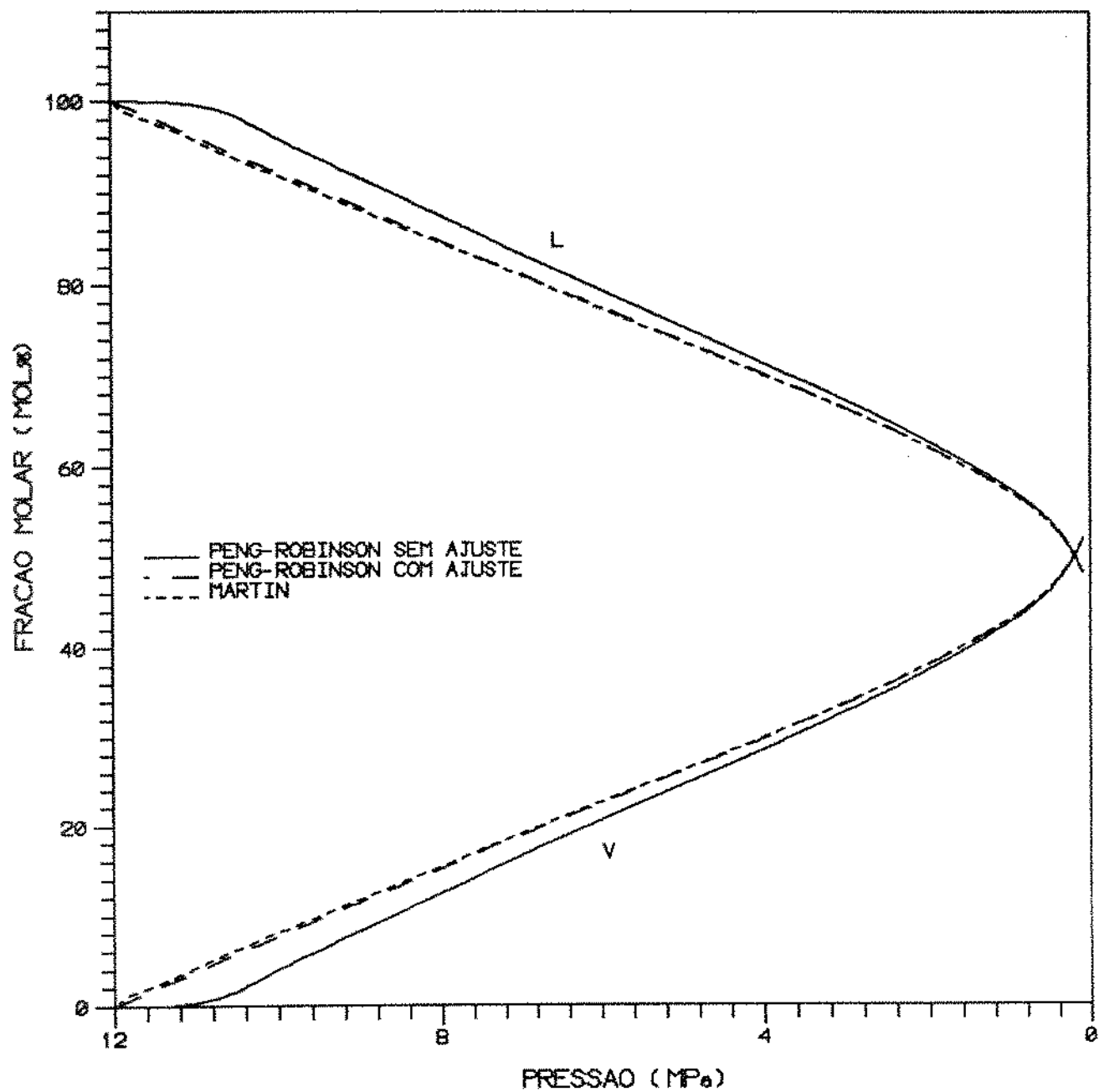


FIGURA F.4 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2
EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 354.05K.

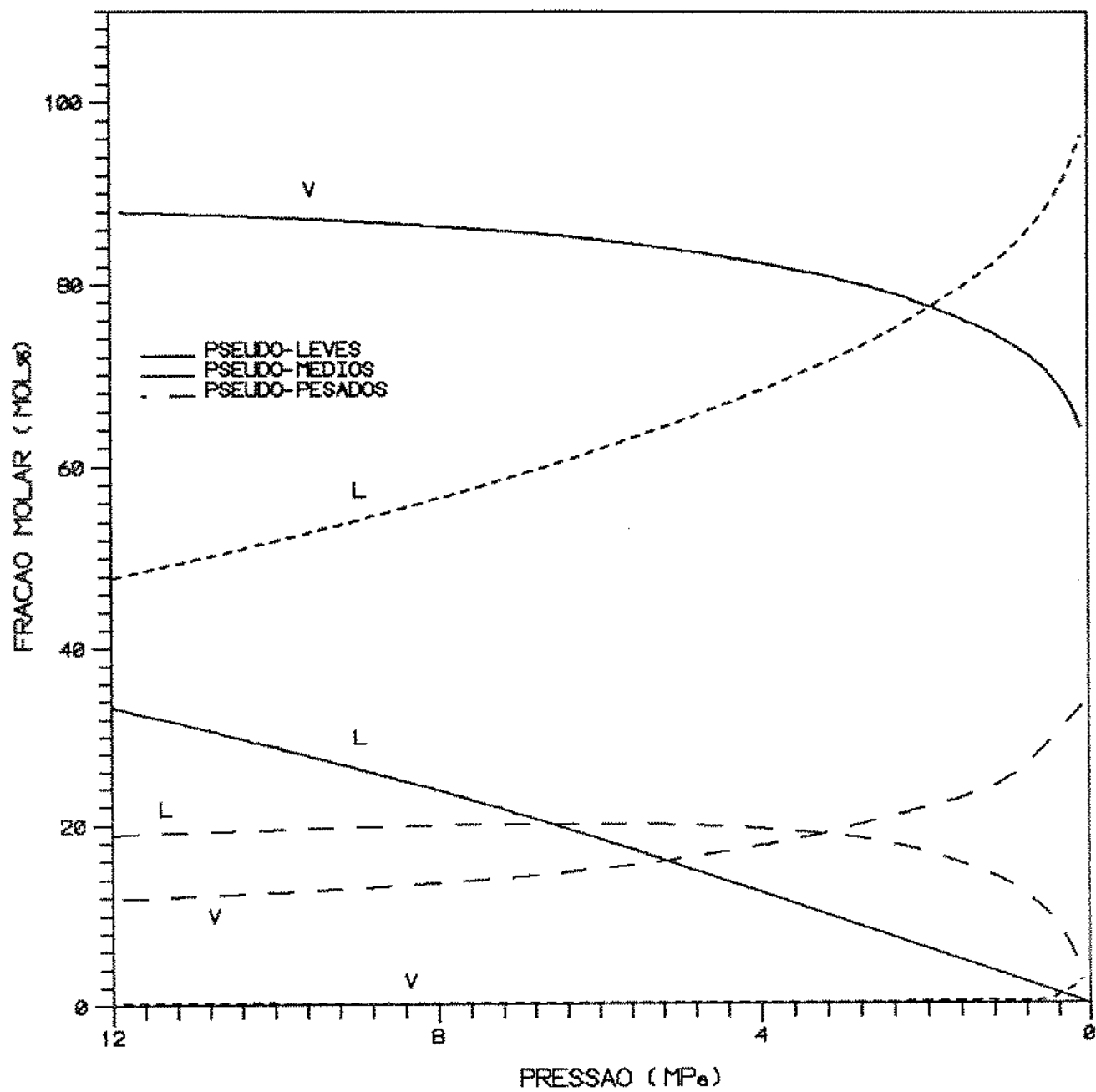


FIGURA F.5 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 2 EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 354,05K.

