

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

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

DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR PVT
PARA CARACTERIZAR
MISTURAS DE HIDROCARBONETOS

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida
pelo Engo. Marcelo Bacci da Silva e aprovada pela comissão
julgadora em 17 de maio de 1991.


Prof. Dr. Fernando Rodriguez de la Garza

Autor : Marcelo Bacci da Silva

Orientador : Fernando Rodriguez de la Garza †

23/91

maio de 1991

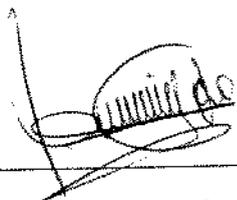
PR. 9110094

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

A dissertação "Desenvolvimento de um Simulador PVT para Caracterizar Misturas de Hidrocarbonetos", elaborada por Marcelo Bacci da Silva 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, 17 de maio de 1991.

Banca Examinadora



Fernando Rodriguez de la Garza, Ph.D.



Manfred Fehr, Ph.D.



Antônio Cláudio de França Corrêa, Ph.D.

Aos
meus pais
Lourival (*in memoriam*)
e
Matilde

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. FERNANDO RODRIGUEZ DE LA GARZA pela orientação e incentivo na realização desse trabalho.

À UNICAMP pelo assessoramento tecnológico.

À PETROBRÁS pela oportunidade de realização desse trabalho.

Aos Colegas de Mestrado em Engenharia de Petróleo pela amizade e companheirismo.

Ao amigo Luciano Fernando dos Santos Rossi pela atenção dedicada.

Aos amigos Pedro Pedrosa Neto e Jean Carlos Borges pela convivência.

À Profa. Ivany de Castro Bandeira pela correção dos textos.

Aos meus irmãos Márcio, Hélio e Élcio pela alegria de ter uma família.

À minhas queridas tias Ecléia e Tereza pelo imenso carinho que me dispensam.

À Deus, a quem agradeço e dedico as palavras seguintes ...

”Seja bendito o nome de Deus de tempo indefinido a tempo indefinido, pois a sabedoria e o poder - pois a ele é que pertencem. E ele muda os tempos e as épocas, removendo reis e estabelecendo reis, dando sabedoria aos sábios e conhecimento aos que têm discernimento. Ele revela as coisas profundas e as coisas escondidas, sabendo o que há na escuridão, e com ele habita a luz. A ti, ó Deus de meus antepassados, dou louvor e elogio, porque me deste sabedoria e poder. E agora me fizeste saber o que te solicitamos ...”

Daniel 2 : 20 - 23

Sumário

Neste trabalho é desenvolvido um simulador PVT para modelar o comportamento de fases de misturas naturais de hidrocarbonetos. O simulador consiste de um programa computacional que baseia-se em equações que representam o comportamento de fases da mistura, no equilíbrio, em processos termodinâmicos de expansão a massa constante ou de liberação a volume constante, em condições diversas de pressão e temperatura. Usa-se a equação-de-estado de Peng-Robinson para determinar o comportamento de fases da mistura.

Apresenta-se também, uma metodologia de ajuste automático dos parâmetros da equação-de-estado para reproduzir dados experimentais do comportamento de fases de uma mistura. A metodologia consiste em determinar as propriedades críticas da fração pesada C^+ , através de correlações disponíveis na literatura e ajustar os parâmetros Ω_a e Ω_b do metano (CH_4) e da fração mais pesada (C^+) e o coeficiente de interação binária entre esses componentes, $\delta_{CH_4-C^+}$, de acordo com o seguinte procedimento: primeiro, mantendo os valores teóricos dos parâmetros Ω_a e Ω_b , calcula-se o $\delta_{CH_4-C^+}$ que reproduz a pressão de saturação da mistura. Numa segunda etapa, os parâmetros Ω_a e Ω_b são ajustados através de uma técnica de regressão não-linear com mínimos quadrados, usando dados da região de uma fase.

O procedimento de ajuste foi testado em amostras de fluidos do tipo gás e condensado e óleo volátil e verificou-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores preditos pelo simulador na região de duas fases. Constatou-se que o coeficiente de interação $\delta_{CH_4-C^+}$, é o parâmetro relevante para o ajuste da pressão de saturação. Análises dos parâmetros de regressão indicam que as variáveis relevantes na regressão não-linear são Ω_a e Ω_b do metano.

Abstract

In this work a simulator is developed to model the phase behavior of reservoir hydrocarbon mixtures. The simulator consists of a computer program, that is based on equations that represent the phase behavior of the mixture, at equilibrium, under flash and differential liberation processes and various pressure and temperature conditions. The Peng-Robinson EOS is used to predict the phase behavior of the mixture.

We also propose a methodology for the automatic fitting of EOS parameters for phase behavior matching. Critical properties of the heaviest, C^+ , fraction are obtained from available correlations and fitting of EOS parameters, Ω_a and Ω_b , for CH_4 and C^+ as well as of the binary interaction coefficient, $\delta_{CH_4-C^+}$, are performed according to the following procedure : First, keeping the theoretical values of Ω_a and Ω_b , we calculate the interaction coefficient $\delta_{CH_4-C^+}$ that matches the saturation pressure of the mixture. In a second stage, the parameters Ω_a and Ω_b for the CH_4 and C^+ fractions are fitted through a non-linear least squares regression technique to match PVT experimental data in the one-phase region.

The above procedure was used to adjust the Peng-Robinson EOS to four reservoir hydrocarbon fluid samples, which include gas condensate and volatile oils. Phase behavior in the two-phase region predicted with the EOS was verified to match PVT laboratory data obtained under flash and differential liberation processes. It was verified that the interaction coefficient, $\delta_{CH_4-C^+}$, is the relevant parameter for saturation pressure matching. Analysis of regressed parameters indicate, in all four applications, that relevant parameters in the non-linear regression fitting are Ω_a and Ω_b of the CH_4 , fraction.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3	MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DE FASES NO EQUILÍBRIO	
3.1	EQUAÇÕES DO CÁLCULO FLASH	8
3.2	EQUAÇÕES DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO	13
3.3	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS A MASSA E A VOLUME CONSTANTES	15
4	AJUSTE DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS MEDIANTE REGRESSÃO NÃO-LINEAR	18
4.1	PROCEDIMENTO DE AJUSTE DE EQUAÇÕES-DE-ESTADO	19
4.1.1	ANTECEDENTES	19
4.1.2	METODOLOGIA DE AJUSTE	20
4.2	EQUACIONAMENTO PARA AJUSTE DE δ_{CH_4-C+}	20
4.3	MÉTODO DE REGRESSÃO	21
5	CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA	25
5.1	PROPRIEDADES CRÍTICAS	25
6	APLICAÇÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	67
7.1	CONCLUSÕES	67
7.2	RECOMENDAÇÕES	68
8	APÊNDICES	73
A	CORRELAÇÕES	73
A.1	DENSIDADE	73
A.2	VISCOSIDADE	75
A.2.1	VISCOSIDADE DO GÁS	75

A.2.2	VISCOSIDADE DO LÍQUIDO	75
B	PRINCIPAIS EQUAÇÕES-DE-ESTADO	78
B.1	INTRODUÇÃO	78
B.2	A EQUAÇÃO DE REDLICH-KWONG	79
B.3	A EQUAÇÃO DE SOAVE-REDLICH-KWONG	80
B.4	A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON	85
C	EXPRESSÕES DAS DERIVADAS	87
C.1	DERIVADAS NUMÉRICAS	87
D	TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO	89
D.1	CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	89
D.2	POTENCIAL QUÍMICO	91
D.3	A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM	92
D.4	FUGACIDADE	94
E	MÉTODO DE GREENSTADT	97

Lista de Tabelas

5.1	Constantes da Correlação de Cavett	26
5.2	Propriedades médias dos grupos de frações pesadas.	28
6.1	Composição global do fluido da Amostra 1.	33
6.2	Composição global do fluido da Amostra 2.	33
6.3	Composição global do fluido da Amostra 3.	34
6.4	Composição global do fluido da Amostra 4.	34
6.5	Características da fração mais pesada dos fluidos das Amostras testadas.	35
6.6	Propriedades críticas das frações mais pesadas das Amostras.	35
6.7	Valores dos parâmetros da equação-de-estado de Peng-Robinson ajustados pelo simulador.	36
6.8	Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 1.	37
6.9	Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 2.	38
6.10	Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 3.	38
6.11	Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 4.	39
6.12	Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 1.	45
6.13	Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 2.	46
6.14	Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 3.	47
6.15	Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 4.	48
6.16	Volume Relativo do fluido da Amostra 1, na análise a massa constante.	50
6.17	Volume Relativo do fluido da Amostra 2, na análise a massa constante.	52
6.18	Volume Relativo do fluido da Amostra 3, na análise a massa constante.	54
6.19	Volume Relativo do fluido da Amostra 4, na análise a massa constante.	56
6.20	Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 1.	59
6.21	Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 4.	61

6.22 Resultados do cálculo "flash" para o fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.	64
6.23 Valores da constante de equilíbrio do metano e da fração pesada do fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.	65
B.1 Parâmetros das Equações-de-Estado.	78

Lista de Figuras

5.1	Temperatura Normal de Ebulição em função do Peso Molecular para frações pesadas de hidrocarbonetos.	29
5.2	Densidade em função da Temperatura Normal de Ebulição para frações pesadas de hidrocarbonetos.	30
6.1	Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 1.	40
6.2	Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 2.	41
6.3	Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 3.	42
6.4	Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 4.	43
6.5	Volume Relativo em função da pressão do fluido da Amostra 1, na análise a massa constante.	51
6.6	Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 2, na análise a massa constante.	53
6.7	Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 3, na análise a massa constante.	55
6.8	Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 4, na análise a massa constante.	57
6.9	Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 1.	60
6.10	Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 4.	62
6.11	Valores da constante de equilíbrio do metano e da fração pesada do fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.	66

Nomenclatura

Letras Romanas:

a	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	$J.m^3.mol^{-2}$
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	$J.m^3.mol^{-2}$
\hat{a}_i	atividade do componente i	-
a_i	parâmetro para Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
a_c	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	$J.m^3.mol^{-2}$
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	$J.m^3.mol^{-2}$
a_n	constante da correlação de Cavett	-
A	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
A_i	parâmetro para coeficientes de fugacidade	-
b	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	$m^3.mol^{-1}$
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	$m^3.mol^{-1}$
b_i	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
b_n	constante da correlação de Cavett	-
B	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
B_i	parâmetro para coeficientes de fugacidade	-

f	indica uma função	-
f	fugacidade	Pa
f_i	fugacidade do componente i	Pa
F	função de resíduos	-
g	indica uma função	-
G	energia livre de Gibbs	J
H	entalpia livre de Gibbs	J
J	matriz jacobiana	-
K_i	constante de equilíbrio líquido vapor	-
L	fase líquida	-
m	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	-
m	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
M	peso molecular	-
n	número de moles	mol
nc	número de componentes	-
P	pressão	Pa
P_{ci}	pressão crítica do componente i	Pa
P^o	pressão de referência	Pa
P_A	termo de atração	Pa
P_R	termo de repulsão	Pa
Q	calor	J

R	constante universal dos gases	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	entropia	$J.K^{-1}$
T	temperatura	K
T_{ci}	temperatura crítica do componente i	K
T_{ri}	temperatura reduzida do componente i	-
T_b	temperatura normal de ebulição	K
U	energia interna	J
	vetor de incógnitas nas equações (5.13) e (5.31)	-
v	volume específico	$m^3.Kg^{-1}$
V	fase vapor	-
\vec{x}	vetor de parâmetros de ajuste da equação-de-estado	-
x_i	fração molar do componente i na fase Líquida	-
y_i	fração molar do componente i na fase vapor	-
W	trabalho	J
z	composição global de uma mistura	-
Z	fator de compressibilidade	-

Letras gregas:

α	fase	-
α_i	parâmetro na relação de Peng-Robinson	-
	parâmetro na relação de Soave-Redlich-Kwong	-
β	constante da correlação de Lee-Gonzalez	-
γ_i	coeficiente de atividade do componente i	-
δ	indica pequeno incremento	-
δ_{ij}	coeficiente de interação binária	-
Δ	variação de uma grandeza	-
ϵ	tolerância ou incremento de uma variável	J
μ	potencial químico	J
	viscosidade	$10^3 Kg.m^{-1}.s^{-1}$
ν_i	índice de iteração	-
ρ	densidade	$Kg.m^{-3}$
ω_i	fator acêntrico de uma molécula i	-
Ω_a	parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro da equação de Soave-Redlich-Kwong	-
Ω_b	parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro da equação de Soave-Redlich-Kwong	-
θ	expoente da correlação de δ_{ij}	-

Subscritos:

c	indica o ponto crítico	-
i	indica componente	-
l	indica fase líquida	-
r	indica grandeza reduzida	-
R	indica valor relativo	-
v	indica fase vapor	-

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 -
- t indica uma propriedade total -
- T indica uma propriedade transposta -

1 INTRODUÇÃO

A ocorrência de reservatórios de petróleo portadores de óleo leve e de gás e condensado, fez necessário o desenvolvimento de simuladores numéricos do escoamento multifásico composicional em meios porosos e em tubulações,[17]. A composição global da mistura de hidrocarbonetos muda sensivelmente ao longo da vida produtiva desse tipo de reservatório, de forma que o tratamento PVT convencional, tipo beta [33], [42], resulta inadequado na descrição do comportamento desses fluidos. A modelagem correta do comportamento PVT dos fluidos é fundamental em estudos que objetivam a previsão da máxima recuperação de hidrocarbonetos.

Os simuladores numéricos composicionais modernos fazem uso de equações-de-estado [5], [6], [26], cúbicas geralmente, nos cálculos de equilíbrio termodinâmico de fases. Uma equação-de-estado descreve a relação existente entre a pressão, o volume e a temperatura, seja de uma substância pura ou de uma mistura multicomponente. Atualmente existe um certo número dessas equações na literatura, com uso em cálculos de equilíbrio termodinâmico [10], [16], [26].

Para que uma equação-de-estado seja de utilidade na modelagem PVT de uma mistura natural de hidrocarbonetos, deve-se ajustá-la [1], [4], [6], para reproduzir dados experimentais dessa mistura. Isto se deve, além das imprecisões próprias da equação, a caracterização incompleta dos componentes da mistura, por causa de limitações nos equipamentos de análise PVT, ou seja, devido a existência de um pseudocomponente, comumente denominado mais pesado, e a falta de dados para caracterizá-lo.

De acordo com o exposto anteriormente, uma tarefa fundamental, que antecede qualquer aplicação prática de simuladores numéricos do escoamento multifásico composicional é a obtenção, via ajuste, da equação-de-estado que descreve o comportamento PVT da mistura de hidrocarbonetos em questão. Os dados a serem usados no ajuste são obtidos através de processos de liberação, conduzidos a volume constante ou processos de expansão a massa constante, objetivando-se 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 mediante relações baseadas na termodinâmica do equilíbrio, que por sua vez podem ser expressas utilizando-se equações-de-estado.

O ajuste da equação pode-se fazer mediante técnicas de tentativa e erro ou de regressão não-linear, usando-se o critério de mínimos quadrados [1], [4]. Essa última técnica fornece critérios mais apropriados para o ajuste, além de facilitá-lo grandemente. Em contrapartida, os algoritmos próprios à técnica de mínimos quadrados não-lineares devem ser desenvolvidos.

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver um simulador PVT, baseado na equação-de-estado de Peng-Robinson, para simular o comportamento de fases de fluidos

de reservatório, em processos termodinâmicos conduzidos a massa ou volume constantes. Objetiva-se também desenvolver uma técnica de ajuste automático da equação-de-estado, através do método de regressão não-linear com mínimos quadrados. Além disso, o simulador poderá ser usado em cálculos de equilíbrio conduzidos a massa ou a volume constante, que podem ser de utilidade em estudos próprios a engenharia de petróleo e no cálculo de propriedades das fases, tais como viscosidade, densidade e tensão interfacial em diversas condições de pressão e temperatura.

O simulador PVT aqui desenvolvido, utiliza a equação-de-estado de Peng-Robinson [30], [8], [15], embora outras equações-de-estado cúbicas possam ser aplicadas, com resultados equivalentes. A escolha de uma delas depende apenas da disponibilidade de dados e parâmetros necessários ao seu uso, assim como da capacidade da equação para representar o comportamento de uma mistura em particular.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o estudo do comportamento de certos tipos de reservatórios de petróleo, são desenvolvidos simuladores numéricos, que utilizam equações de balanço de massa ou de moles dos componentes que constituem as diversas fases existentes no reservatório, [5], [10]. Esses simuladores são conhecidos como simuladores composicionais. Além das equações de balanço, são necessárias ainda, equações adicionais que incluem a pressão capilar, as relações de saturação e as condições de equilíbrio termodinâmico das fases. Ao longo do tempo, o simulador descreve o movimento dos fluidos no reservatório e calcula o estado de equilíbrio numa série de pontos pré-fixados, chamados nós do reservatório. Portanto, em cada nó do reservatório, as pressões, as saturações e a fração molar de cada componente no líquido e no vapor, são calculadas ao longo do tempo.

As predições do desempenho de um reservatório de gás e condensado e de óleo volátil [6], precisam da simulação composicional e da caracterização do comportamento PVT das fases líquida e vapor no equilíbrio. Um tratamento similar também é requerido, quando se estuda o múltiplo contato que ocorre nos métodos de recuperação de óleo miscível, envolvendo injeção de polímeros e/ou dióxido de carbono, [38]. Dados que caracterizam o comportamento PVT das fases no 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. É conveniente assim, dispor de equações-de-estado que sejam capazes de reproduzir os dados experimentais e que possam ser usadas em cálculos de equilíbrio nas condições diversas de pressão e temperatura, requeridas em estudos de simulação. Atualmente, um certo número de equações-de-estado cúbicas tem sido usado para o cálculo do equilíbrio [9], [10], [16], [26].

Quando se trabalha com o equilíbrio das fases em misturas multicomponentes, existem duas formas possíveis para o tratamento do assunto. Uma dessas formas fornece um equacionamento distinto das fases líquida e vapor, utilizando uma equação-de-estado para a fase vapor e correlações empíricas de coeficientes de atividade para a fase líquida [31]. A outra forma seria a utilização de uma única equação-de-estado para representar as fases presentes no sistema em equilíbrio [9], [25], [30],[34].