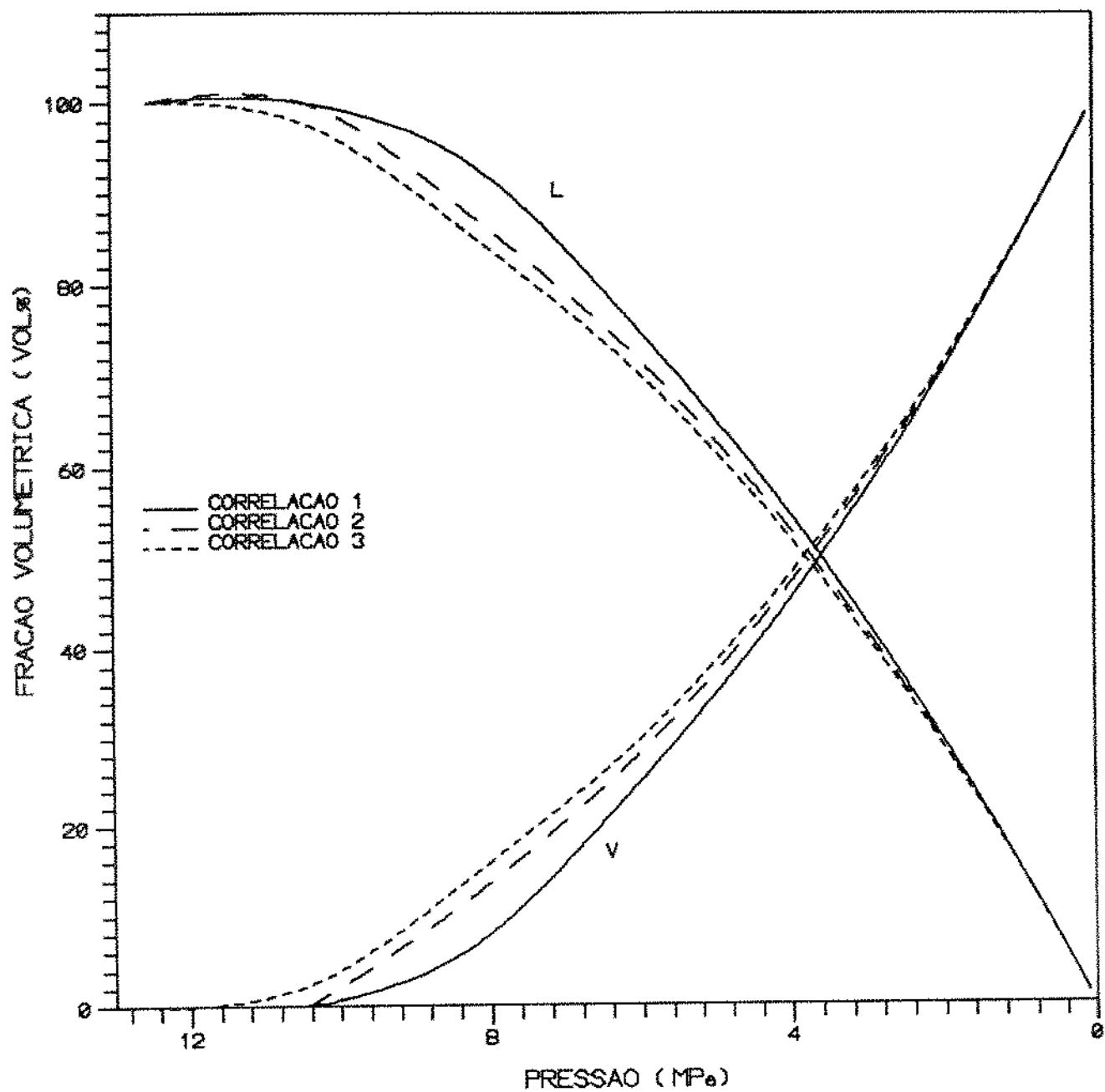


FIGURA F.6 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 OBTIDAS EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363,15K ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