Verifica-se que esta última metodologia vem sendo bastante pesquisada recentemente, com uso freqüente em simuladores composicionais [5], [6], [26], [27]. Além disso, a predição do comportamento das fases de sistemas complexos de hidrocarbonetos tem melhorado gradualmente ao longo dos anos. Artigos recentes [15], [26], [40], [43], usando as equações-de-estado para prever as fugacidades das fases líquida e gasosa dos constituintes de uma mistura multicomponente, têm estendido a sua utilidade para componentes que apresentam um alto ponto de ebulição.

Uma equação-de-estado de determinada substância ou mistura, é uma relação matemática da forma:

$$f(P, V, T, m) = 0 ; \quad (2.1)$$

onde P representa a pressão, V o volume, T a temperatura e m a massa dessa substância.

Em alguns casos [31], há necessidade de se acrescentar propriedades às enumeradas acima para se descrever completamente o estado de um sistema, e tais propriedades devem ser incluídas na equação-de-estado. Entretanto, os sistemas ou as misturas multicomponentes de hidrocarbonetos, apresentam um estado que pode ser completamente descrito pelas propriedades P, V, T e m .

A equação-de-estado pode ser escrita em uma forma que dependa somente da natureza da substância e não da quantidade da substância que está presente, se todas as propriedades extensivas forem substituídas por seus valores específicos (por unidade de massa ou por mol), correspondentes. Assim, se as propriedades V e m forem combinadas em uma só propriedade $v = V/m$, a equação-de-estado torna-se:

$$f(P, v, T) = 0 \quad (2.2)$$

Foram muitas as tentativas de representação dos dados PVT mediante uma única equação. O objetivo era o de encontrar uma equação que se pudesse ajustar aos dados de quaisquer substâncias, mediante a escolha apropriada de parâmetros pertencentes à equação. Mas, até agora, não foi encontrada uma equação cumprindo esses objetivos. Existem, na literatura, várias dessas equações que são convenientes para as diversas aplicações da engenharia. Algumas delas, puramente empíricas, enquanto outras são derivadas de suposições com vistas em propriedades moleculares.

A primeira equação-de-estado prática foi a proposta por J.D. van der Waals [37], no ano de 1873, que pode ser escrita como :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT ; \quad (2.3)$$

onde a e b são constantes positivas, características de cada substância particular. 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. Analogamente, 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 à do gás ideal, que é aquele no 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 do aumento da distância entre elas.

A equação proposta por van der Waals é o exemplo mais simples, e não trivial, de uma equação-de-estado que é cúbica no volume. Essa classe de equações tem

ampla popularidade, pois a cúbica é a equação de menor grau capaz de representar simultaneamente o comportamento do líquido e do vapor. Em geral, as equações cúbicas apresentam-se explícitas na pressão e reproduzem bem as fases líquida e vapor em cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV), inclusive a altas pressões.

As equações-de-estado que são cúbicas em volume (v) têm uma ou três raízes reais que satisfazem a equação em cada temperatura (T) e em cada pressão (P). As seguintes situações são possíveis nesse caso [7]:

- Três raízes reais e diferentes (região de duas fases): a maior raiz é o volume do vapor e a menor o volume do líquido. A raiz intermediária não tem significado físico;
- uma raiz real e duas raízes complexas conjugadas: região de vapor superaquecido;
- três raízes reais, das quais duas pelo menos são iguais: região crítica;
- três raízes reais e iguais: ponto crítico.

Apresentam ainda como vantagem o fato de que, em cálculos de ELV, representam bem as fases líquida e vapor, não sendo necessária a utilização dos coeficientes de atividade [31] para reproduzir os dados da fase líquida.

Desde o aparecimento da equação de van der Waals, muitos autores propuseram variações nas relações semi-empíricas. Uma das modificações de maior sucesso foi a proposta por Redlich e Kwong (1949). A partir daí, muitas modificações da equação de Redlich-Kwong têm sido propostas na literatura, como por exemplo, Redlich e Dunlop (1963), Chueh e Prausnitz (1967), Wilson (1969), Zudkevitch e Joffe (1970), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976) e muitas outras, [8], [10].

A equação de Peng-Robinson [8], [15], [30], que é uma equação-de-estado a duas constantes, proposta em 1976, expressa a pressão como a soma de dois termos, uma pressão de repulsão e uma pressão de atração, ou seja:

$$P = P_R + P_A \quad (2.4)$$

A pressão de repulsão é expressa em termos do modelo de esfera rígida na forma:

$$P_R = \frac{RT}{v - b} \quad (2.5)$$

Já a pressão de atração pode ser representada por:

$$P_A = \frac{-a}{g(v)} \quad (2.6)$$

onde $g(v)$ é uma função do volume molar v e da constante b , a qual está relacionada com o tamanho das esferas rígidas. O parâmetro a pode ser tratado como uma medida da força de atração intermolecular.

Dessa maneira, a equação de Peng-Robinson tem a forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.7)$$

Alguns detalhes dessa equação e também um resumo das principais equações-de-estado que têm uso constante em aplicações de engenharia, encontram-se no Apêndice B.

Coats [6], em seu trabalho de simulação de um reservatório de gás condensado, apresenta uma equação-de-estado generalizada, a qual representa diversas equações-de-estado cúbicas encontradas na literatura.

As equações-de-estado existentes são apenas aproximações, quando usadas para descrever o comportamento de fases de misturas naturais de hidrocarbonetos. Um grande número de estudos [1], [4], [20], relata comparações de resultados obtidos através de diversas equações-de-estado e dados de laboratório [1], [6], [16], para uma extensa variedade de fluidos de reservatório, sob as mais diversas condições. O que se verifica nesses trabalhos é que, sem realizar uma regressão ou um ajuste significativo dos parâmetros da equação-de-estado para um fluido particular, não se prediz, de forma adequada, o comportamento PVT observado desse fluido. Isso se deve, além das imprecisões próprias da equação, à existência de componentes que não são bem caracterizados, denominados frações mais pesadas. A caracterização desses componentes é incompleta, devido a limitações dos equipamentos de análise PVT. Dessa forma, para que uma equação-de-estado seja de utilidade na modelagem do comportamento PVT de misturas naturais de hidrocarbonetos, é preciso ajustá-la para reproduzir dados experimentais dessa mistura.

Existem duas possibilidades para o ajuste de uma equação-de-estado. Uma delas é o ajuste das propriedades críticas do componente mais pesado, usando a própria equação-de-estado. A outra possibilidade é estimar as propriedades críticas do componente mais pesado, usando correlações existentes na literatura [8], e ajustar alguns parâmetros da equação-de-estado. Esse ajuste pode-se fazer mediante tentativa e erro ou através de métodos de regressão não-linear.

Existem, publicados na literatura, vários trabalhos que utilizam técnicas de regressão e ajuste de parâmetros das equações de estado para reproduzir dados de laboratório. No trabalho de R. K. Agarwal, Yan-Kun Li 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 determinam-se os parâmetros necessários para o ajuste de dados.

Uma base comum para cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor, é a unidade de separação em estágio simples. Essa unidade representa uma célula PVT, na qual uma mistura fluida de composição global conhecida é posta em equilíbrio na temperatura e pressão de interesse. Determinam-se as composições e os moles do líquido e do vapor, por mol de mistura fluida.

Para descrever a unidade de separação, são necessárias uma equação de balanço material global, uma equação de balanço material por componente, uma equação de restrição nas composições das fases e também equações de equilíbrio termodinâmico de fases. Isso resulta num sistema de equações não-lineares, que necessita de um método numérico iterativo para sua resolução.

Um método para resolução, denominado substituição sucessiva, é sugerido no trabalho de R. Nutakki *et alii* [28], com excelentes resultados para sistemas de hidrocarbonetos. Esse método, entretanto, quase sempre diverge próximo à região crítica para os cálculos de ponto de bolha, ponto de orvalho e de equilíbrio de duas fases. São necessários, então, métodos iterativos mais eficazes para esses cálculos [26], [27].

Muitos autores sugerem métodos alternativos, entre eles D. D. Fussel e J. L. Yanosik [13], que fizeram uma comparação com o método das substituições sucessivas para cálculo dos envelopes de saturação próximos à região crítica.

Uma das dificuldades encontradas na resolução do sistema de equações não-lineares do equilíbrio de fases, é quanto à estimativa inicial da solução. Dependendo do valor assumido, os resultados podem não convergir para um valor satisfatório.

A estimativa inicial pode estar baseada em correlações empíricas existentes na literatura [18], [41]. Para o caso das constantes de equilíbrio, definidas como a razão da fração molar de um componente na fase vapor pela fração molar na fase líquida, $K_i = y_i/x_i$, uma boa estimativa inicial é a sugestão apresentada por Peng-Robinson [28], onde tais constantes são funções apenas das propriedades críticas dos componentes da mistura, numa determinada pressão e temperatura. Existem várias outras sugestões [28], [25], com emprego freqüente em simuladores de grande porte.

Os cálculos de equilíbrio, fornecem resultados com os quais se podem calcular algumas propriedades físicas de interesse, tais como a viscosidade, densidade e tensão interfacial da mistura. Os valores das propriedades podem ser obtidos através de correlações. Na literatura, são apresentados métodos para se predizer viscosidades de fluidos de reservatórios por intermédio de correlações, as quais consideram que a viscosidade é completamente descrita como sendo função da pressão, temperatura e composição da mistura. A correlação proposta por Lohrenz *et alii* [20] é a mais usada na atualidade, fornecendo resultados confiáveis. A densidade da fase gasosa é obtida diretamente da equação-de-estado, enquanto que, para a fase líquida, devido às imprecisões das equações-de-estado, utiliza-se a correlação proposta por Alani-Kennedy [2]. No caso da tensão interfacial, emprega-se a correlação proposta por Weinang e Katz [39].

3 MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DE FASE NO EQUILÍBRIO

Entre os cálculos freqüentes nos processos químicos e na tecnologia do petróleo, estão os da pressão de orvalho, da pressão de bolha e do equilíbrio de vaporização súbita ou "flash", assim como a simulação de processos conduzidos a massa e volume constantes. Nesses cálculos, supõe-se que o equilíbrio é atingido instantaneamente, sem depender da velocidade com que uma espécie química é transferida de uma para outra fase.

Uma fase é uma parte do sistema que é homogênea na composição, limitada por uma superfície física, mecanicamente separada de outras fases que podem estar presentes. As fases mais importantes que ocorrem na produção de petróleo são uma fase líquida, que pode ser, óleo, destilado ou condensado, e uma fase vapor ou gasosa, denominada gás natural. A água pode estar presente como uma fase líquida adicional. Os separadores são equipamentos usados para efetuar a separação das fases líquida e gasosa.

A corrente de petróleo a ser separada, normalmente é constituída por um sistema multicomponente de hidrocarbonetos, definida pela sua composição, a qual é usualmente expressa em termos das frações molares de seus componentes, a pressão e temperatura constantes. Alguns fluidos de reservatório também apresentam, geralmente, em sua composição, além dos hidrocarbonetos, o sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2) e o dióxido de carbono (CO_2), em quantidades suficientes para afetar o comportamento das fases do sistema.

A utilização de um cálculo "flash" permite que se obtenham as composições e as frações molares ou mássicas de cada fase, sendo conhecidas a pressão, a temperatura e a composição global da mistura. A seguir são apresentadas as equações para tais cálculos, envolvendo conceitos do equilíbrio de fases e de métodos matemáticos para sua solução.

3.1 EQUAÇÕES DO CÁLCULO FLASH

Considere-se uma mistura multicomponente, de composição global dada pelas frações molares z_1, z_2, \dots, z_{nc} , onde nc representa o número total de componentes numa determinada temperatura e pressão. Supondo que só há duas fases em equilíbrio, uma fase líquida, cujas frações molares são x_1, x_2, \dots, x_{nc} , e uma fase vapor, cujas frações molares são y_1, y_2, \dots, y_{nc} , e tomando-se 1 mol da mistura toda, o número total de moles do componente i está dado pela fração molar z_i . Chamando de L o número de moles da fase líquida e de V o número de moles da fase vapor, o balanço de massa para o componente i fornece:

$$z_i = Lx_i + Vy_i ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.1)$$

As equações restritivas são:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \quad (3.2)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \quad (3.3)$$

$$L + V = 1 \quad (3.4)$$

Com a finalidade de se reduzir o número de incógnitas, as equações (3.2), (3.3) e (3.4) podem ser reescritas na forma:

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^{nc} x_i \quad (3.5)$$

$$y_1 = 1 - \sum_{i=2}^{nc} y_i \quad (3.6)$$

$$V = 1 - L \quad (3.7)$$

Agora, substituindo-se as equações (3.5), (3.6) e (3.7) na equação (3.1), tem-se então:

$$z_i = Lx_i + (1 - L)y_i ; \quad i = 2, \dots, nc \quad (3.8)$$

Pela condição de equilíbrio termodinâmico, a seguinte igualdade é válida:

$$f_i^v = f_i^l ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.9)$$

As equações (3.8) e (3.9) formam um sistema de $2nc - 1$ equações, cujas $2nc - 1$ incógnitas são:

$$x_i, y_i, L ; \quad i = 2, \dots, nc \quad (3.10)$$

Adotando-se o método iterativo de Newton-Raphson para resolução do sistema não-linear de equações, surgem as seguintes funções de resíduos, provenientes das equações (3.8) e (3.9):

$$F_i = f_i^v - f_i^l = 0 ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.11)$$

$$F_i = z_{i-nc+1} - Lx_{i-nc+1} - (1-L)y_{i-nc+1} = 0 ; \quad i = nc + 1, \dots, 2nc - 1 \quad (3.12)$$

O esquema iterativo de Newton-Raphson conduz a:

$$[J]^\nu [\Delta U]^{\nu+1} = -[F]^\nu ; \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (3.13)$$

onde:

J = Matriz jacobiana que é calculada usando-se a solução da iteração ν ;

F = Vetor da função de resíduos, calculado com base na iteração ν ;

ΔU = Vetor das incógnitas, dado pela diferença ($U^{\nu+1} - U^\nu$);

ν = Índice da iteração.

Por sua vez, a matriz jacobiana é:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{nc}} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_{nc}} & \frac{\partial F_1}{\partial L} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{nc}} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial y_{nc}} & \frac{\partial F_2}{\partial L} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial F_{2nc-1}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_{2nc-1}}{\partial x_{nc}} & \frac{\partial F_{2nc-1}}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_{2nc-1}}{\partial y_{nc}} & \frac{\partial F_{2nc-1}}{\partial L} \end{bmatrix}$$

Os elementos da matriz jacobiana são as derivadas das funções de resíduos em relação às composições das fases líquida e gasosa e em relação à fração molar da corrente líquida. Esses elementos são:

- Derivadas em relação à composição da fase líquida:

$$J_{i,j} = -\frac{\partial f_i^l}{\partial x_{j+1}} ; \quad i = 1, \dots, nc ; \quad j = 1, \dots, nc - 1 \quad (3.14)$$

$$J_{i,i-nc} = -L ; \quad i = nc + 1, \dots, 2nc - 1 \quad (3.15)$$

$$J_{i,j} = 0 ; \quad 1 < j < nc - 1 \text{ e } j \neq i - nc \quad (3.16)$$

- Derivadas em relação à composição da fase gasosa:

$$J_{i,j} = \frac{\partial f_i^v}{\partial y_{j-nc+2}} ; \quad i = 1, \dots, nc ; \quad j = nc, \dots, 2nc - 2 \quad (3.17)$$

$$J_{i,i-1} = -(1 - L) ; \quad i = nc + 1, \dots, 2nc - 1 \quad (3.18)$$

$$J_{i,j} = 0 ; \quad nc \leq j \leq 2nc - 2 \text{ e } j \neq i - 1 \quad (3.19)$$

- Derivadas em relação à fração molar da fase líquida:

$$J_{i,j} = 0 ; \quad i = 1, \dots, nc ; \quad j = 2nc - 1 \quad (3.20)$$

$$J_{i,j} = -x_{i-nc+1} + y_{i-nc+1} ; \quad i = nc + 1, \dots, 2nc - 1 ; \quad j = 2nc - 1 \quad (3.21)$$

As derivadas das funções de resíduos apresentadas pelas equações (3.14) e (3.17), são as derivadas da fugacidade de cada componente da mistura em cada fase (líquida e vapor), e podem ser determinadas numérica ou analiticamente, uma vez que se dispõe de uma expressão matemática para a fugacidade, proveniente de uma equação-de-estado. A derivada analítica é trabalhosa para ser determinada e depende da equação-de-estado escolhida, enquanto que a expressão da derivada numérica pode ser empregada independente da equação-de-estado utilizada pelo simulador. Novamente, o método das diferenças finitas centradas pode ser empregado para a determinação numérica das derivadas, e o Apêndice C apresenta as expressões dessas derivadas.

Uma boa estimativa inicial é importante para assegurar a convergência do método de Newton-Raphson à solução procurada. Estimativas inadequadas podem levar a soluções sem nenhum significado físico ou, inclusive, provocar a divergência do método. Essas observações conduziram a propor um método de solução iterativo híbrido, [28]. As primeiras iterações são efetuadas utilizando o método da substituição sucessiva, que garante a convergência, porém de forma lenta. Uma estimativa mais próxima da solução, tirada desse método, é usada como estimativa inicial das incógnitas do método de Newton-Raphson, cuja velocidade de convergência à solução é quadrática, comparada com o método da substituição sucessiva. No método da substituição sucessiva, parte-se de:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.22)$$

Substituindo-se a equação (3.22) na equação (3.1), encontram-se as seguintes relações:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.23)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.24)$$

Utilizando as equações restritivas (3.2) e (3.3) nestas equações e combinando-as, surge a seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (3.25)$$

Na equação (3.25), as incógnitas são V e os valores da constante de equilíbrio K_i . Usando valores estimados para $K_i^{(\nu)}$, onde ν indica o nível iterativo, pode-se encontrar o valor de V que satisfaz a equação. Em seguida, determinam-se os valores das composições das fases nas equações (3.23) e (3.24). Usando agora a equação de estado (B.36) e a equação (B.48), calculam-se as fugacidades de cada componente em cada fase do sistema. Uma nova e melhor estimativa das constantes de equilíbrio, $K_i^{(\nu+1)}$, são obtidas a partir da relação:

$$K_i^{\nu+1} = \left(\frac{f_i^l}{f_i^v} \right)^{\nu} K_i^{\nu} \quad (3.26)$$

O processo iterativo se repete, até que o seguinte critério [28] de convergência é atingido:

$$\sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{f_i^l}{f_i^v} - 1 \right)^2 \leq \varepsilon ; \quad (3.27)$$

sendo ε uma tolerância especificada pelo usuário, normalmente entre 10^{-5} e 10^{-8} .

Em alguns casos, o método da substituição sucessiva é suficiente para encontrar a resposta. Mas no caso de misturas complexas de hidrocarbonetos, a velocidade de convergência é lenta e é necessário utilizar o método híbrido proposto anteriormente. Nesse caso, geralmente 5 iterações do método de aproximações sucessivas, fornecem uma estimativa inicial adequada para o método de Newton-Raphson.

Os valores estimados para as constantes de equilíbrio na primeira iteração, $K_i^{(0)}$, podem ser encontrados através da correlação de Wilson [41], [28]:

$$K_i^{(0)} = \frac{1}{Pr_i} \exp \left[5.3727 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{1}{Tr_i} \right) \right] \quad (3.28)$$

O valor de V na equação (3.25) pode ser encontrado usando-se também o método de Newton-Raphson. Uma estimativa inicial de V igual a 0.50 é satisfatória, uma vez que o valor correto deve estar no intervalo $0 < V < 1$.

3.2 EQUAÇÕES DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO

O estado de fluido saturado pode ser descrito matematicamente pelas equações do equilíbrio de fases, uma equação de pressão de saturação e simplificações do balanço material global e de cada componente.

Um líquido saturado existe, numa dada temperatura, na pressão em que uma quantidade infinitesimal de vapor começa a aparecer. Essa pressão é referida como pressão de bolha (bubble-point). Um vapor saturado existe para uma dada temperatura na pressão em que uma quantidade infinitesimal de líquido aparece. Essa pressão é referida como pressão de orvalho (dew-point).

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

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

E o balanço material por componente é:

$$x_i = z_i ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.30)$$

As equações (3.30) mostram que a composição do líquido é a própria composição global da mistura. Escrevendo novamente a relação de equilíbrio e usando a equação restritiva (3.5), tem-se o seguinte sistema:

$$f_i^v = f_i^l ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.31)$$

As incógnitas são a pressão de bolha e as $nc - 1$ composições da fase vapor. Adotando-se o método de Newton-Raphson para resolver o sistema, surgem as seguintes equações da função de resíduos:

$$F_i = f_i^v - f_i^l = 0 ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.32)$$

O esquema iterativo passa a ser:

$$[J]^v [\Delta U]^{v+1} = -[F]^v ; \quad (3.33)$$

onde:

J = Matriz jacobiana, que é calculada usando-se os termos na iteração ν ;

F = Vetor da função de resíduos, calculado com os termos da iteração ν ;

ΔU = Vetor das incógnitas, dado pela diferença ($U^{\nu+1} - U^\nu$)

ν = Índice da iteração.

Por sua vez, a matriz jacobiana é:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial P_b} & \frac{\partial F_1}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial y_{nc}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial P_b} & \frac{\partial F_2}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial y_{nc}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{nc}}{\partial P_b} & \frac{\partial F_{nc}}{\partial y_2} & \dots & \frac{\partial F_{nc}}{\partial y_{nc}} \end{bmatrix}$$

Os elementos da matriz jacobiana são as derivadas das funções de resíduos em relação às composições da fase vapor e em relação à pressão de bolha. Tais elementos são:

- Derivadas em relação à composição da fase vapor:

$$J_{i,j} = \frac{\partial f_i^v}{\partial y_j}; \quad i = 1, \dots, nc; \quad j = 2, \dots, nc \quad (3.34)$$

- Derivadas em relação à pressão:

$$J_{i,1} = \frac{\partial f_i^v}{\partial P_b} - \frac{\partial f_i^l}{\partial P_b}; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.35)$$

Por sua vez, o balanço material global para um vapor saturado é:

$$V = 1 \quad (3.36)$$

E o balanço material por componente é:

$$y_i = z_i; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.37)$$

Dessa forma, as equações são as mesmas que as anteriores, sendo que as incógnitas passam a ser as composições da fase líquida e a pressão de orvalho, P_d . Na matriz jacobiana, as derivadas em relação à composição da fase líquida são expressas por:

$$J_{i,j} = -\frac{\partial f_i^v}{\partial x_j}; \quad i = 1, \dots, nc; \quad j = 2, \dots, nc \quad (3.38)$$

e as derivadas em relação à pressão expressam-se na forma:

$$J_{i,1} = \frac{\partial f_i^v}{\partial P_d} - \frac{\partial f_i^l}{\partial P_d} ; \quad i = 1, \dots, nc \quad (3.39)$$

Mais uma vez, as derivadas são determinadas numericamente através do método das diferenças finitas centradas. As expressões estão no Apêndice C.

A estimativa inicial para as pressões de bolha ou de orvalho, podem ser a própria pressão do reservatório, e a correlação de Wilson [28], dada pela equação (3.28), é uma boa aproximação inicial para as composições das fases vapor ou líquida. O critério de parada adotado para esse método é:

$$\sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{f_i^v}{f_i^l} - 1 \right)^2 < \varepsilon ; \quad (3.40)$$

onde o valor de ε entre 10^{-5} e 10^{-8} fornece resultados satisfatórios.

3.3 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS A MASSA E A VOLUME CONSTANTES

Uma equação-de-estado pode ser usada para reproduzir as análises experimentais dos fluidos de reservatório. Normalmente, são reportados dados de comportamento de fases de processos conduzidos a volume constante e a massa constante. A modelagem desses processos é documentada a seguir.

• Processos a Massa Constante

Os testes de expansão a massa constante, são geralmente conduzidos isotermicamente, e são reportados os volumes relativos de cada fase, os fatores de compressibilidade do gás e, no caso de amostras de gás e condensado retrógrado, a porcentagem de líquido retrógrado que é depositado, para cada pressão analisada. O volume relativo é definido como o volume total de fluido numa determinada pressão, pelo volume de fluido na pressão de saturação, ou seja:

$$V_R = \frac{v}{v^s} \quad (3.41)$$

Na pressão de saturação, o volume de fluido é expresso por:

$$v^s = \frac{n^l Z^s RT}{P^s} \quad (3.42)$$

O volume de líquido, numa dada pressão, é dado pela relação:

$$v^l = \frac{n^l Z^l RT}{P} \quad (3.43)$$

Por sua vez, o volume de vapor é:

$$v^v = \frac{n^v Z^v RT}{P} \quad (3.44)$$

Como o volume total de fluido presente na célula PVT, numa determinada pressão, é a soma dos volumes de líquido e de vapor, então:

$$v = v^l + v^v = \frac{RT}{P} (Z^l n^l + Z^v n^v) \quad (3.45)$$

As frações molares de líquido e de vapor são definidas por:

$$L = \frac{n^l}{n^t} \quad (3.46)$$

$$V = \frac{n^v}{n^t} \quad (3.47)$$

E dessas expressões tem-se:

$$n^l = Ln^t \quad (3.48)$$

$$n^v = Vn^t \quad (3.49)$$

Substituindo-se as equações (3.48) e (3.49) na equação (3.45), tem-se que:

$$v = \frac{RT}{P} n^t (Z^l L + Z^v V) \quad (3.50)$$

Então, o volume relativo numa expansão a massa constante é determinado pela equação:

$$V_R = \frac{P^s}{P} \left(\frac{Z^l L + Z^v V}{Z^s} \right) \quad (3.51)$$

Nessa equação, deve-se determinar os valores do fator de compressibilidade das fases líquida e vapor e também as frações L e v . Isso é feito através de um cálculo "flash" na pressão determinada. Também deve-se calcular a pressão de saturação da mistura, obtendo-se o valor do fator de compressibilidade Z^s .

• Processos a Volume Constante

Da mesma forma anterior, as análises a volume constante, são também conduzidas isotermicamente e são reportados valores dos fatores de compressibilidade do gás produzido em cada pressão analisada e os volumes relativos correspondentes.

Para esse experimento, o fluido é colocado, inicialmente, numa célula de volume v_1 , com uma composição global $z_i^{(1)}$, na pressão P_1 e numa temperatura T , mantida constante. Tomando-se um volume unitário para a célula, é possível determinar o fator de compressibilidade nessa célula, Z_1 , através da equação-de-estado. Conhecendo-se Z_1 , calcula-se o número de moles da mistura, uma vez que o volume é unitário, e tem-se:

$$n_1 = \frac{P_1}{Z_1 RT} \quad (3.52)$$

Agora, a célula é expandida isotermicamente, até uma pressão P_2 e volume v_2 . Como não se retirou, neste estágio, massa da célula, a composição global permanece a mesma e, usando a equação-de-estado nessas condições, determina-se o valor do novo fator de compressibilidade do fluido, Z_2 . O novo volume v_2 é dado por:

$$v_2 = \frac{P_1 Z_2}{Z_1 P_2} \quad (3.53)$$

Fazendo um cálculo "flash", determinam-se as composições do líquido e do vapor que estão em equilíbrio na célula.

Para se manter o volume constante, deve-se retirar uma certa quantidade do gás presente na célula e essa quantidade, ou o número de moles do gás removido, é expresso por:

$$\Delta n_2 = \frac{P_2 \Delta v_2}{Z v_2 RT} \quad (3.54)$$

onde:

$$\Delta v_2 = v_2 - v_1 \quad (3.55)$$

A incógnita agora é a composição global $z_i^{(2)}$, a qual pode ser encontrada através de um balanço de massa por componente na célula 2, resultando:

$$z_i^{(2)} = \frac{n_1 z_i^{(1)} - \Delta n_2 y_i}{(n_1 - \Delta n_2)} \quad (3.56)$$

Agora, para uma nova pressão, o processo retorna à célula inicial e repetem-se todas as etapas descritas acima.

4 AJUSTE DE EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS MEDIANTE REGRESSÃO NÃO-LINEAR

Atualmente, tornou-se comum o uso de equações-de-estado cúbicas nos cálculos de equilíbrio termodinâmico de simuladores numéricos do escoamento de fluidos composicionais em reservatórios de petróleo. Nesses trabalhos é necessário, porém, que o comportamento de fases da mistura de hidrocarbonetos em questão, seja corretamente modelada pela equação-de-estado, [1], [4], [6].

Algumas equações-de-estado cúbicas reproduzem, razoavelmente, o comportamento PVT de uma mistura de hidrocarbonetos, se a composição dessa mistura é bem definida, ou seja, quando se conhecem exatamente os seus componentes e a fração deles na mistura. Entretanto, um fluido real de reservatório, normalmente é caracterizado por uma série de hidrocarbonetos puros bem definidos e de um componente que representa a fração de pesados da amostra, C^+ . A existência do componente C^+ constitui-se num problema para os cálculos com a equação-de-estado, pois a sua caracterização é incompleta, desconhecendo-se os valores das propriedades críticas necessárias aos cálculos.

Além desses, pode-se encontrar também alguns compostos inertes, tais como CO_2 , N_2 , H_2S , CO , H_2 , SO_2 e O_2 . Os hidrocarbonetos puros bem definidos se estendem desde o metano até, geralmente, o decano, embora todos os componentes pesados tendem a se agrupar, comumente e para fins práticos, na fração C_7^+ .

Dessa forma, as equações-de-estado cúbicas de uso comum, não predizem os dados que se obtêm em laboratório para misturas naturais de óleo e gás provenientes de reservatórios de petróleo. Torna-se assim, necessário ajustar as propriedades críticas do componente C^+ ou a própria equação-de-estado, modificando alguns de seus parâmetros, para reproduzir os dados experimentais.

Existem, na literatura, trabalhos que enfatizam a caracterização do componente mais pesado como sendo o elemento chave para se conseguir uma concordância satisfatória entre os resultados da equação-de-estado e os dados experimentais, conforme os trabalhos de Whitson [40] e de Wu [43]. Essa caracterização consiste em se ajustar as propriedades das frações pesadas, isto é, a pressão crítica, a temperatura crítica, o fator acêntrico e os parâmetros de interação, que são dados necessários nos cálculos com equações-de-estado.

No trabalho aqui desenvolvido, optou-se por um procedimento alternativo de ajuste de equações-de-estado [4], que consiste na determinação das propriedades das frações pesadas através do uso de correlações baseadas em uma ou mais propriedades medidas, como gravidade específica, peso molecular ou ponto normal de ebulição do pseudocomponente, seguida de um ajuste, usando regressão não-linear, dos parâmetros Ω_a e Ω_b da equação-de-estado para o metano e para a fração mais pesada, bem como do coeficiente de interação binária entre o metano e a fração mais pesada. O procedimento

para a caracterização da fração mais pesada encontra-se no Capítulo 5.

A escolha do metano e da fração mais pesada para o ajuste, está relacionada com a influência que esses componentes exercem na mistura. Na fase vapor, o metano existe em maior proporção que os demais componentes, enquanto que na fase líquida a fração mais pesada dos hidrocarbonetos tem considerável importância.

4.1 PROCEDIMENTO DE AJUSTE DE EQUAÇÕES-DE-ESTADO

Nesta seção se descrevem, como antecedentes, algumas tentativas de ajuste dos parâmetros da equação-de-estado que não forneceram bons resultados e finalmente, a metodologia de ajuste desenvolvida neste trabalho.

A escolha dos dados a serem usados na regressão é o primeiro passo importante na elaboração de um procedimento de ajuste de equações-de-estado. Essa escolha deve ser feita com base na disponibilidade de dados experimentais.

Normalmente, uma análise PVT de laboratório fornece valores dos volumes relativos, da fração de volume líquido e do fator de compressibilidade numa expansão a composição constante e também as frações de volume líquido, o volume relativo e o fator de compressibilidade dos gases removidos num processo de liberação a volume constante.

4.1.1 ANTECEDENTES

Inicialmente ajustaram-se os valores dos parâmetros Ω_a e Ω_b da equação-de-estado de Peng-Robinson, referentes ao metano e à fração pesada C^+ , juntamente com o coeficiente de interação entre esses componentes, $\delta_{CH_4-C^+}$, para reproduzir o volume relativo, VR, na região de duas fases, num processo de expansão a massa constante. Verificou-se que o conjunto de valores obtido como resultado para os parâmetros, não era capaz de reproduzir a pressão de saturação da amostra, nem os dados experimentais do fator de compressibilidade da fase vapor, na região de uma fase. Os mesmos parâmetros foram, então, ajustados para reproduzir o fator de compressibilidade da fase vapor, na região de uma fase. Novamente, os resultados encontrados não eram satisfatórios para a determinação da pressão de saturação da mistura, nem dos dados experimentais na região de duas fases. O mesmo aconteceu com o volume relativo.

Muitos trabalhos publicados na literatura [2], [9], [4], consideram a pressão de saturação de uma mistura natural de hidrocarbonetos, uma variável importante a ser ajustada pelas equações-de-estado. Dessa forma, ajustou-se a pressão de saturação da mistura, escolhendo-se como parâmetro de ajuste, o coeficiente de interação entre o metano e a fração pesada C^+ , $\delta_{CH_4-C^+}$, permanecendo-se com os valores originais de Ω_a e Ω_b da equação-de-estado de Peng-Robinson, respectivamente, 0.45724 e 0.07780, conforme

se mostra no Apêndice B. Verificou-se que esse ajuste não era suficiente para reproduzir os dados obtidos das análises a massa e a volume constante. Partiu-se então, para o procedimento alternativo de ajuste que se indica a seguir.

4.1.2 METODOLOGIA DE AJUSTE

O procedimento é dividido em duas etapas. Primeiramente, mantendo-se os valores teóricos dos parâmetros Ω_a e Ω_b da equação-de-estado de Peng-Robinson, respectivamente, 0.45724 e 0.07780, calcula-se o coeficiente de interação metano-fração pesada C^+ , $\delta_{CH_4-C^+}$, que reproduz a pressão de saturação da mistura. Numa segunda etapa, os parâmetros Ω_a e Ω_b são ajustados através de uma técnica de regressão não-linear com mínimos quadrados, usando dados da região de uma fase. Observou-se com esse procedimento, que os valores ajustados do coeficiente de interação $\delta_{CH_4-C^+}$ e de Ω_a e Ω_b , formam um conjunto de parâmetros capazes de reproduzir os valores das análises PVT nos cálculos com as equações-de-estado, conforme se mostra no Capítulo 6 de aplicações do simulador.

4.2 EQUACIONAMENTO PARA AJUSTE DE $\delta_{CH_4-C^+}$

Empregando as equações para o cálculo da pressão de saturação da mistura, conforme é apresentado na seção 3.2 do Capítulo 3, ajusta-se o coeficiente de interação metano-fração pesada C^+ , $\delta_{CH_4-C^+}$, permanecendo-se com os valores originais de Ω_a e Ω_b da equação-de-estado de Peng-Robinson, respectivamente, 0.45724 e 0.07780 (ver Apêndice B).

As incógnitas são o coeficiente de interação $\delta_{CH_4-C^+}$ e as composições das fases vapor ou líquida, dependendo se a pressão a ser reproduzida é a pressão de bolha ou de orvalho. Adotando-se o método de Newton-Raphson para resolver o sistema, tem-se o seguinte esquema iterativo :

$$[J]^\nu [\Delta U]^{\nu+1} = -[F]^\nu; \quad (4.1)$$

onde:

J = Matriz jacobiana, que é calculada usando-se os termos na iteração ν ;

F = Vetor da função de resíduos, calculado com os termos da iteração ν ;

ΔU = Vetor das incógnitas, dado pela diferença $(U^{\nu+1} - U^\nu)$

ν = Índice da iteração.

Por sua vez, a matriz jacobiana é:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{nc}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{nc}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{nc}}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_{nc}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_{nc}}{\partial x_{nc}} \end{bmatrix}$$

Os elementos da matriz jacobiana são as derivadas das funções de resíduos em relação às composições das fase líquida ou vapor e em relação ao coeficiente de interação $\delta_{CH_4-C^+}$.