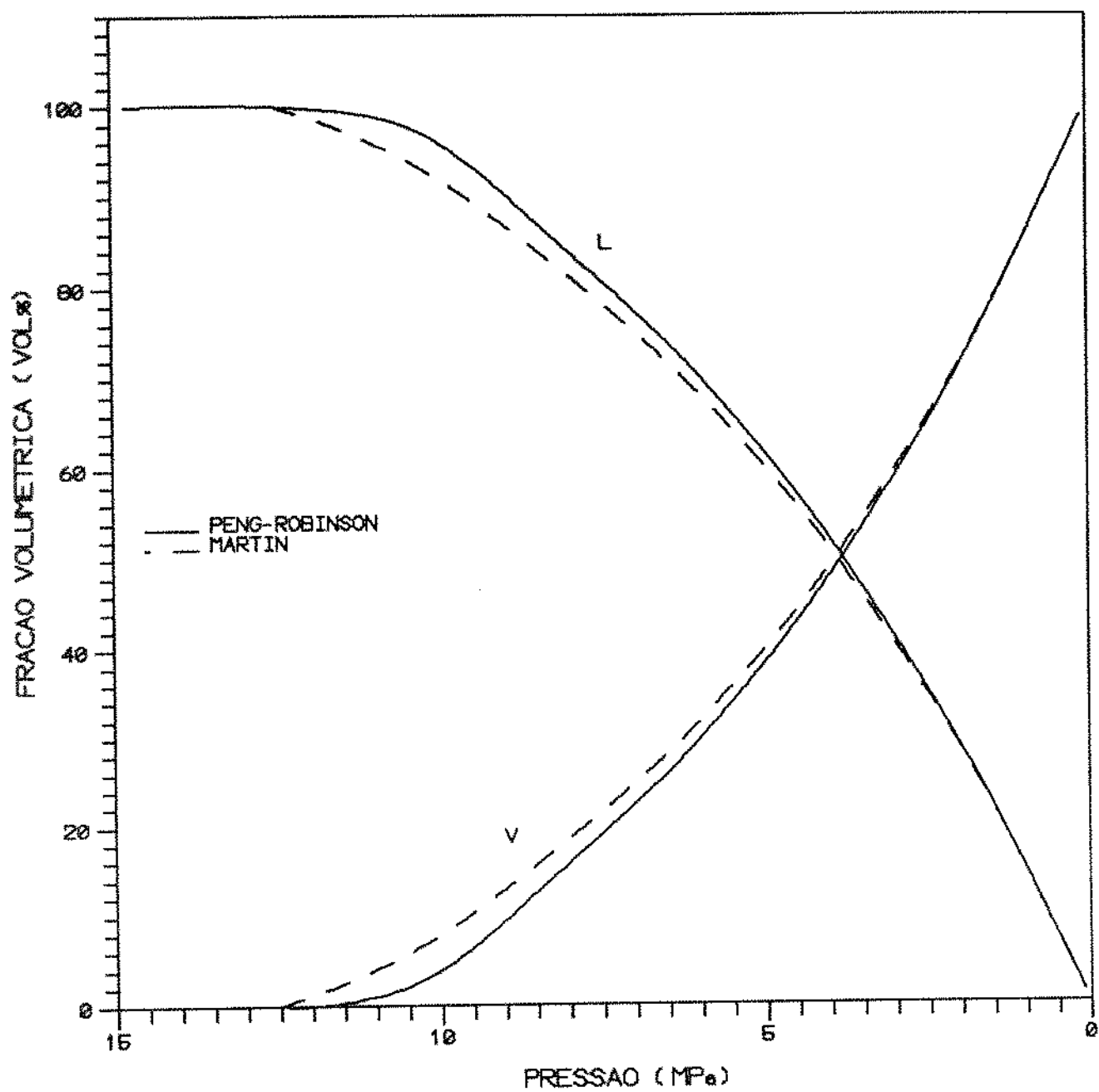


FIGURA F.7 - FRACAO VOLUMETRICA DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3
OBTIDA EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363.15K.

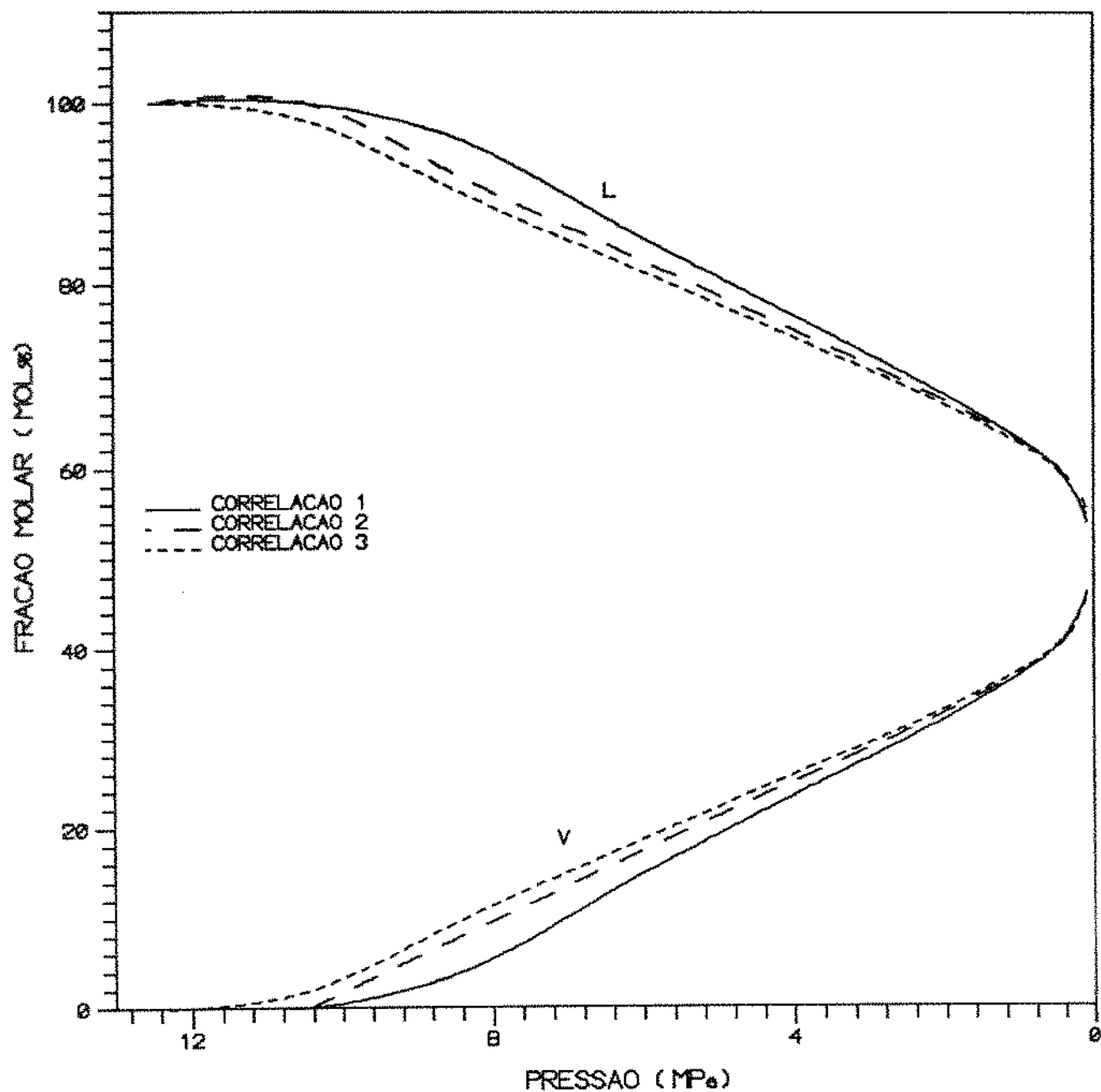


FIGURA F.8 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 OBTIDAS EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363.15K ATRAVES DA EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