Para resolver o sistema de equações (4.1), é necessário que se tenha uma estimativa inicial adequada para as variáveis envolvidas. Quanto ao coeficiente de interação binária entre o metano e a fração mais pesada, uma boa estimativa inicial para o método de Newton, obtém-se do trabalho de Katz *et alii* [16], ou seja:

$$\delta_{ij} = 0.1275\rho - 0.0579 ; \quad (4.2)$$

onde ρ é a densidade da fração mais pesada, na temperatura de 15 °C, expressa em g/ml.

4.3 MÉTODO DE REGRESSÃO

O procedimento de ajuste dos parâmetros Ω_a e Ω_b da equação-de-estado de Peng-Robinson, corresponde à técnica de mínimos quadrados não-lineares. Conforme essa técnica, é requerida a minimização da soma das diferenças ao quadrado entre valores experimentais e valores preditos para uma propriedade através da equação-de-estado, ou seja:

$$\text{Min} \left\{ f(\vec{x}) = \sum_{m=1}^{n_m} r_m^2 \right\} ; \quad (4.3)$$

onde \vec{x} representa o vetor de parâmetros de ajuste da equação-de-estado,

$$\vec{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4)^T ; \quad (4.4)$$

sendo :

$$x_1 = \Omega_{aCH_4}$$

$$x_2 = \Omega_{bCH_4}$$

$$x_3 = \Omega_{aC^+}$$

$$x_4 = \Omega_{bC^+}$$

e r_m é definido como:

$$r_m = \frac{e_m(\vec{x}) - e_m^*}{e_m^*}; \quad m = 1, \dots, n_m \quad (4.5)$$

sendo:

$e_m(\vec{x})$ = valores calculados com a equação-de-estado, da propriedade a ajustar-se;

e_m^* = medidas experimentais da propriedade a ajustar-se;

n_m = número de medidas a serem consideradas no ajuste.

Para que a função $f(\vec{x})$ tenha um mínimo é necessário que a seguinte condição seja satisfeita:

$$\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_k} = 0; \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (4.6)$$

As equações (4.6) representam, nesse caso, um sistema de 4 equações não-lineares em $\Omega_{a_{CH_4}}$, $\Omega_{b_{CH_4}}$, $\Omega_{a_{C^+}}$ e $\Omega_{b_{C^+}}$. Esse sistema pode-se resolver de acordo com o método de Newton-Raphson. Assim, definem-se as seguintes funções de resíduos:

$$F_k = \frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_k} = 0; \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (4.7)$$

e o seguinte esquema iterativo de solução:

$$[J]^\nu [\Delta x]^{\nu+1} = -[F]^\nu; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.8)$$

onde:

J = Matriz jacobiana avaliada a partir da solução da iteração (ν);

F = Vetor da função de resíduos calculado a partir da solução da iteração (ν);

Δx = Vetor das incógnitas, dado pela diferença ($x^{\nu+1} - x^\nu$).

Tem-se, então:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \frac{\partial F_1}{\partial x_3} & \frac{\partial F_1}{\partial x_4} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \frac{\partial F_2}{\partial x_3} & \frac{\partial F_2}{\partial x_4} \\ \frac{\partial F_3}{\partial x_1} & \frac{\partial F_3}{\partial x_2} & \frac{\partial F_3}{\partial x_3} & \frac{\partial F_3}{\partial x_4} \\ \frac{\partial F_4}{\partial x_1} & \frac{\partial F_4}{\partial x_2} & \frac{\partial F_4}{\partial x_3} & \frac{\partial F_4}{\partial x_4} \end{bmatrix}^\nu \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta x_3 \\ \Delta x_4 \end{bmatrix}^{\nu+1} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{bmatrix}^\nu$$

Os componentes da matriz jacobiana podem ser representados através da seguinte forma geral:

$$J_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \quad (4.9)$$

E a derivada presente na equação (4.9) é expressa por:

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_k} \right) \quad (4.10)$$

Pode-se expressar a equação acima, da seguinte maneira:

$$\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_k} = \sum_{m=1}^{n_m} 2 \left(\frac{e_m(\vec{x}) - e_m^*}{e_m^{*2}} \right) \frac{\partial e_m(\vec{x})}{\partial x_k} \quad (4.11)$$

Dessa forma a equação (4.10) fica:

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \sum_{m=1}^{n_m} \frac{2}{e_m^{*2}} \left[(e_m(\vec{x}) - e_m^*) \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial e_m(\vec{x})}{\partial x_k} \right) + \left(\frac{\partial e_m(\vec{x})}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial e_m(\vec{x})}{\partial x_k} \right) \right] \quad (4.12)$$

A escolha da equação-de-estado a ser usada depende da disponibilidade de dados e de parâmetros particulares de cada equação. Um dos parâmetros mais importantes e que apresenta grande influência nos cálculos com equações-de-estado cúbicas, é o coeficiente de interação binária, representado por δ_{ij} , que depende dos componentes i e j do binário. Esse coeficiente está relacionado com as forças intermoleculares que agem nas moléculas dos componentes do binário, [16].

Em muitos modelos computacionais que utilizam equações-de-estado, os valores dos coeficientes de interação binária são considerados constantes, embora existam na literatura trabalhos publicados recentemente mostrando que há variação com a temperatura e a pressão. Varotsis *et alii* [38] apresentam correlações para o cálculo de δ_{ij} como sendo dependente da temperatura, da pressão e do fator acêntrico dos componentes do binário. Nesse trabalho, Varotsis *et alii* mostram que a variação com a pressão é pequena e pode ser desprezada, sem afetar os resultados. Com a temperatura, entretanto, a variação é maior e são propostas correlações para corrigir essa variação.

No trabalho desenvolvido, não se considera a variação do coeficiente de interação binária com a temperatura, e os valores usados no simulador foram retirados do DECHEMA [18], sendo valores experimentais recomendados para cada binário da mistura, uma vez que δ_{ij} é igual a δ_{ji} . São consideradas as interações moleculares entre todos os hidrocarbonetos, excluindo apenas a fração mais pesada, e entre os hidrocarbonetos e os compostos inertes citados anteriormente, de forma que o programa dispõe de uma tabela interna onde são armazenados esses valores, dependendo apenas do binário envolvido nos

cálculos. Quanto à fração mais pesada, considera-se apenas a sua interação com o metano, sendo este um parâmetro de ajuste da equação-de-estado, conforme citado anteriormente.

Para resolver o sistema de equações (4.8), é necessária uma estimativa inicial para as variáveis envolvidas na regressão. Os valores iniciais para Ω_a e Ω_b podem ser os valores teóricos fornecidos pela própria equação-de-estado, em sua versão original, ou seja, 0.457240 e 0.07780, respectivamente, no caso da equação de Peng-Robinson [30], conforme se encontra relatado no Apêndice B.

O critério de convergência usado no processo iterativo, foi:

$$|\Delta x_i^{p+1}| \leq 10^{-6} ; \forall i \quad (4.13)$$

Os sistemas de equações que são gerados na aplicação do método de mínimos quadrados, podem ser mal condicionados. Isto faz com que os erros nos dados ou os erros de arredondamento introduzidos durante a solução, sejam grandemente amplificados, afetando os parâmetros de regressão. Dessa forma, é necessário utilizar métodos de solução, que levem em consideração tais peculiaridades, como o método de Greenstadt [3], o qual se baseia na decomposição espectral da matriz Hessiana [36]. Uma descrição desse método, utilizado pelo simulador, encontra-se no Apêndice E.

Quando a propriedade a ser ajustada é o fator de compressibilidade da fase vapor, Z^v , ou a densidade da fase vapor, é possível calcular a matriz Jacobiana analiticamente. O Apêndice C apresenta as expressões para o cálculo analítico do Jacobiano. Para qualquer outra propriedade que se deseje ajustar, as derivadas podem ser determinadas numericamente, e nesse caso, o método das diferenças finitas centradas, especificado no Apêndice C, pode ser aplicado.

5 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA

Um fluido de reservatório é uma mistura multicomponente complexa, cujas propriedades dependem significativamente das interações de seus vários componentes. Com a finalidade de se empregar uma equação-de-estado para predizer as propriedades e o comportamento das fases de fluidos hidrocarbonetos, deve-se caracterizar a fração mais pesada desse fluido. Essa fração, normalmente designada pelo componente C^+ , nada mais é que um pseudo-componente ou o agrupamento de vários outros componentes, que podem se estender desde o C_7 (heptano) até frações de C_{40} . Nesse contexto, a caracterização é definida como a determinação das propriedades críticas e dos parâmetros de interação.

5.1 PROPRIEDADES CRÍTICAS

Com resultados confiáveis, o procedimento usado no simulador para determinação dessas propriedades, envolve o uso de correlações baseadas em uma ou mais propriedades medidas da fração pesada de hidrocarbonetos. Tais propriedades são comumente a densidade específica, o peso molecular, ou ainda o ponto normal de ebulição.

Somente um pseudo-componente é usado para representar a fração mais pesada do fluido, sendo suficiente para predizer o comportamento de fase do fluido.

Para a grande maioria dos hidrocarbonetos, e também para CO_2 , H_2S e N_2 , as propriedades críticas, como a temperatura, a pressão e o fator acêntrico, encontram-se disponíveis na literatura, sendo que nesse simulador são utilizados os dados recomendados por Prausnitz [31]. No caso das frações pesadas dos hidrocarbonetos, é utilizada a correlação proposta por Cavett [8]. Esta correlação converte a densidade e o peso molecular de óleos naturais em temperatura e pressão críticas.

• TEMPERATURA CRÍTICA

Para a temperatura crítica, Cavett sugere a seguinte expressão:

$$T_c = a_0 + a_1 T_b + a_2 T_b^2 + a_3 (API) T_b + a_4 T_b^3 + a_5 (API) T_b^2 + a_6 (API)^2 T_b^2 \quad (5.1)$$

onde:

T_c : Temperatura crítica, R

T_b : Temperatura de ebulição, °F

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

γ : peso específico, g/cm^3

a_n : ($n=0, \dots, 6$), constantes presentes na Tabela 5.1.

• PRESSÃO CRÍTICA

A pressão crítica, segundo Cavett [8], é expressa por:

$$\log P_c = b_0 + b_1 T_b + b_2 T_b^2 + b_3 (API) T_b + b_4 T_b^3 + b_5 (API) T_b^2 + b_6 (API)^2 T_b + b_7 (API)^2 T_b^2 \quad (5.2)$$

onde:

P_c : Pressão crítica, psia

T_b : Temperatura de ebulição, °F

b_n : ($n=0, \dots, 7$), constantes presentes na Tabela 5.1.

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	-----	$0.13949619 \cdot 10^{-9}$

Tabela 5.1: Constantes da Correlação de Cavett

• FATOR ACÊNTRICO

Pela definição do fator acêntrico de Pitzer [34], tem-se a seguinte expressão para a determinação do fator acêntrico dos hidrocarbonetos:

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log (P_c / 14.695)}{(T_c / T_b - 1.0)} \right] - 1.0 \quad (5.3)$$

onde:

P_c : Pressão crítica, psia

T_c, T_b : Temperatura crítica e temperatura de ebulição, K.

Quando os valores da densidade específica ou do ponto normal de ebulição da fração mais pesada não são conhecidos, torna-se necessário estimá-los. No trabalho de Bergman *et alii* [16], foram reportados valores de pontos normais de ebulição, densidades e pesos moleculares para compostos a partir de C_6 até C_{15} , baseado na análise de 26 condensados e de hidrocarbonetos líquidos naturais. A seguir, a correlação foi estendida a um ponto normal de ebulição de $500^\circ C$, usando-se dados adicionais para condensados e óleos crus. A Tabela 5.2 fornece as propriedades médias para esses grupos de compostos, [16]. A partir desses dados, a seguinte correlação foi obtida :

$$T_b = 447.08723 \ln \left(\frac{M}{64.2576} \right) ; \quad (5.4)$$

na qual a temperatura normal de ebulição, T_b , é dada em F. A Fig. 5.1 apresenta uma comparação dos valores tabelados por Bergman *et alii* [16] e os obtidos pela equação (5.4).

Agora, plotando-se a temperatura normal de ebulição contra a densidade, tem-se a Fig. 5.2, e a correlação obtida é:

$$\rho = 0.132467 \ln (T_b) + 0.0116483 ; \quad (5.5)$$

na qual a temperatura normal de ebulição é dada em F e a densidade em g/ml .

Dessa forma, quando não se conhecem os valores da temperatura normal de ebulição e da densidade das frações pesadas, pode-se estimá-los a partir do peso molecular, usando as equações 5.4 e 5.5.

TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO		DENSIDADE	PESO MOLECULAR
(C)	(F)	(g/ml)	
63.90	147.00	0.685	84.00
91.90	197.50	0.722	96.00
116.70	242.00	0.745	107.00
142.20	288.00	0.764	121.00
165.80	330.50	0.778	134.00
187.20	369.00	0.789	147.00
208.30	407.00	0.800	161.00
227.20	441.00	0.811	175.00
246.40	475.50	0.822	190.00
266.00	511.00	0.832	206.00
283.00	542.00	0.839	222.00
300.00	572.00	0.847	237.00
313.00	595.00	0.852	251.00
325.00	617.00	0.857	263.00
338.00	640.50	0.862	275.00
351.00	664.00	0.867	291.00
363.00	686.00	0.872	305.00
375.00	707.00	0.877	318.00
386.00	727.00	0.881	331.00
397.00	747.00	0.885	345.00
408.00	766.00	0.889	359.00
419.00	784.00	0.893	374.00
429.00	802.00	0.896	388.00
438.00	817.00	0.899	402.00
446.00	834.00	0.902	416.00
455.00	850.00	0.906	430.00
463.00	866.00	0.909	444.00
471.00	881.00	0.912	458.00
478.00	895.00	0.914	472.00
486.00	908.00	0.917	486.00
493.00	922.00	0.919	500.00
500.00	934.00	0.922	514.00
508.00	947.00	0.924	528.00
515.00	959.00	0.926	542.00
522.00	972.00	0.928	556.00
528.00	982.00	0.930	570.00
534.00	993.00	0.931	584.00
540.00	1004.00	0.933	598.00
547.00	1017.00	0.935	612.00
553.00	1027.00	0.937	626.00

Tabela 5.2: Propriedades médias dos grupos de frações pesadas.

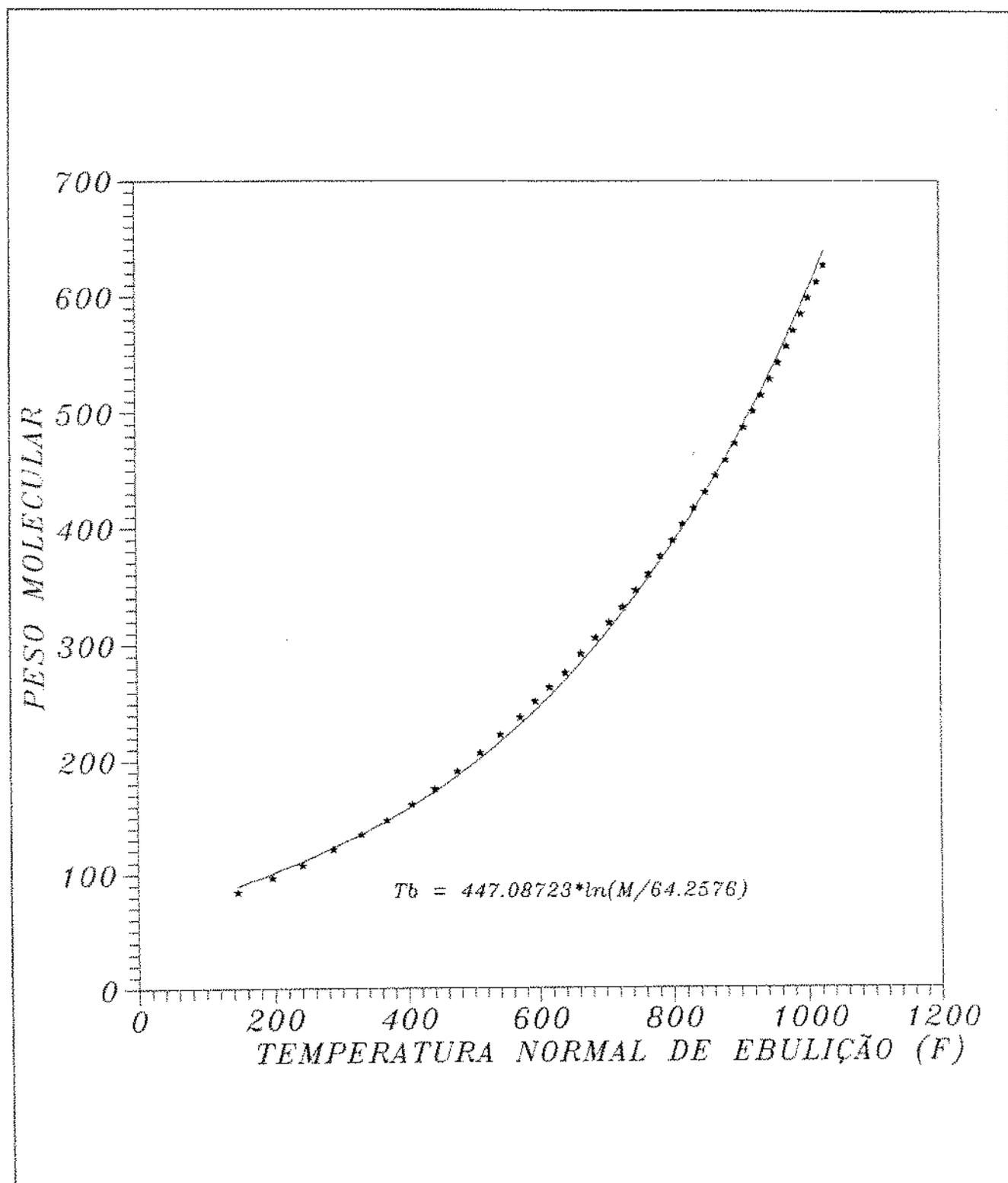


Figura 5.1: Temperatura Normal de Ebulição em função do Peso Molecular para frações pesadas de hidrocarbonetos.

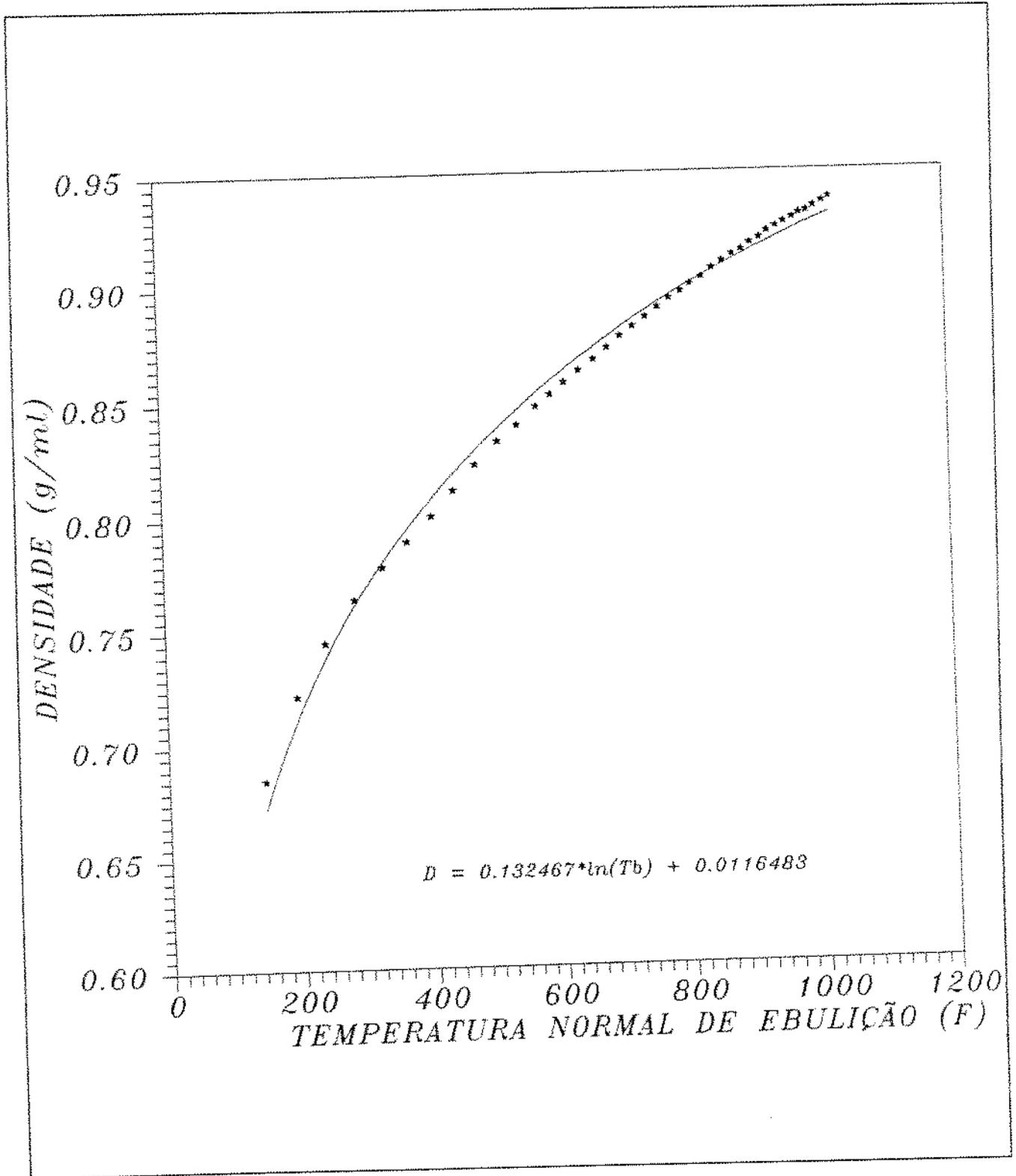


Figura 5.2: Densidade em função da Temperatura Normal de Ebulição para frações pesadas de hidrocarbonetos.

6 APLICAÇÕES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os fundamentos teóricos desenvolvidos nos capítulos anteriores, são empregados na elaboração de um programa computacional, que se denomina simulador PVT. O simulador PVT realiza o ajuste de parâmetros da equação-de-estado de Peng-Robinson para uma determinada amostra e simula o comportamento de fases dessa amostra. Esse simulador se encontra disponível no Departamento de Petróleo da Unicamp.

No ajuste de parâmetros da equação-de-estado, é necessário o conhecimento de valores experimentais de propriedades PVT das amostras, que são fornecidos como dados de entrada do simulador. As propriedades críticas da fração pesada C^+ , são calculadas pelo programa, utilizando-se correlações [8].

O simulador desenvolvido foi aplicado nas seguintes amostras de fluidos :

• AMOSTRA 1

Essa amostra refere-se ao fluido do poço 3-RNS-84 da Petrobrás [23]. De acordo com o estudo das propriedades desse fluido realizada em laboratório, recombinau-se gás e líquido do separador, e o fluido re combinado apresentou a composição global que se encontra na Tabela 6.1. A composição global apresentada nessa tabela, refere-se a temperatura de 411.90 K e pressão inicial de 41458.00 KPa. A pressão de saturação medida nessa temperatura foi de 32980.00 KPa. A fração mais pesada desse fluido é representada pelo componente C_{12}^+ .

• AMOSTRA 2

A amostra 2 refere-se aos dados de um gás natural rico, denominado Condensado A, encontrados na literatura [6]. A Tabela 6.2 lista a composição global do fluido na temperatura de 435.78 K e a pressão inicial do reservatório é de 63793.41 KPa. Segundo a análise do comportamento PVT realizado para esse fluido, encontrou-se uma pressão de saturação de 20850.90 KPa. A fração mais pesada desse fluido está representada pelo componente C_7^+ .

• AMOSTRA 3

Os dados representados na Tabela 6.3, referem-se a composição global do fluido analisado pela Flopetrol [12] e designado como Amostra 3. Segundo essa análise, o reservatório estava, inicialmente, na pressão de 36288.84 KPa e temperatura de 378.56 K. Encontrou-se, na temperatura indicada, uma pressão de saturação de 32290.98 KPa. A fração mais pesada desse fluido está representada pelo componente C_{12}^+ .

• AMOSTRA 4

Na Tabela 6.4, apresenta-se a composição global do fluido da Amostra 4, ou fluido do poço: 7-PE-1D-RNS da Petrobrás [24], na temperatura de 423.00 K e pressão inicial de 34565.62 KPa. A pressão de saturação, na temperatura indicada, foi de 32911.33 KPa. A fração mais pesada do fluido é representada pelo componente C_{12}^+ .

TEMPERATURA (K)	411.90
PRESSÃO (KPa)	41458.00
COMPONENTE	Mol (%)
C_1	0.6671
N_2	0.0090
CO_2	0.0033
C_2	0.1151
C_3	0.0646
C_4	0.0393
C_5	0.0184
C_6	0.0142
C_7	0.0169
C_8	0.0122
C_9	0.0082
C_{10}	0.0062
C_{11}	0.0041
C_{12}^+	0.0214

Tabela 6.1: Composição global do fluido da Amostra 1.

TEMPERATURA (K)	435.78
PRESSÃO (KPa)	63793.41
COMPONENTE	Mol (%)
C_1	0.4574
N_2	0.0567
CO_2	0.0226
C_2	0.1147
C_3	0.0759
C_4	0.0638
C_5	0.0431
C_6	0.0592
C_7^+	0.1066

Tabela 6.2: Composição global do fluido da Amostra 2.

TEMPERATURA (K)	378.56
PRESSÃO (KPa)	36288.84
COMPONENTE	Mol (%)
C_1	0.8198
N_2	0.0303
CO_2	0.0212
H_2S	0.0065
C_2	0.0525
C_3	0.0216
C_4	0.0126
C_5	0.0068
C_6	0.0048
C_7	0.0057
C_8	0.0057
C_9	0.0037
C_{10}	0.0027
C_{11}	0.0018
C_{12}^+	0.0043

Tabela 6.3: Composição global do fluido da Amostra 3.

TEMPERATURA (K)	423.00
PRESSÃO (KPa)	34565.62
COMPONENTE	Mol (%)
C_1	0.5835
N_2	0.0131
CO_2	0.0015
C_2	0.1235
C_3	0.0788
C_4	0.0428
C_5	0.0208
C_6	0.0161
C_7	0.0186
C_8	0.0203
C_9	0.0133
C_{10}	0.0104
C_{11}	0.0068
C_{12}^+	0.0505

Tabela 6.4: Composição global do fluido da Amostra 4.

Para o ajuste dos parâmetros da equação-de-estado, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 4, os dados experimentais utilizados pelo simulador foram a composição da amostra, numa determinada condição de pressão e temperatura, o peso molecular e a massa específica da fração pesada C^+ , a pressão de saturação e os valores do fator de compressibilidade do gás na região de uma fase.

As composições das Amostras estão nas Tabelas 6.1 a 6.4, enquanto os pesos moleculares e as massas específicas das frações pesadas encontram-se na Tabela 6.5. A pressão de saturação e as condições de pressão e temperatura estão contidas na descrição geral das amostras feita anteriormente.

PROPRIEDADE	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4
MASSA ESPECÍFICA [g/ml]	0.8580	0.8044	0.8347	0.8530
PESO MOLECULAR	244.0	148.0	202.0	259.0

Tabela 6.5: Características da fração mais pesada dos fluidos das Amostras testadas.

As propriedades críticas da fração pesada C^+ , calculadas pelo simulador para cada uma das amostras, apresentam-se na Tabela 6.6. Os dados experimentais do fator de compressibilidade das amostras estão nas Tabelas 6.8 a 6.11.

PROPRIEDADE	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4
T CRÍTICA (K)	769.71	650.35	725.13	779.98
P CRÍTICA (KPa)	1604.21	2503.42	1883.86	1467.58
COEF. INT. COM C_1	0.051495	0.044661	0.048527	0.050857

Tabela 6.6: Propriedades críticas das frações mais pesadas das Amostras.

Na primeira etapa do procedimento de ajuste, obteve-se o coeficiente de interação entre o metano e a fração pesada C^+ , $\delta_{C_1-C^+}$, ajustado na pressão de saturação de cada Amostra. Na segunda etapa, ajustaram-se os parâmetros Ω_a e Ω_b do metano e da fração pesada C^+ , para reproduzir o fator de compressibilidade. A Tabela 6.7 mostra os resultados dos parâmetros da equação-de-estado de Peng-Robinson ajustados pelo simulador, para cada uma das amostras.

PARÂMETRO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4
$\Omega_a C_1$	0.537215	0.981779	0.554436	0.457044
$\Omega_b C_1$	0.095265	0.128378	0.094274	0.080880
$\Omega_a C^+$	0.457240	0.427240	0.457240	0.457240
$\Omega_b C^+$	0.077800	0.077800	0.077800	0.077800
$\delta_{C_1-C^+}$	0.126827	0.219415	0.209483	0.104349

Tabela 6.7: Valores dos parâmetros da equação-de-estado de Peng-Robinson ajustados pelo simulador.

As Tabelas 6.8 a 6.11 apresentam uma comparação entre os valores experimentais do fator de compressibilidade $Z(\text{EXPER.})$, os valores encontrados pelo procedimento de ajuste da equação-de-estado $Z(\text{AJUST.})$ e os valores previstos pela equação-de-estado com os parâmetros teóricos, $Z(\text{CALC.})$, para cada amostra analisada, nas pressões especificadas. Para uma melhor visualização, os resultados das tabelas anteriores foram plotados nos gráficos das Figuras 6.1 a 6.4.

PRESSÃO (KPa)	Z (EXPER.)	Z (CALC.)	Z (AJUST.)
41458.479	1.1570	1.0911	1.1573
38012.050	1.0940	1.0387	1.1005
34565.620	1.0400	0.9869	1.0441
33187.048	1.0190	0.9665	1.0217
32980.263	1.0170	0.9634	1.0184

Tabela 6.8: Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 1.

PRESSÃO (KPa)	Z (EXPER.)	Z (CALC.)	Z (AJUST.)
63793.410	1.6695	1.5122	1.6653
55142.870	1.4851	1.3592	1.4920
48250.010	1.3407	1.2361	1.3524
41357.150	1.1956	1.1121	1.2114
34464.300	1.0497	0.9875	1.0691
27571.440	0.9058	0.8636	0.9262
20850.900	0.7810	0.7482	0.7892

Tabela 6.9: Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 2.

PRESSÃO (KPa)	Z (EXPER.)	Z (AJUST.)
44904.9090	1.14600	1.14730
43629.7300	1.12900	1.13160
41940.9790	1.10800	1.11080
39838.6570	1.08200	1.08520
37639.8350	1.05600	1.05890
36288.8350	1.04000	1.04300
34634.5490	1.02100	1.02380
33386.9410	1.00700	1.00960
32649.4050	0.99900	1.00130

Tabela 6.10: Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 3.

PRESSÃO (KPa)	Z (EXPER.)	Z (AJUST.)
35875.263	1.086	1.08437
34565.620	1.062	1.06082
33187.048	1.037	1.03630
32911.334	1.032	1.0320

Tabela 6.11: Comparação entre os valores ajustados e experimentais do fator de compressibilidade para o fluido da Amostra 4.

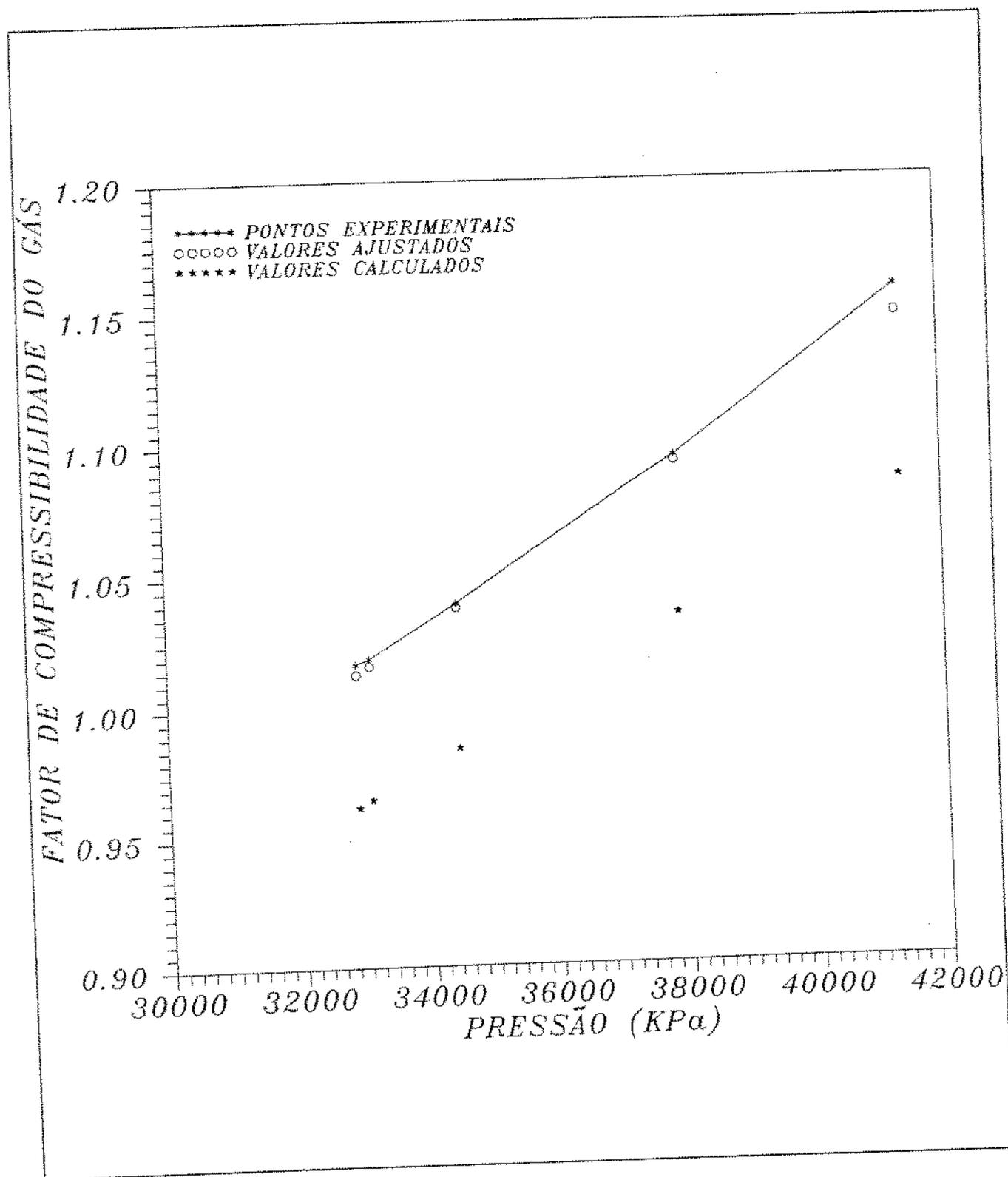


Figura 6.1: Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 1.