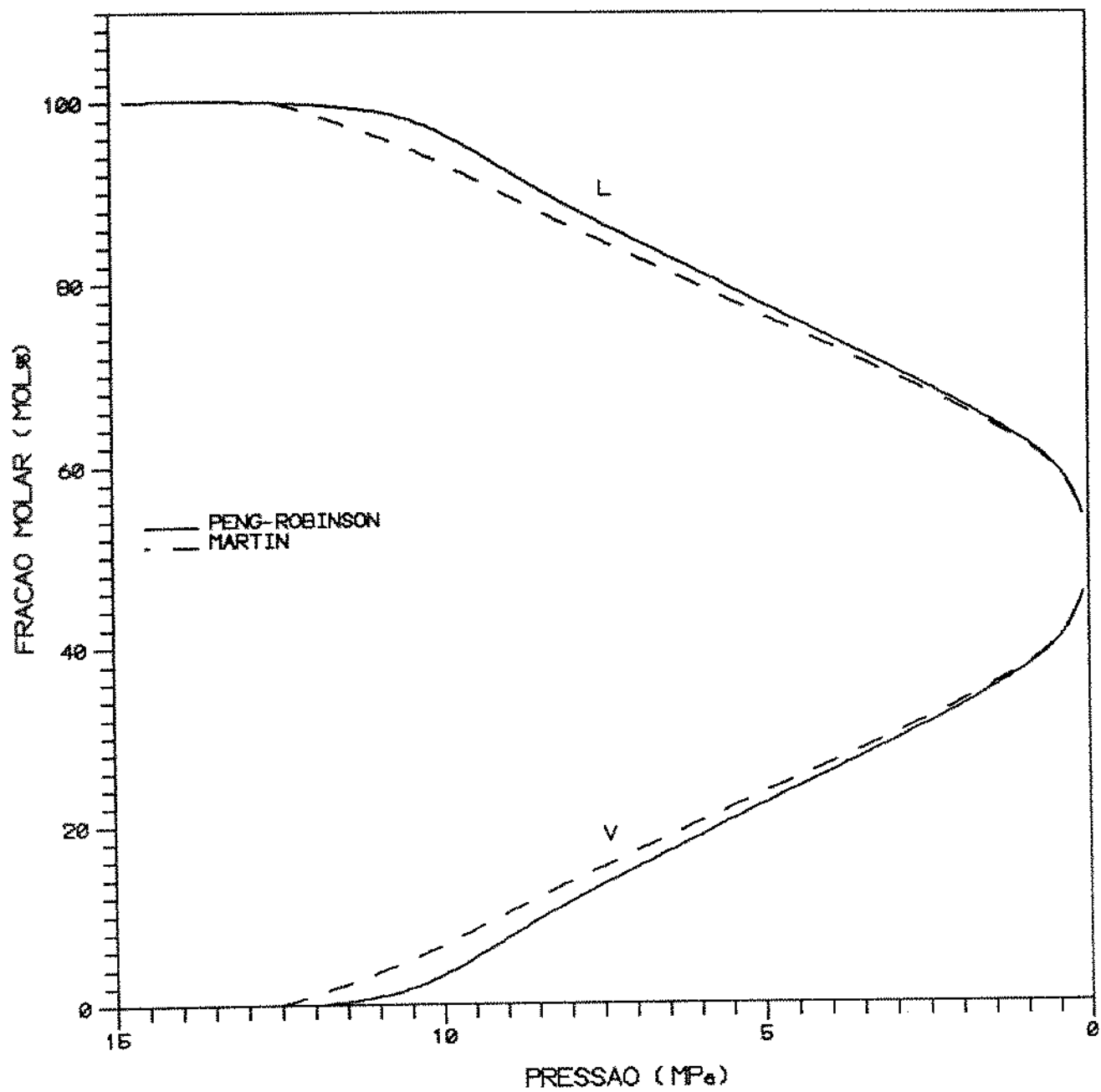


FIGURA F.9 - FRACAO MOLAR DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363,15K.

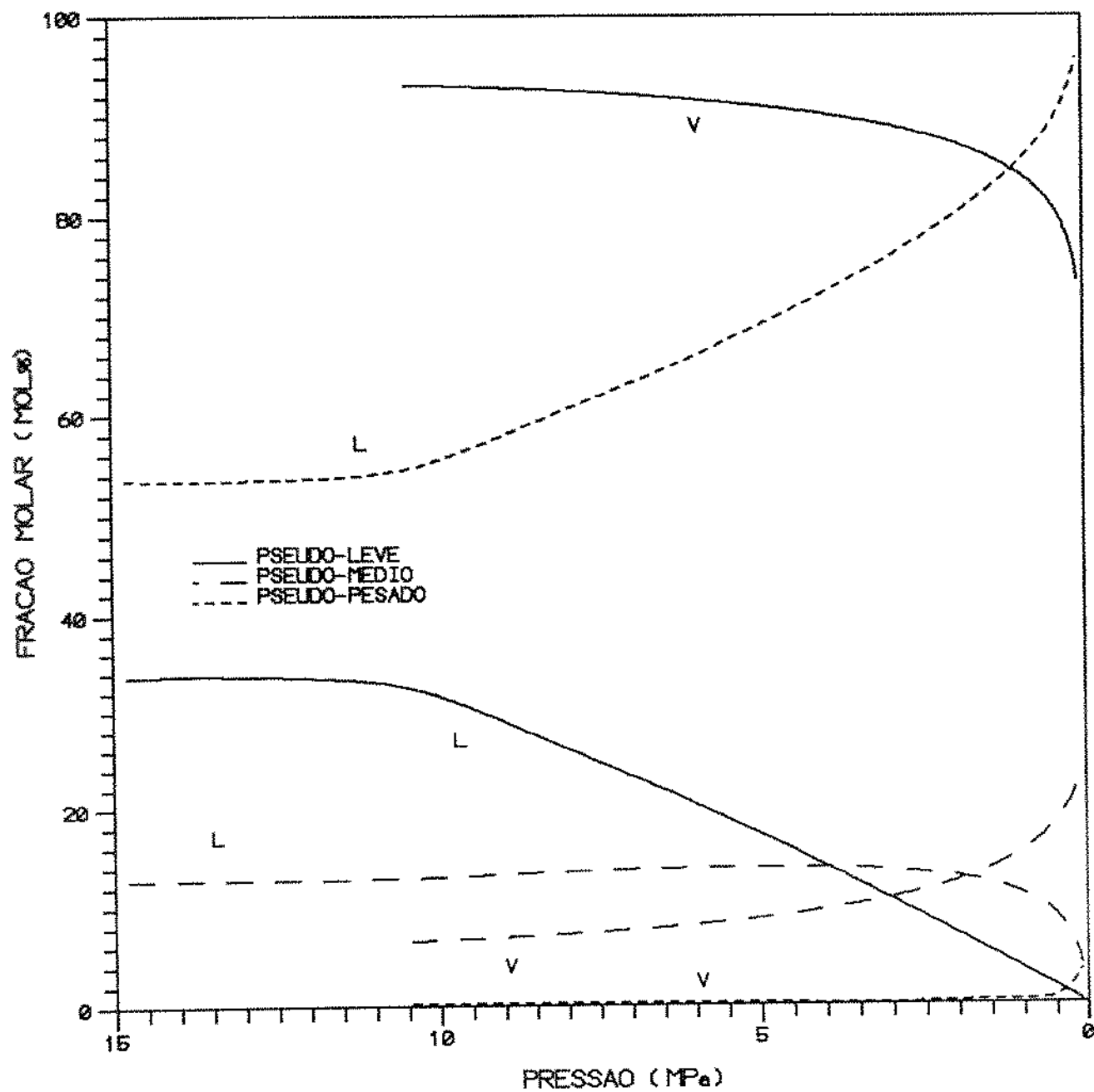


FIGURA F.10 - COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA DA AMOSTRA 3 EM UM PROCESSO DE EXPANSAO A MASSA CONSTANTE A 363.15K.

APÊNDICE G

PROGRAMAS DESENVOLVIDOS

A seguir são apresentados os programas desenvolvidos para o cálculo da pressão de saturação e da simulação da liberação diferencial de misturas de hidrocarbonetos utilizando a equação de estado de Peng-Robinson.