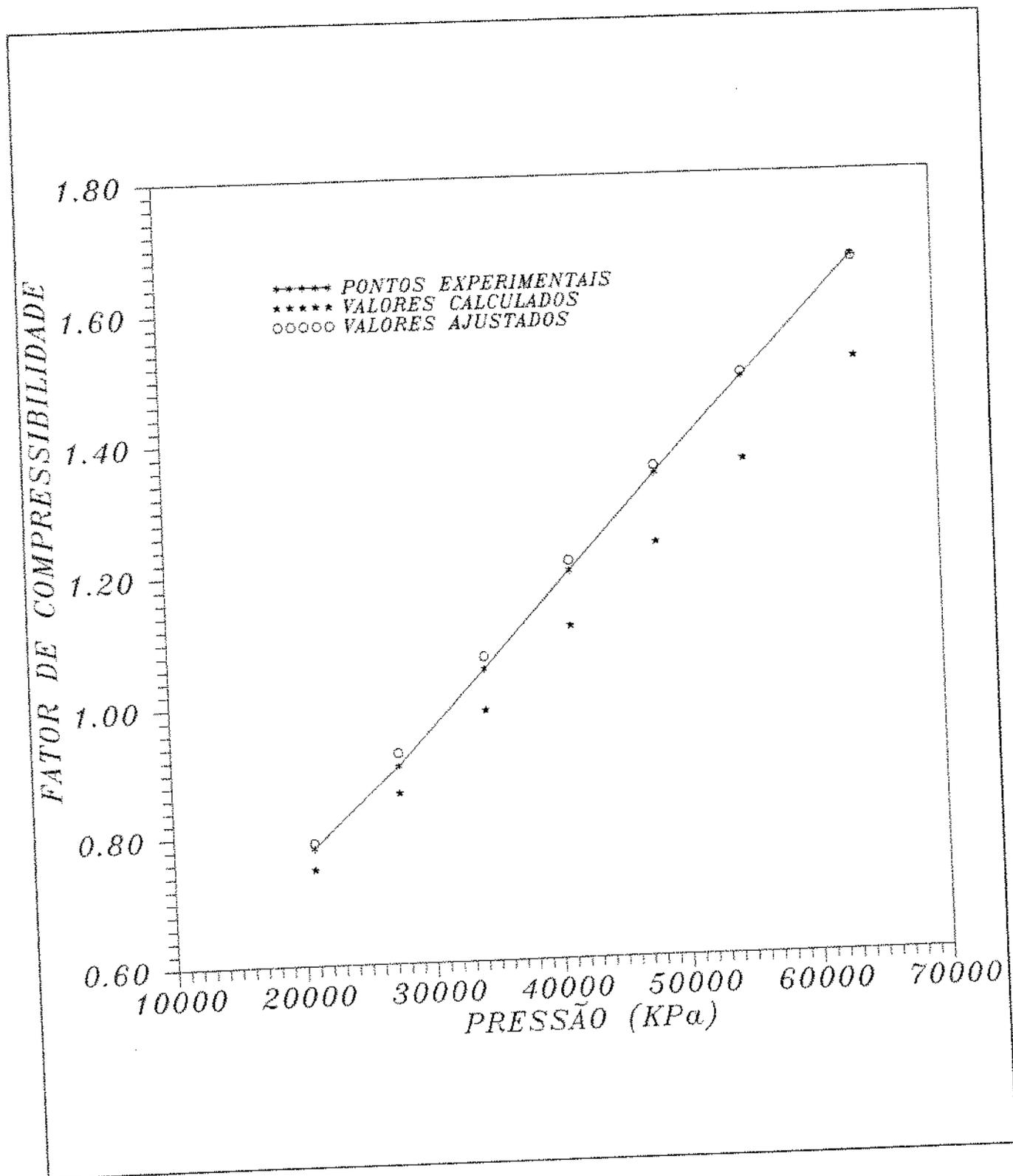


Figura 6.2: Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 2.

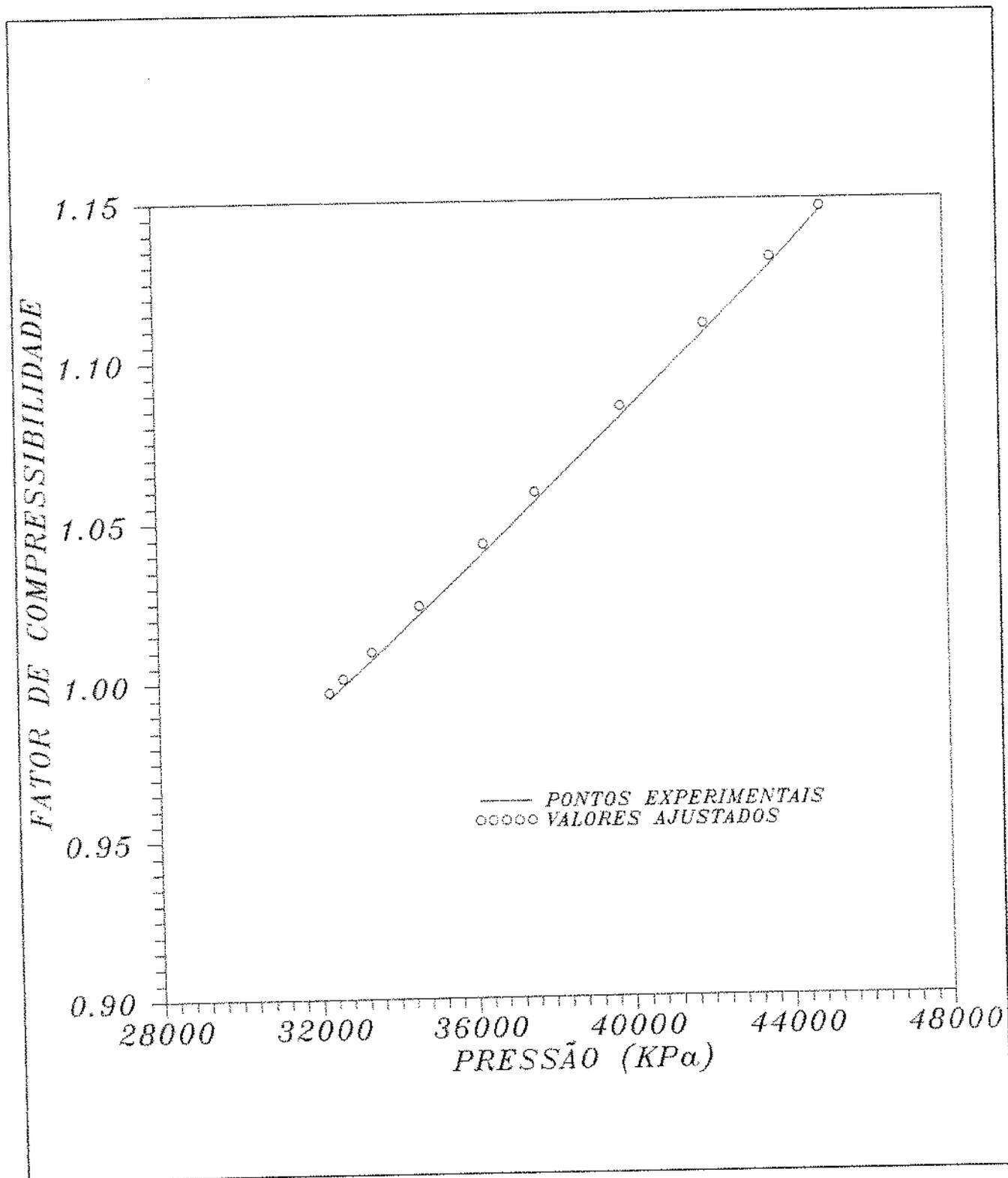


Figura 6.3: Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 3.

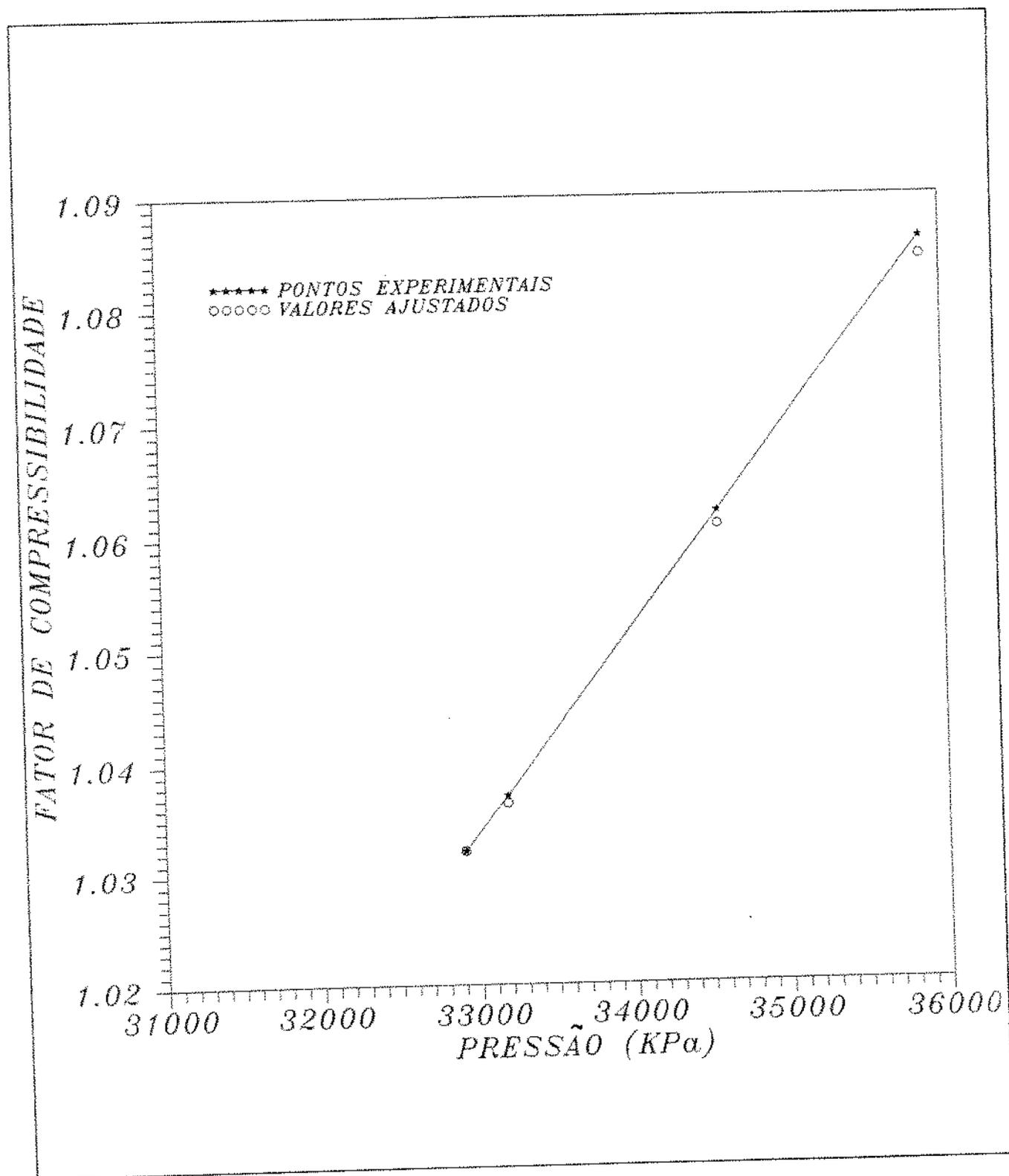


Figura 6.4: Fator de compressibilidade em função da pressão para o fluido da Amostra 4.

Verificam-se que os parâmetros Ω_a e Ω_b da fração pesada C^+ das amostras analisadas, não sofreram alterações do seu valor inicial, com exceção do Ω_a para a Amostra 2, que ficou um pouco modificado. Dessa forma, os parâmetros Ω_a e Ω_b da fração pesada parecem não exercerem grande influência no método de regressão não-linear, ao passo que os parâmetros do metano têm um peso significativo para o ajuste.

Na obtenção dos resultados da Tabela 6.7, referentes ao coeficiente de interação $\delta_{C_1-C^+}$, foram determinadas as composições das fases líquida e vapor dos fluidos, na pressão de saturação de cada amostra. Com isso, têm-se as constantes de equilíbrio na pressão de saturação. Além das composições, determinou-se também o valor do fator de compressibilidade na pressão de saturação. As Tabelas 6.12 a 6.15, mostram os resultados encontrados com o ajuste do coeficiente de interação para reproduzir a pressão de saturação de cada amostra.

PRESSÃO DE ORVALHO (DEW-POINT)

P (KPa)

32980.2630

COMPOSIÇÃO NO PONTO DE ORVALHO

COMPONENTE	X(I)	Y(I)
C1	0.542918	0.667100
N2	0.007104	0.009000
CO2	0.003286	0.003300
C2	0.115683	0.115100
C3	0.071770	0.064600
C4	0.048099	0.039300
C5	0.024563	0.018400
C6	0.020923	0.014200
C7	0.026801	0.016900
C8	0.021095	0.012200
C9	0.015244	0.008200
C10	0.012336	0.006200
C11	0.008315	0.004100
C12+	0.081863	0.021400

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

LÍQUIDO

VAPOR

1.113480

1.018373

Tabela 6.12: Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 1.

PRESSÃO DE ORVALHO (DEW-POINT)

P (KPa)

20850.900

COMPOSIÇÃO NO PONTO DE ORVALHO

COMPONENTE	X(I)	Y(I)
C1	0.385834	0.457400
N2	0.047257	0.056700
CO2	0.021426	0.022600
C2	0.110468	0.114700
C3	0.077325	0.075900
C4	0.068705	0.063800
C5	0.048824	0.043100
C6	0.070603	0.059200
C7+	0.169559	0.106600

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

LÍQUIDO	VAPOR
0.767627	0.789172

Tabela 6.13: Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 2.

PRESSÃO DE SATURAÇÃO

P (KPa)

32290.977

COMPOSIÇÃO NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO

COMPONENTE	X(I)	Y(I)
C1	0.391796	0.819800
N2	0.015072	0.030300
CO2	0.022974	0.021200
H2S	0.009472	0.006500
C2	0.056134	0.052500
C3	0.031708	0.021600
C4	0.023978	0.012600
C5	0.017126	0.006800
C6	0.017076	0.004800
C7	0.025939	0.005700
C8	0.033344	0.005700
C9	0.028409	0.003700
C10	0.026317	0.002700
C11	0.018121	0.001800
C12+	0.282534	0.004300

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

LÍQUIDO	VAPOR
1.426909	0.997321

Tabela 6.14: Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 3.

PRESSÃO DE ORVALHO (DEW-POINT)

P (KPa)

32911.330

COMPOSIÇÃO NO PONTO DE ORVALHO

COMPONENTE	X(I)	Y(I)
C1	0.583500	0.583500
N2	0.013100	0.013100
CO2	0.001500	0.001500
C2	0.123500	0.123500
C3	0.078800	0.078800
C4	0.042800	0.042800
C5	0.020800	0.020800
C6	0.016100	0.016100
C7	0.018600	0.018600
C8	0.020300	0.020300
C9	0.013300	0.013300
C10	0.010400	0.010400
C11	0.006800	0.006800
C12+	0.050500	0.050500

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

LÍQUIDO

VAPOR

1.01751

1.01752

Tabela 6.15: Resultados encontrados na pressão de saturação do fluido da Amostra 4.

A equação-de-estado de Peng-Robinson, com os parâmetros ajustados, foi aplicada na previsão do comportamento de fases dos fluidos das Amostras de 1 a 4. Nas Tabelas 6.16 a 6.19, são apresentados os resultados encontrados para o volume relativo de processos conduzidos a massa constante, em tabelas nas quais VR(EXPER.) representa o volume relativo obtido experimentalmente. O volume relativo previsto encontra-se dividido em duas colunas, onde a primeira é o resultado obtido utilizando-se a equação-de-estado com os parâmetros teóricos, VR(CALC.), e a segunda coluna é o resultado previsto quando se utiliza a equação-de-estado com os parâmetros ajustados, VR(AJUST.). As Figuras 6.5 a 6.8 mostram esses resultados em forma gráfica.

O volume relativo representa o volume total das fases líquida e vapor, que estão presentes na célula PVT numa determinada pressão, dividido pelo volume presente na célula PVT na pressão de saturação da amostra. Isto significa que necessita-se de dados da região de duas fases. Nota-se que houve uma boa concordância entre os valores obtidos com a equação-de-estado ajustada e os dados experimentais, com diferenças percentuais máximas inferiores a 5.0 %. Isso demonstra a boa qualidade do ajuste, uma vez que a ordem de grandeza dos erros entre os valores previstos pela equação-de-estado ajustada e os valores experimentais, encontra-se numa faixa aceitável para fins práticos de engenharia.

PRESSÃO (KPa)	VR(EXPER.)	VR(CALC.)	VR(AJUST.)
41458.480000	0.904700	0.815351	0.904023
38012.050000	0.934000	0.846569	0.937597
34565.620000	0.975200	0.884550	0.978239
33187.050000	0.995800	0.902250	0.997016
30981.330000	1.037000	0.935380	1.036447
30567.760000	1.043000	0.941749	1.044742
30292.050000	1.048700	0.946079	1.050429
30016.330000	1.055000	0.950322	1.056245
28982.400000	1.079400	0.968025	1.079274
27879.550000	1.106600	0.993997	1.106167
26638.830000	1.143900	1.027796	1.139714
24570.980000	1.215000	1.093732	1.204977
22640.970000	1.287000	1.168637	1.279267
20848.830000	1.395000	1.253276	1.363509
13749.190000	2.056400	1.856190	1.971679

Tabela 6.16: Volume Relativo do fluido da Amostra 1, na análise a massa constante.