*****BUBBLE*****

PROGRAMA ELABORADO PARA DETERMINAR A PRESSAO DE BOLHA DE UMA
MISTURA UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

```
IMPLICIT REAL*8 (A-G,O-Z), INTEGER (I-N)
CHARACTER *10 H(20)
DIMENSION PM(20), TC(20), PC(20), W(20), X(20), Y(20), DELT
*A(20,20), DELTB(20,20)
OPEN(10, FILE='caract.dat')
OPEN(20, FILE='bolha.dat')
DATA P/1.D7/
```

```
READ(10,1)N
1 FORMAT(////,T1,I3,/)
44 WRITE(*,*)'ESCOLHA A UNIDADE DA TEMPERATURA'
WRITE(*,*)' K = 1, C = 2, R = 3, F = 4'
READ(*,*)IT
WRITE(*,*)'ENTRE COM A TEMPERATURA NA UNIDADE ESCOLHIDA'
READ(*,*)T
IF(IT.EQ.2) T=T+273.15D0
IF(IT.EQ.3) T=T/1.8D0
IF(IT.EQ.4) T=(T+459.67D0)/1.8D0
IF(IT.LE.0.OR.IT.GE.5) THEN
    WRITE(*,*)'ENTRADA NAO VALIDA'
    GOTO 44
ENDIF
55 WRITE(*,*)'ESCOLHA A UNIDADE DA PRESSAO'
WRITE(*,*)'ATM=1, PSIA=2, KPa=3, MPa=4, Kg/cm2=5, mmHg=6, Pa=7'
READ(*,*)IP
IF(IP.LE.0.OR.IP.GE.8) THEN
    WRITE(*,*)'ENTRADA NAO VALIDA'
    GOTO 55
ENDIF
DO 1001 L1=1,N
READ(10,5)H(L1),PM(L1),X(L1),TC(L1),PC(L1),W(L1)
5 FORMAT(/,T1,A10,T11,F8.4,T21,F5.4,T28,F9.4,T38,F11.3,T51,F6.4)
IF(IT.EQ.2) TC(L1)=TC(L1)+273.15D0
IF(IT.EQ.3) TC(L1)=TC(L1)*1.8D0
IF(IT.EQ.4) TC(L1)=(TC(L1)+459.67D0)/1.8D0
IF(IP.EQ.1) PC(L1)=PC(L1)*101325.D0
IF(IP.EQ.2) PC(L1)=PC(L1)*6894.733D0
IF(IP.EQ.3) PC(L1)=PC(L1)*1.D3
IF(IP.EQ.4) PC(L1)=PC(L1)*1.D6
IF(IP.EQ.5) PC(L1)=PC(L1)*98066.258D0
IF(IP.EQ.6) PC(L1)=PC(L1)*133.322D0
01 CONTINUE
```

```

DO 502 M2= 1,N
DO 503 M3= 1,N
  IF(M2.EQ.1.AND.M3.GT.2) THEN
    DELTA(M2,M3)= 0.10D0
    DELTB(M2,M3)= 0.D0
  ELSE IF(M2.EQ.2.AND.M3.GT.2) THEN
    DELTA(M2,M3)= 0.10D0
    DELTB(M2,M3)= 0.D0
  ELSE
    DELTA(M2,M3)= 0.D0
    DELTB(M2,M3)= 0.D0
  ENDIF
  DELTA(M3,M2)= DELTA(M2,M3)
  DELTB(M3,M2)= DELTB(M2,M3)
03  CONTINUE
02  CONTINUE
  CALL PRINC(T,P,PC,TC,DELTA,DELTB,W,N,X,Y)
33  WRITE(20,30)
30  FORMAT(//,T20,'P O N T O   D E   B O L H A',/)
  WRITE(20,36)T
36  FORMAT(T20,'TEMPERATURA:',F8.3,'K',/)
  P=P/1.D6
  WRITE(20,77)P
77  FORMAT(T20,'PRESSAO DE BOLHA:',F8.5,'MPa')
  WRITE(20,40)
40  FORMAT(//,T15,'COMPOSICAO DAS FASES NESSAS CONDICOES')
  WRITE(20,41)
41  FORMAT(//,T10,'COMPONENTE',T25,'FASE LIQUIDA(X)',T43,'FASE GASOSA(
  *Y)',/)
  DO 38 MM= 1,N
    X(MM)= X(MM)*1.D2
    Y(MM)= Y(MM)*1.D2
    WRITE(20,39)H(MM),X(MM),Y(MM)
38  CONTINUE
39  FORMAT(T15,A10,T28,F8.5,T45,F8.5,/)
  STOP
  END

```

```

SUBROUTINE PRINC(T,P,PC,TC,DELTA,DELTB,W,N,X,Y)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER(I-N)
DIMENSION TR(20), PR(20), BK(20), X(20), Y(20), TC(20), PC(20), W
*(20), AX(20,20), BX(20,20), AY(20,20), BY(20,20), DELTA(20,20),
*DELTB(20,20), FUGX(20), FUGY(20), YN(20)
DATA R,TOL2,TOL3/8.314D0,1.D-10,1.D-10/
DO 127 M0= 1,N
TR(M0)= T/TC(M0)
PR(M0)= P/PC(M0)
BK(M0)= DEXP(5.3727D0*(1.D0+W(M0))*(1.D0-1.D0/TR(M0)))/PR(M0)
Y(M0)= X(M0)*BK(M0)
27 CONTINUE
50 CALL PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,X,TR,AMX,BMX,AAX,BBX,AX,BX)
CALL COEF(AMX,BMX,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
CALL CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
VM= V1
ZMX= (P*VM)/(R*T)
DO 100 I= 1,N
CALL FUGAC(N,X,AX,AMX,AAX,BMX,BX,ZMX,BBX,P,FUG,I)
FUGX(I)= FUG
00 CONTINUE
DO 200 J= 1,N
00 CALL PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,Y,TR,AMY,BMY,AAY,BBY,AY,BY)
CALL COEF(AMY,BMY,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
CALL CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
VM= DMAX1(V1,V2,V3)
ZMY= (P*VM)/(R*T)
CALL FUGAC(N,Y,AY,AMY,AAY,BMY,BY,ZMY,BBY,P,FUG,J)
FUGY(J)= FUG
YN(J)= Y(J)*(FUGX(J)/FUGY(J))
IF(DABS(YN(J)-Y(J)).GT.TOL2) THEN
Y(J)= YN(J)
GOTO 300
ENDIF
00 CONTINUE
YT= 0.D0
DO 150 I= 1,N
YT= YT+Y(I)
50 CONTINUE
WRITE(*,*)YT
IF(DABS(YT-1.D0).GT.TOL3) THEN
P= P*YT
GOTO 250
ENDIF
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,X,TR,AM,BM,AA,BB,A,
*B)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
DIMENSION ATC(20), TC(20), PC(20), AK(20),W(20),ALFA(20),TR(20),
*AWTR(20), BR(20), A(20,20), DELTA(20,20), X(20),DELTB(20,20),
*B(20,20)
DO 200 I2=1,N
ATC(I2)= 0.45724D0*R*R*TC(I2)*TC(I2)/PC(I2)
IF(W(I2).LE.0.49D0)THEN
AK(I2)= 0.37464D0+1.54226D0*W(I2)-0.26992D0*W(I2)*W(I2)
ELSE
AK(I2)= 0.379642D0+1.48503D0*W(I2)-0.164423*W(I2)*W(I2)+0.0166
*66*W(I2)*W(I2)*W(I2)
ENDIF
ALFA(I2)= 1.D0+AK(I2)*(1.D0-DSQRT(TR(I2)))
AWTR(I2)= ATC(I2)*ALFA(I2)*ALFA(I2)
BR(I2)= 0.0778D0*R*TC(I2)/PC(I2)
00 CONTINUE
DO 300 I3=1,N
DO 400 I4=1,N
IF(I3.NE.I4)THEN
A(I3,I4)= (1.D0-DELTA(I3,I4))*DSQRT(AWTR(I3)*AWTR(I4))
B(I3,I4)= (1.D0-DELTB(I3,I4))*((BR(I3)+BR(I4))/2.D0)
ELSE
A(I3,I4)= AWTR(I3)
B(I3,I4)= BR(I3)
ENDIF
00 CONTINUE
00 CONTINUE
AM= 0.D0
BM= 0.D0
DO 500 I5=1,N
DO 600 I6=1,N
AM= AM+X(I5)*X(I6)*A(I5,I6)
BM= BM+X(I5)*X(I6)*B(I5,I6)
00 CONTINUE
00 CONTINUE
AA= (AM*P)/(R*T)**2.D0
BB= BM*P/(R*T)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE COEF(AM,BM,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
COEF1= BM-R*T/P
COEF2= AM/P-3.D0*BM*BM-2.D0*BM*R*T/P
COEF3= BM*BM*BM+R*T*BM*BM/P-AM*BM/P
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
PARAMETER (PI= 3.141592653589793D0)
Q= (COEF1*COEF1-3.D0*COEF2)/9.D0
R= (2.D0*COEF1*COEF1-9.D0*COEF1*COEF2+27.D0*COEF3)/54.D0
DELTA=Q*Q*Q-R*R
IF(DELTA.LT.0.D0) THEN
    CTE1= (DSQRT(-DELTA)+DABS(R))**(1.D0/3.D0)
    V1= -(R/DABS(R))*(CTE1+Q/CTE1)-COEF1/3.D0
    V2= 0.D0
    V3= 0.D0
ELSE
    THETA= DACOS(R/DSQRT(Q*Q*Q))
    V1= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS(THETA/3.D0)-COEF1/3.D0
    V2= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS((THETA+4.D0*PI)/3.D0)-COEF1/3.D0
    V3= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS((THETA+2.D0*PI)/3.D0)-COEF1/3.D0
ENDIF
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FUGAC(N,X,A,AM,AA,BM,B,ZM,BB,P,FUG,N1)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
DIMENSION X(20), A(20,20), B(20,20)
AUX1= 0.D0
AUX2= 0.D0
DO 100 I= 1,N
    AUX1= AUX1+X(I)*A(N1,I)
    AUX2= AUX2+X(I)*B(N1,I)
100 CONTINUE
AUX3= 2.D0*AUX1/AM
AUX4= (2.D0*AUX2-BM)/BM
AUX5= ZM+BB*(1.D0-DSQRT(2.D0))
AUX6= ZM+BB*(1.D0+DSQRT(2.D0))
AUX7= DLOG(AUX5/AUX6)
AUX8= -1.D0*DLOG(ZM-BB)
AUX9= AUX4*(ZM-1.D0)
AUX10= (AA/(2.D0*DSQRT(2.D0)*BB))*(AUX3-AUX4)*AUX7
FUG= X(N1)*P*DEXP(AUX8+AUX9+AUX10)
RETURN
END

```

*****F L A S H 1 . F O R*****

PROGRAMA ELABORADO PARA DETERMINAR A COMPOSICAO DAS FASES LIQUIDA E GASOSA EM UMA LIBERACAO DIFERENCIAL UTILIZANDO A EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.

```
IMPLICIT REAL*8 (A-G,O-Z), INTEGER (I,N)
CHARACTER *10 H(30), HT(30)
DIMENSION Z(30), TC(30), PC(30), W(30), X(30), Y(30), DELTA(30,30)
*, DELTB(30,30), PM(30), P(30)
OPEN(10,FILE='caract.dat')
OPEN(20,FILE='flash.dat')
OPEN(30,FILE='fldados.dat')
```

```
READ(10,1)N,NPS
1 FORMAT(////,T1,I3,T5,I3/)
READ(30,100)IT,T,IP,NP
00 FORMAT(////////,T7,I1,///,T1,F7.2,////,T7,I1,///,T1,I2,////////)
WRITE(*,*)'IT',IT,'T',T,'IP',IP,'NP',NP
44 IF(IT.EQ.2) T=T+273.15D0
IF(IT.EQ.3) T=T/1.8D0
IF(IT.EQ.4) T=(T+459.67D0)/1.8D0
IF(IT.LE.0.OR.IT.GE.5)THEN
WRITE(*,*)'ENTRADA NAO VALIDA'
GOTO 44
ENDIF
55 IF(IP.LE.0.OR.IP.GE.8)THEN
WRITE(*,*)'ENTRADA NAO VALIDA'
GOTO 55
ENDIF
WRITE(*,*)'ESCOLHA A OPCAO 1 PARA QUE A FRACAO PESADA SEJA COMPOST
*A POR UM PSEUDO-COMPONENTE OU OPCAO 2 PARA QUE A FRACAO PESADA SEJ
*A COMPOSTA PELA MESMA QUANTIDADE DE PSEUDO-COMPONENTES DO PROGRAMA
* CARACT.DAT'
READ(*,*)NCAR
DO 1001 L1=1,N
READ(10,5)H(L1),PM(L1),Z(L1),TC(L1),PC(L1),W(L1)
5 FORMAT(/,T1,A10,T11,F8.4,T21,F5.4,T28,F9.4,T38,F11.3,T51,F6.4)
IF(IT.EQ.2) TC(L1)=TC(L1)+273.15D0
IF(IT.EQ.3) TC(L1)=TC(L1)*1.8D0
IF(IT.EQ.4) TC(L1)=(TC(L1)+459.67D0)/1.8D0
IF(IP.EQ.1) PC(L1)=PC(L1)*101325.D0
IF(IP.EQ.2) PC(L1)=PC(L1)*6894.733D0
IF(IP.EQ.3) PC(L1)=PC(L1)*1.D3
IF(IP.EQ.4) PC(L1)=PC(L1)*1.D6
IF(IP.EQ.5) PC(L1)=PC(L1)*98066.258D0
IF(IP.EQ.6) PC(L1)=PC(L1)*133.322D0
1001 CONTINUE
DO 502 M2= 1,N
DO 503 M3= 1,N
IF(M2.EQ.1.AND.M3.GT.2)THEN
DELTA(M2,M3)= 0.1D0
DELTB(M2,M3)= 0.D0
```

ELSE IF(M2.EQ.2.AND.M3.GT.2) THEN

DELTA(M2,M3)= 0.1D0

DELTB(M2,M3)= 0.D0

ELSE

DELTA(M2,M3)= 0.D0

DELTB(M2,M3)= 0.D0

ENDIF

DELTA(M3,M2)= DELTA(M2,M3)

DELTB(M3,M2)= DELTB(M2,M3)

03 CONTINUE

02 CONTINUE

DO 105 II= 1,NP

READ(30,106)P(II)

WRITE(*,*)'P(II)',P(II)

06 FORMAT(/,T4,F14.4)

IF(IP.EQ.1) P(II)=P(II)*101325.D0

IF(IP.EQ.2) P(II)=P(II)*6894.733D0

IF(IP.EQ.3) P(II)=P(II)*1.D3

IF(IP.EQ.4) P(II)=P(II)*1.D6

IF(IP.EQ.5) P(II)=P(II)*98066.258D0

IF(IP.EQ.6) P(II)=P(II)*133.322D0

CALL PRINC(LAUX,T,P(II),PC,TC,DELTA,DELTB,W,Z,N,X,Y,AL,PM,DENSX,DE
*NSY,ZMY)