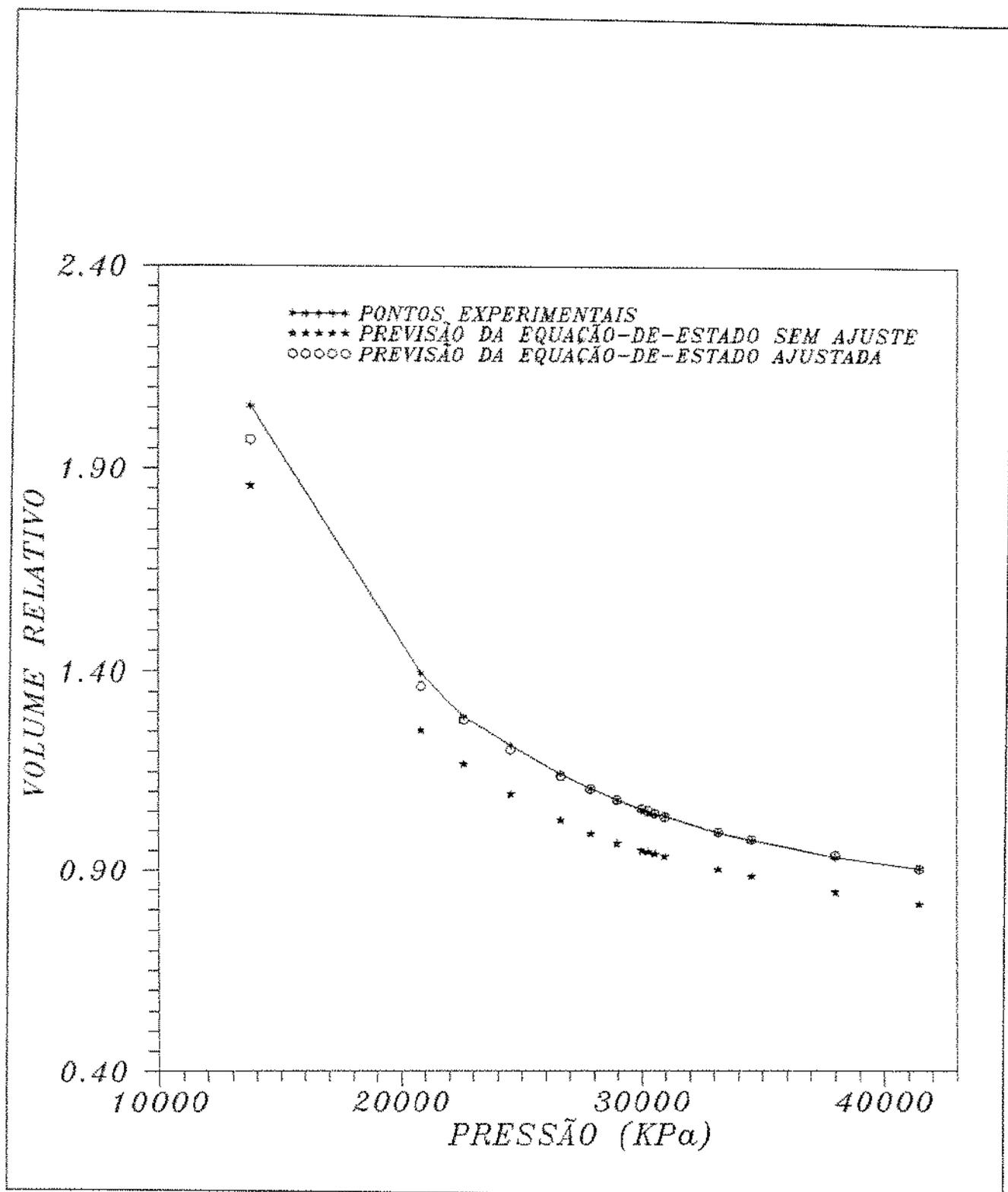


Figura 6.5: Volume Relativo em função da pressão do fluido da Amostra 1, na análise a massa constante.

PRESSÃO (KPa)	VR(EXPER.)	VR(CALC.)	VR(AJUST.)
63793.4100	0.699000	0.668400	0.689700
55142.8700	0.719000	0.695000	0.714900
48250.0100	0.741900	0.722425	0.740600
41357.1500	0.771800	0.758280	0.773900
34464.3000	0.813200	0.807987	0.819600
27571.4400	0.877100	0.883260	0.887600
20781.9700	1.002800	1.077829	1.003301
20713.0400	1.006000	1.082397	1.006512
20644.1100	1.009300	1.086871	1.009768
20471.7900	1.015700	1.098028	1.017521
20333.9300	1.022100	1.106948	1.023727
19989.2900	1.035000	1.129358	1.039393
19300.0000	1.067200	1.175370	1.072126
15198.7500	1.323500	1.526268	1.344455
12648.4000	1.583400	1.863656	1.628845
10270.3600	1.970300	2.338301	2.046908

Tabela 6.17: Volume Relativo do fluido da Amostra 2, na análise a massa constante.

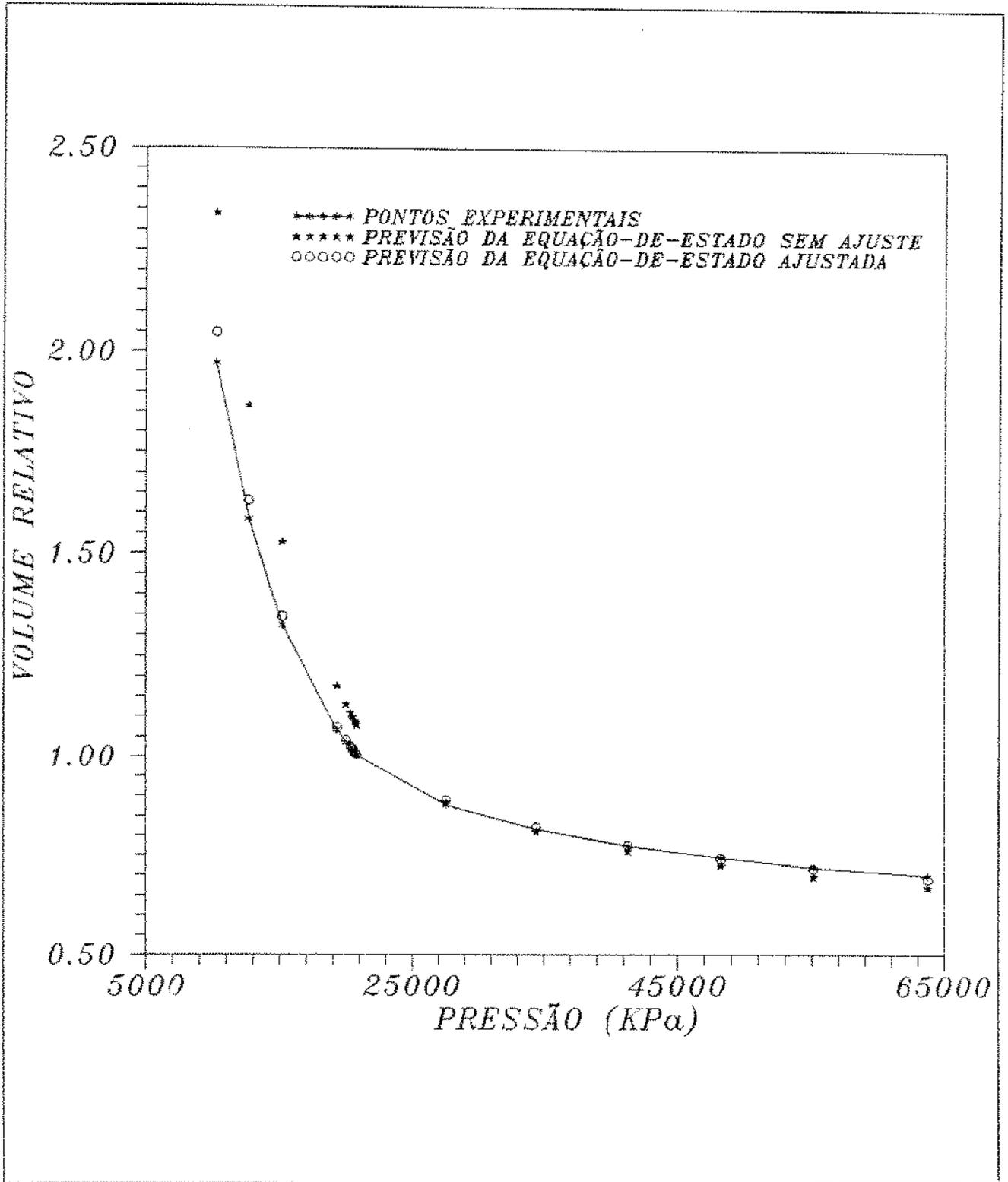


Figura 6.6: Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 2, na análise a massa constante.

PRESSÃO (KPa)	VR (EXPER.)	VR (AJUST.)
44904.909	0.82590	0.82725
43629.730	0.83960	0.83978
41940.979	0.85720	0.85754
39838.657	0.88100	0.88198
37639.835	0.91010	0.91088
36288.835	0.93000	0.93061
34634.549	0.95660	0.95711
33386.941	0.97870	0.97910
32649.405	0.99280	0.99299
32139.334	1.00590	1.01355
31753.334	1.01250	1.01922
31132.976	1.02630	1.02878
30636.690	1.03850	1.03714
28775.619	1.08700	1.07828
26997.261	1.13930	1.14142
23916.153	1.26000	1.22614
22627.188	1.32160	1.29418
20917.759	1.41860	1.37729
18849.902	1.55840	1.49978
16265.079	1.79750	1.74000

Tabela 6.18: Volume Relativo do fluido da Amostra 3, na análise a massa constante.

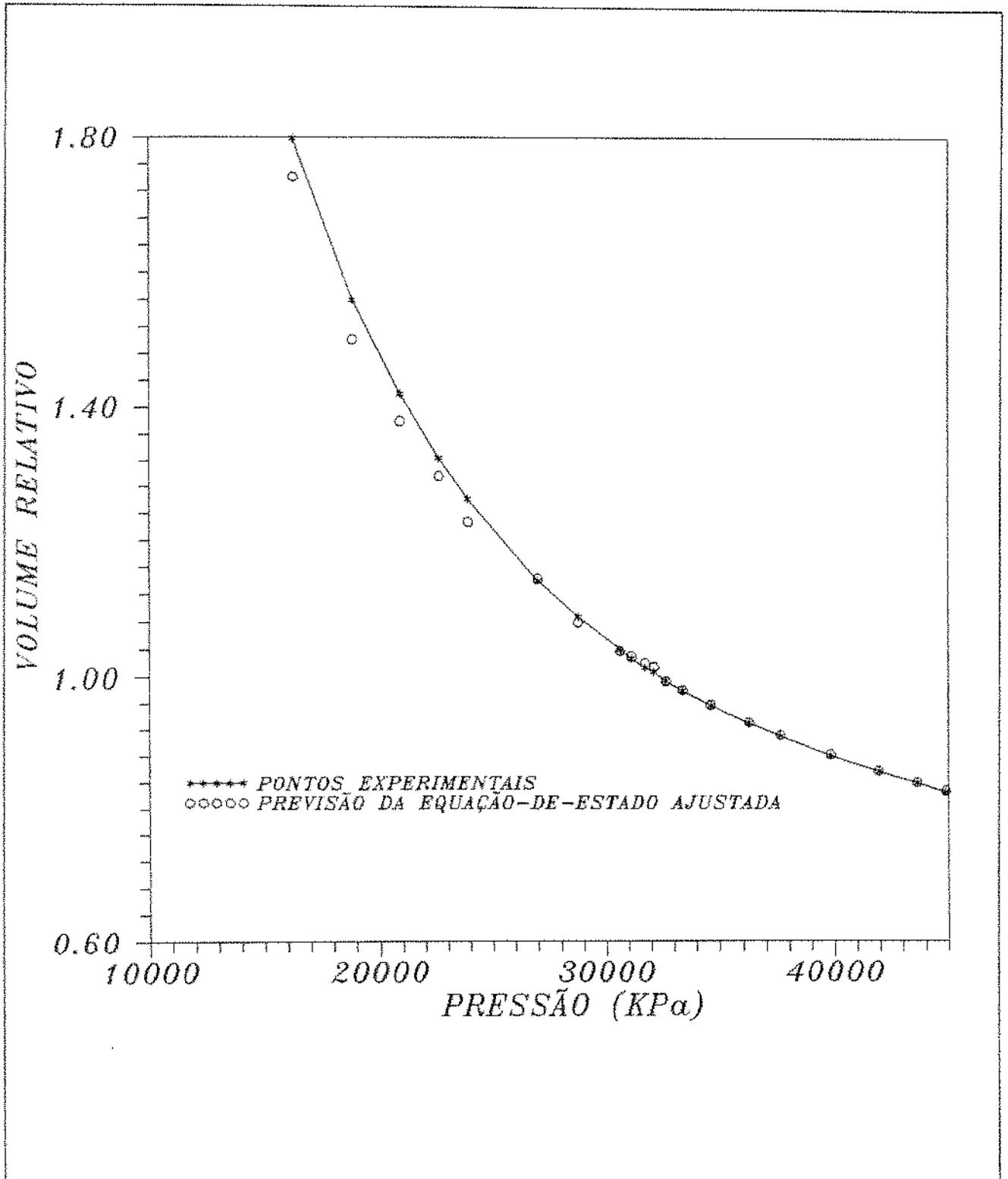


Figura 6.7: Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 3, na análise a massa constante.

PRESSÃO (KPa)	VR(EXPER.)	VR(AJUST.)
34565.620	0.9800	0.9769
33187.048	0.9967	0.9942
32911.334	1.0000	1.0000
32497.762	1.0050	1.0046
32153.119	1.0093	1.0090
31808.476	1.0140	1.0137
31463.834	1.0180	1.0164
31119.191	1.0223	1.0220
30774.548	1.0264	1.0256
30429.905	1.0322	1.0319
29740.619	1.0422	1.0418
29189.190	1.0515	1.0510
28568.833	1.0657	1.0649
27052.404	1.0939	1.0929
24915.617	1.1510	1.1482
22847.760	1.2228	1.2194
20435.259	1.3384	1.3301
17678.116	1.5125	1.5076
15265.615	1.7308	1.7288
12922.043	2.0227	2.0201
10854.185	2.3881	2.2843
9199.899	2.8273	2.6172
8028.113	3.2669	3.0129

Tabela 6.19: Volume Relativo do fluido da Amostra 4, na análise a massa constante.

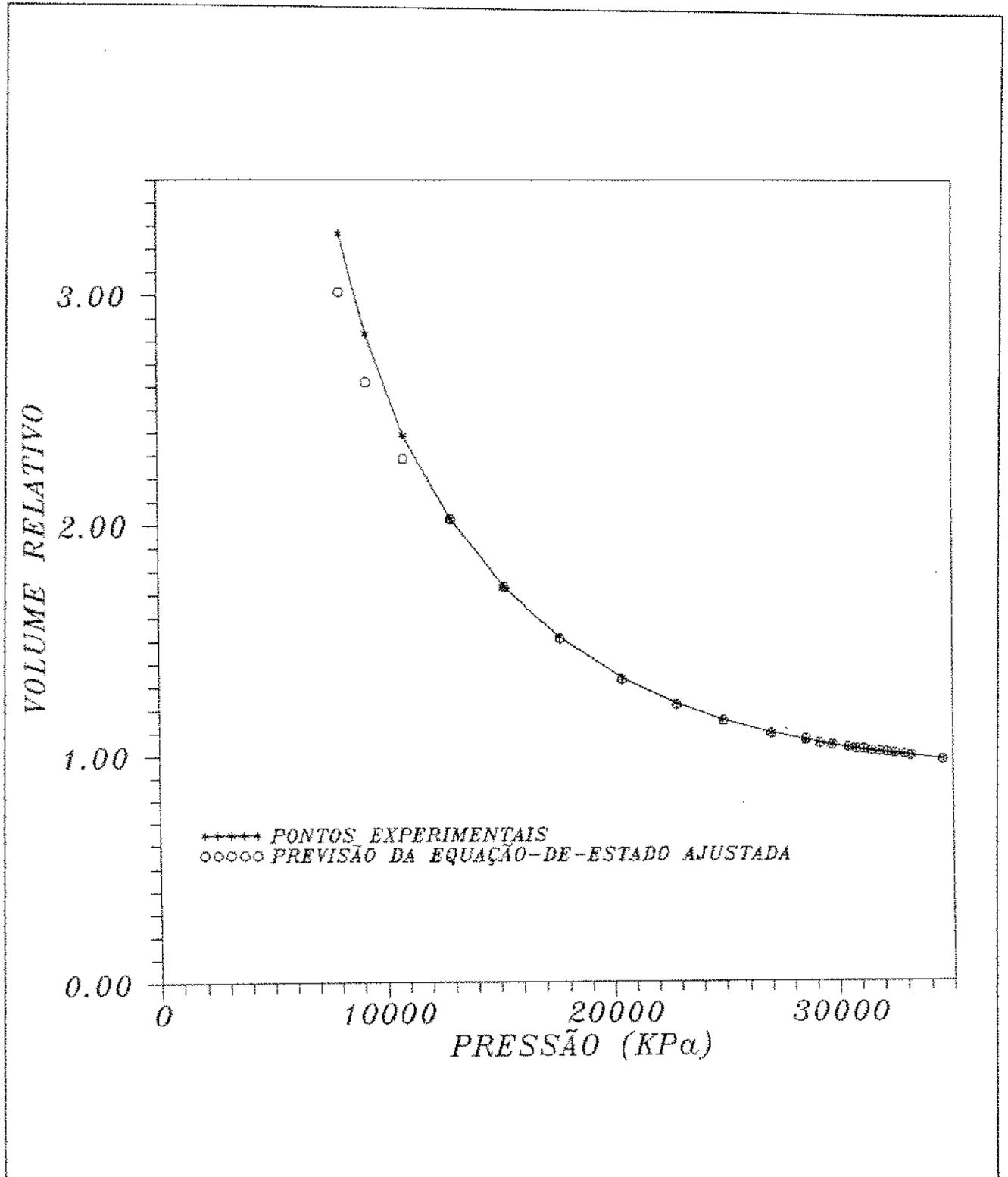


Figura 6.8: Volume Relativo em função da pressão para o fluido da Amostra 4, na análise a massa constante.

As Tabelas 6.20 e 6.21, reportam os valores do fator de compressibilidade dos gases removidos em cada estágio de um processo de liberação a volume constante, para as Amostras 1 e 4. Também nessas Tabelas, $Z(\text{EXPER.})$ é o valor experimental, enquanto $Z(\text{PREVISTO})$ é o valor obtido utilizando-se a equação-de-estado de Peng-Robinson com os parâmetros ajustados. Os dados dessas Tabelas são apresentados nos gráficos das Figuras 6.9 e 6.10, e pode-se observar que houve um pequeno desvio em relação aos valores experimentais, com diferenças percentuais da ordem de 2.50 %, comprovando novamente que a metodologia de ajuste dos parâmetros da equação-de-estado, desenvolvida neste trabalho, tem uma aplicação prática de grande importância para as previsões do comportamento PVT de fluidos.

PRESSÃO (KPa)	Z(EXPER.)	Z(PREVISTO)
32980.263	1.0170	1.0184
27672.761	0.9560	0.9400
24915.617	0.9260	0.9100
22158.474	0.9030	0.8850
19401.330	0.8870	0.8690
16644.187	0.8800	0.8590
13887.043	0.8800	0.8580
11129.899	0.8850	0.8650
8372.756	0.8930	0.8810
5960.255	0.9100	0.9020
4237.040	0.9240	0.9210
2169.183	0.9530	0.9500

Tabela 6.20: Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 1.