WRITE(*,*)'LAUX',LAUX

V= 1.D0-AL

GOTO 333

33 WRITE(20,30)

30 FORMAT(//,T15,'L I B E R A C A O D I F E R E N C I A L',//,T10,'
*DISTRIBUICAO DAS FASES EM EQUILIBRIO NESSAS CONDICAOES',/)

WRITE(20,36)T

36 FORMAT(T20,'TEMPERATURA:',F8.3,'K',/)

P(II)= P(II)/1.D6

WRITE(20,77)P(II)

77 FORMAT(T20,'PRESSAO:',F8.5,'MPa')

WRITE(20,40)

40 FORMAT(///,T18,'DISTRIBUICAO DAS FASES ')

WRITE(20,37)AL,V

37 FORMAT(/,T20,'L =',F15.12,//,T20,'V =',F15.12)

IF(LAUX.EQ.1) THEN

WRITE(20,296)DENSX

96 FORMAT(//,T18,'DENSIDADE DA FASE LIQUIDA =',F5.3,'G/CM3')

WRITE(20,297)

97 FORMAT(//,T30,'COMPOSICAO',//,T20,'COMPONENTE',T35,'FASE LIQUIDA
*(X)',/)

IF(NCAR.EQ.2) NPS= N+1

DO 298 I= 1,NPS-1

Z(I)= X(I)

X(I)= X(I)*100.D0

WRITE(20,299)H(I),X(I)

99 FORMAT(T25,A10,T40,F6.3,/)

```

98  CONTINUE
    IF(NCAR.EQ.1) THEN
        XT= 0.
        DO 315 I= NPS,N
            Z(I)= X(I)
            X(I)= X(I)*100.DO
            XT= XT+X(I)
15  CONTINUE
        HT(1)= 'C7-C20+ '
        WRITE(20,299)HT(1),XT
        ENDIF
        GOTO 105
        ENDIF
        WRITE(20,96) DENSX,DENSY,ZMY
96  FORMAT(//,T10,'DENSIDADE DA FASE LIQUIDA =',F5.3,'G/CM3',//,T10,'D
*ENSIDADE DO GAS PRODUZIDO EM RELACAO AO AR (AR=1.0) =',F5.3,//,T10
,'FATOR Z DO GAS PRODUZIDO =',F6.4)
        WRITE(20,41)
41  FORMAT(//,T25,'COMPOSICAO DAS FASES',//,T10,'COMPONENTE',T25,'FASE
* LIQUIDA(X)',T43,'FASE GASOSA(Y)',/)
        IF(NCAR.EQ.2) NPS= N+1
        DO 38 I= 1,NPS-1
            Z(I)= X(I)
            X(I)= X(I)*100.DO
            Y(I)= Y(I)*100.DO
            WRITE(20,39)H(I),X(I),Y(I)
38  CONTINUE
        IF(NCAR.EQ.1) THEN
            XT= 0.
            YT= 0.
            DO 316 I= NPS,N
                Z(I)= X(I)
                X(I)= X(I)*100.DO
                Y(I)= Y(I)*100.DO
                XT= XT+X(I)
                YT= YT+Y(I)
16  CONTINUE
            HT(1)= 'C7-C20+ '
            WRITE(20,39)HT(1),XT,YT
            ENDIF
39  FORMAT(T15,A10,T30,F6.3,T45,F6.3,/)
05  CONTINUE
    STOP
    END

```

```

SUBROUTINE PRINC(LAUX,T,P,PC,TC,DELTA,DELTB,W,Z,N,X,Y,AL,PM,DENSX,
*DENSX,ZMY)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER(I-N)
  DIMENSION TR(30), PR(30), BK(30), X(30), Y(30), TC(30), PC(30),
*W(30), Z(30), AX(30,30), BX(30,30), AY(30,30), BY(30,30),
*AR0(30), AR1(30), AR2(30), AR(30), RR(30), BKANT(30), DELTA(30,30),
*DELTB(30,30), PM(30)
  DATA R,TOL2,PMAR/8.314D0,1.D-12,28.964D0/

  DO 127 M0= 1,N
    TR(M0)= T/TC(M0)
    PR(M0)= P/PC(M0)
    BK(M0)= DEXP(5.3727D0*(1.D0+W(M0))*(1.D0-1.D0/TR(M0)))/PR(M0)
27  CONTINUE
    KK= 0
26  CALL VALL(N,Z,BK,X,Y,AL)
    CALL PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,X,TR,AMX,BMX,AAX,BBX,AX,BX)
    CALL COEF(AMX,BMX,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
    CALL CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
    VMX= V1
    ZMX= (P*VMX)/(R*T)
    CALL PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,Y,TR,AMY,BMY,AAY,BBY,AY,BY)
    CALL COEF(AMY,BMY,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
    CALL CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
    VMY= DMAX1(V1,V2,V3)
    ZMY= (P*VMY)/(R*T)
    DO 120 N1= 1,N
      CALL FUGAC(N,X,AX,AMX,AAX,BMX,BX,ZMX,BBX,P,FUG,N1)
      FUGX= FUG
      CALL FUGAC(N,Y,AY,AMY,AAY,BMY,BY,ZMY,BBY,P,FUG,N1)
      FUGY= FUG
      AR(N1)= FUGX/FUGY
      RR(N1)= AR(N1)-1.D0
20  CONTINUE
      SR= 0.D0
      DO 121 N2= 1,N
        SR= SR+RR(N2)*RR(N2)
21  CONTINUE
      IF(DABS(SR).LE.TOL2) THEN
        GOTO 132
      ENDIF
      IF(KK.EQ.0) THEN
        DO 122 N3= 1,N
          AR0(N3)= AR(N3)
22  CONTINUE
          ERRO0= SR
          ELSE IF(KK.EQ.1) THEN
            DO 123 N4= 1,N
              AR1(N4)= AR(N4)
              BKANT(N4)= BK(N4)
23  CONTINUE
              ERRO1= SR
              ELSE
                DO 124 N5= 1,N
                  AR2(N5)= AR(N5)

```

```

24      CONTINUE
        ERRO2= SR
        GOTO 128
ENDIF
KK= KK+1
IF(KK.EQ.2.AND.ERRO1.LT.1.D-4) THEN
    CALL ACEL(AR1,AR0,BK,N)
ELSE
    DO 125 N6= 1,N
        BK(N6)= BK(N6)*AR(N6)
        KK= 1
25      CONTINUE
        GOTO 126
ENDIF
GOTO 126
28 IF(DABS(ERRO2).LT.DABS(ERRO1)) THEN
    DO 129 N7= 1,N
        AR0(N7)= AR1(N7)
        BK(N7)= BK(N7)*AR2(N7)
29      CONTINUE
        KK= 0
        GOTO 126
    ELSE
        DO 130 N8= 1,N
            BK(N8)= BKANT(N8)*AR1(N8)
30      CONTINUE
            KK= 1
            GOTO 126
        ENDIF
32 PMOLX= 0.D0
        DO 300 I= 1,N
            PMOLX= PMOLX+X(I)*PM(I)
00      CONTINUE
        VESPX= VMX*1.D6/PMOLX
        DENSX= 1.D0/VESPX
        PMOLY= 0.D0
        DO 301 I= 1,N
            PMOLY= PMOLY+Y(I)*PM(I)
01      CONTINUE
        DENSY= PMOLY/PMAR
        ZMY= (P*VMY)/(R*T)
        IF(AL.GE.1.D0) THEN
            AL= 1.D0
            LAUX= 1
            DO 147 I= 1,N
                X(I)= Z(I)
47      CONTINUE
            CALL PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,X,TR,AMX,BMX,AAX,BBX,AX,BX)
            CALL COEF(AMX,BMX,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
            CALL CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
            VMX= V1
            PMOLX= 0.D0
            DO 315 I= 1,N
                PMOLX= PMOLX+X(I)*PM(I)

```

```

15 CONTINUE
  VESPX= VMX*1.D6/PMOLX
  DENSX= 1.D0/VESPX
  ELSE
    LAUX= 0
  ENDIF
  RETURN
  END

*****

SUBROUTINE VALL(N,Z,BK,X,Y,AL)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
  DIMENSION X(30), Y(30), Z(30), BK(30), XYD(30)
  DATA TOL1/1.D-10/
  AL= .5D0
14 DO 111 I= 1,N
  XYD(I)= ((1.D0-BK(I))*Z(I))/(AL+BK(I)*(1.D0-AL))
11 CONTINUE
  SXY= 0.D0
  DO 112 M1= 1,N
  SXY= SXY+XYD(M1)
12 CONTINUE
  ASXY= DABS(SXY)
  IF(ASXY.LE.TOL1) THEN
    GOTO 119
  ELSE
    AUX1= 0.D0
    AUX2= 0.D0
    DO 116 I= 1,N
      AUX1= AUX1+(BK(I)-1.D0)*Z(I)/(BK(I)+AL*(1.D0-BK(I)))
      AUX2= AUX2+Z(I)*(BK(I)-1.D0)*(BK(I)-1.D0)/
      *((BK(I)+(1.D0-BK(I))*AL)**2)
16 CONTINUE
      AL= AL-(AUX1/AUX2)
    ENDIF
    GOTO 114
19 DO 115 M2= 1,N
  X(M2)= Z(M2)/(AL+BK(M2)*(1.D0-AL))
  Y(M2)= BK(M2)*Z(M2)/(AL+BK(M2)*(1.D0-AL))
15 CONTINUE
  RETURN
  END

*****

SUBROUTINE ACEL(AR1,ARO,BK,N)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
  DIMENSION AR1(30), ARO(30), BK(30)
  DO 131 N9= 1,N
  GAMA= (AR1(N9)-1.D0)/(ARO(N9)-1.D0)
  TERM1= 1.D0/(1.D0-GAMA)
  TERM2= AR1(N9)**TERM1
  BK(N9)= BK(N9)*TERM2

```

```

31 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE PARAM(N,R,TC,PC,DELTA,DELTB,P,T,W,X,TR,AM,BM,AA,BB,A,
*B)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
DIMENSION ATC(30), TC(30), PC(30), AK(30),W(30),ALFA(30),TR(30),
*AWTR(30), B(30,30), A(30,30), DELTA(30,30), X(30),DELTB(30,30),
*BR(30)
DO 200 I2=1,N
ATC(I2)= 0.45724D0*R*R*TC(I2)*TC(I2)/PC(I2)
IF(W(I2).LE.0.49D0)THEN
AK(I2)= 0.37464D0+1.54226D0*W(I2)-0.26992D0*W(I2)*W(I2)
ELSE
AK(I2)= 0.379642+1.48503*W(I2)-0.164423*W(I2)*W(I2)+0.016666*W
*(I2)*W(I2)*W(I2)
ENDIF
ALFA(I2)= 1.D0+AK(I2)*(1.D0-DSQRT(TR(I2)))
AWTR(I2)= ATC(I2)*ALFA(I2)*ALFA(I2)
BR(I2)= 0.0778D0*R*TC(I2)/PC(I2)
00 CONTINUE
DO 300 I3= 1,N
DO 400 I4=1,N
IF(I3.NE.I4)THEN
A(I3,I4)= (1.D0-DELTA(I3,I4))*DSQRT(AWTR(I3)*AWTR(I4))
B(I3,I4)= (1.D0-DELTB(I3,I4))*((BR(I3)+BR(I4))/2.D0)
ELSE
A(I3,I4)=AWTR(I3)
B(I3,I4)= BR(I3)
ENDIF
00 CONTINUE
00 CONTINUE
AM= 0.D0
BM= 0.D0
DO 500 I5=1,N
DO 600 I6=1,N
AM= AM+X(I5)*X(I6)*A(I5,I6)
BM= BM+X(I5)*X(I6)*B(I5,I6)
00 CONTINUE
00 CONTINUE
AA= (AM*P)/(R*T)**2.D0
BB= BM*P/(R*T)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE COEF(AM,BM,R,T,P,COEF1,COEF2,COEF3)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
COEF1= BM-R*T/P
COEF2= AM/P-3.D0*BM*BM-2.D0*BM*R*T/P
COEF3= BM*BM*BM+R*T*BM*BM/P-AM*BM/P
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CUBIC(COEF1,COEF2,COEF3,V1,V2,V3)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
PARAMETER (PI= 3.141592653589793D0)
Q= (COEF1*COEF1-3.D0*COEF2)/9.D0
R= (2.D0*COEF1*COEF1*COEF1-9.D0*COEF1*COEF2+27.D0*COEF3)/54.D0
DELTA=Q*Q*Q-R*R
IF(DELTA.LT.0.D0) THEN
  CTE1= (DSQRT(-DELTA)+DABS(R))**(1.D0/3.D0)
  V1= -(R/DABS(R))*(CTE1+Q/CTE1)-COEF1/3.D0
  V2= 0.D0
  V3= 0.D0
ELSE
  THETA= DACOS(R/DSQRT(Q*Q*Q))
  V1= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS(THETA/3.D0)-COEF1/3.D0
  V2= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS((THETA+4.D0*PI)/3.D0)-COEF1/3.D0
  V3= -2.D0*DSQRT(Q)*DCOS((THETA+2.D0*PI)/3.D0)-COEF1/3.D0
ENDIF
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE FUGAC(N,X,A,AM,AA,BM,B,ZM,BB,P,FUG,N1)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z), INTEGER (I-N)
DIMENSION X(30), A(30,30), B(30,30)
AUX1= 0.D0
AUX2= 0.D0
DO 100 I= 1,N
  AUX1= AUX1+X(I)*A(N1,I)
  AUX2= AUX2+X(I)*B(N1,I)
00 CONTINUE
AUX3= 2.D0*AUX1/AM
AUX4= (2.D0*AUX2-BM)/BM
AUX5= ZM+BB*(1.D0-DSQRT(2.D0))
AUX6= ZM+BB*(1.D0+DSQRT(2.D0))
AUX7= DLOG(AUX5/AUX6)
AUX8= -1.D0*DLOG(ZM-BB)
AUX9= AUX4*(ZM-1.D0)
AUX10= (AA/(2.D0*DSQRT(2.D0)*BB))*(AUX3-AUX4)*AUX7
FUG= X(N1)*P*DEXP(AUX8+AUX9+AUX10)
RETURN
END

```