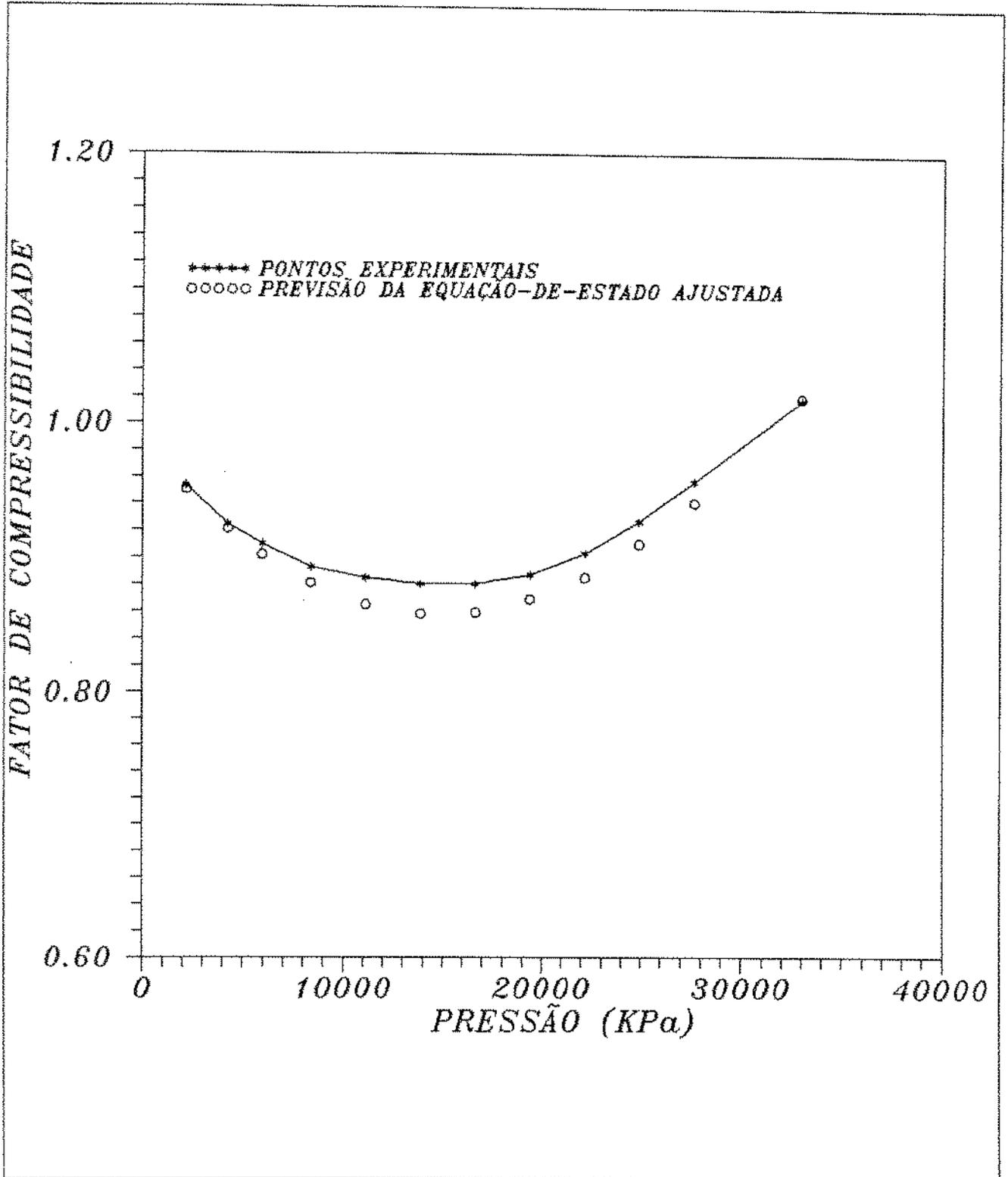


Figura 6.9: Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 1.

PRESSÃO (KPa)	Z(EXPER.)	Z(PREVISTO)
32911.334	1.0320	1.0320
27672.761	0.9120	0.9035
24226.332	0.8910	0.8800
20779.902	0.8790	0.8651
17333.473	0.8750	0.8634
13887.043	0.8810	0.8692
10440.614	0.8950	0.8832
6994.184	0.9170	0.9105
3547.755	0.9480	0.9441

Tabela 6.21: Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 4.

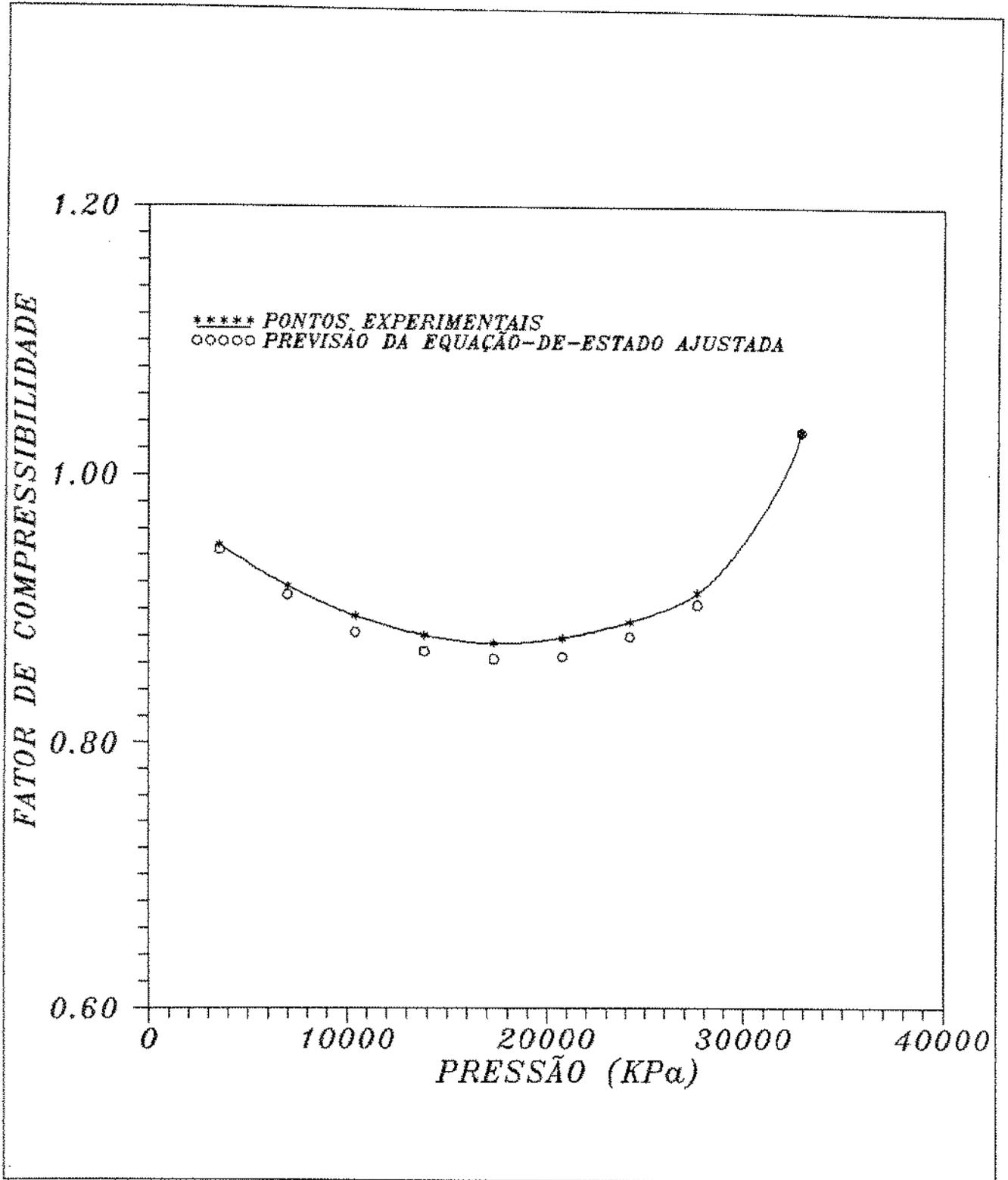


Figura 6.10: Fator de Compressibilidade dos gases removidos numa expansão a volume constante, para o fluido da Amostra 4.

A Tabela 6.22 mostra os resultados de um cálculo "flash" para a Amostra 2, na temperatura de 435.78 K. Como não se têm valores experimentais para comparar, os dados dessa tabela servem apenas como uma ilustração para esse tipo de cálculo, onde obtêm-se os valores das constantes de equilíbrio dos componentes da mistura para cada pressão de interesse. Realizando um cálculo "flash" para diversas pressões, pode-se plotar o gráfico da variação das constantes de equilíbrio com a pressão, numa determinada temperatura. Um exemplo foi feito com o fluido da Amostra 2, onde os cálculos "flash" eram usados para a simulação dos processos de liberação a volume constante. A Tabela 6.23 apresenta os valores das constantes de equilíbrio do metano e da fração mais pesada que obtêm-se em cada estágio de pressão na análise a volume constante. Esses dados foram plotados no gráfico da Figura 6.11.

PRESSÃO (KPa) = 20713.040

COMPOSIÇÃO NO EQUILÍBRIO

	X(I)	Y(I)	K(I)
C1	0.381354	0.462496	1.212773
N2	0.046629	0.057375	1.230449
CO2	0.021343	0.022684	1.062868
C2	0.110200	0.115002	1.043573
C3	0.077442	0.075797	0.978753
C4	0.069062	0.063447	0.918702
C5	0.049232	0.042689	0.867101
C6	0.071406	0.058382	0.817601
C7+	0.173332	0.102128	0.589206

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

LÍQUIDO	VAPOR
0.76362	0.78907

LÍQUIDO L = 0.06281
 VAPOR V = 0.93719

Tabela 6.22: Resultados do cálculo "flash" para o fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.

PRESSÃO (KPa)	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	
	METANO	FRAÇÃO C7+
20781.970	1.199303	0.608121
20713.040	1.212773	0.589206
20644.110	1.225920	0.571367
20471.790	1.256512	0.533404
20333.930	1.279742	0.506952
19989.290	1.334398	0.451824
19300.000	1.435383	0.370970
15198.750	2.035505	0.156946
12648.400	2.529217	0.101036
10270.360	3.190806	0.069454

Tabela 6.23: Valores da constante de equilíbrio do metano e da fração pesada do fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.

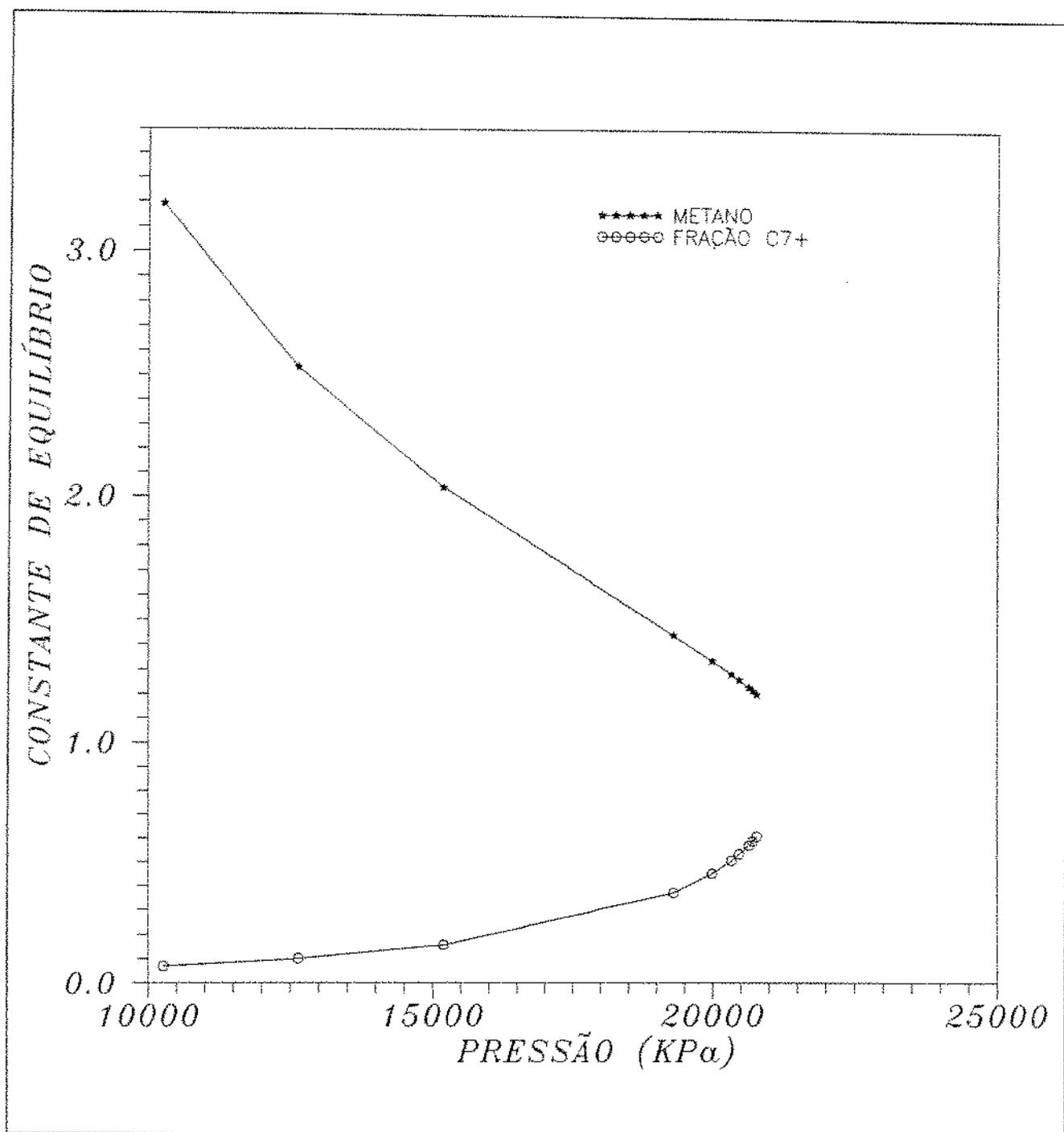


Figura 6.11: Valores da constante de equilíbrio do metano e da fração pesada do fluido da Amostra 2, na temperatura de 435.78 K.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões são obtidas deste trabalho:

1. Desenvolveu-se um simulador PVT baseado na equação-de-estado de Peng-Robinson e em cálculos de equilíbrio termodinâmico de fases. O simulador permite: a) ajustar a equação-de-estado a misturas naturais de hidrocarbonetos, b) simular processos a massa constante, cálculo "flash", e a volume constante e c) a determinação das pressões de bolha e orvalho de uma mistura e o cálculo de propriedades físicas a diversas condições de pressão e temperatura.
2. Foi desenvolvido um procedimento de ajuste da equação-de-estado a misturas naturais. O ajuste é feito através da técnica de mínimos quadrados não-lineares. Verificou-se uma boa concordância entre dados PVT obtidos experimentalmente e através do uso da equação-de-estado ajustada.
3. Encontrou-se que o coeficiente de interação binária é o parâmetro chave para o ajuste da pressão de saturação, bolha ou orvalho.
4. Verificou-se as limitações da equação-de-estado nos cálculos volumétricos da fase líquida.
5. A obtenção das derivadas numéricas facilita a implementação de qualquer equação-de-estado no simulador e a escolha de uma delas dependerá da disponibilidade de dados e parâmetros necessários ao seu uso, bem como da capacidade da equação de representar o comportamento de uma determinada mistura.

7.2 RECOMENDAÇÕES

As recomendações para aperfeiçoamento deste trabalho, são:

1. Implementar outras equações-de-estado cúbicas no simulador.
2. Explorar como parâmetros de ajuste de equações-de-estado, as propriedades críticas da fração mais pesada, P_c , T_c e ω , ao invés dos parâmetros Ω_a e Ω_b do metano e da fração mais pesada.
3. Pesquisar a possibilidade de se ajustarem todos os coeficientes de interação binária, através do uso de correlações sugeridas na literatura [1], do tipo

$$\delta_{ij} = 1 - \left[\frac{2V_{ci}^{1/6}V_{cj}^{1/6}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})} \right]^{\theta}$$

4. Pesquisar a dependência dos coeficientes de interação binária na temperatura [38].
5. Implementar técnicas de pseudoização [6] dos componentes de uma mistura natural de hidrocarbonetos. A pseudoização é comumente requerida em estudos de simulação composicional, para diminuir o tempo computacional, através da redução do número de componentes originais mediante pseudocomponentes.
6. Recomenda-se também, em trabalhos futuros, a investigação do método de translação de volume, visando ajustar dados na fase líquida.

Referências

- [1] AGARWAL, R. K.; LI, Y. and NGHIEM, L., A regression technique with dynamic parameter selection for phase-behavior matching, *SPE*, United States, 115-120, Feb. 1990.
- [2] ALANI, G. H. and KENNEDY, H. T., Volume of liquid hydrocarbons at high temperatures and pressures, *Trans., AIME*, United States, 219:288-292, 1960.
- [3] BARUA, J. and HORNE, R. N., Improved estimation algorithms for automated type-curve analysis of well test data, *SPE 14255*, artigo apresentado no 60th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Las Vegas, NV, Sept. 22-25, 1985.
- [4] COATS, K. H. and SMART, G. T., Application of regression-based EOS PVT program to laboratory data, *SPE*, United States, 5:277-299, 1986.
- [5] COATS, K. H., An equation of state compositional model, *SPE Journal*, United States, 363-376, Oct. 1980.
- [6] COATS, K. H., Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance, *JPT*, United States, 1870-1886, Oct. 1985.
- [7] D'ÁVILA, S. D., Equilíbrio de fases - Notas de aula - Departamento de Engenharia Química - UNICAMP, 1989.
- [8] EDMISTER, W. C. and LEE, B. I., Applied hydrocarbon thermodynamics, 2nd ed., Vol.1, cap. 1 e 7 Houston, Gulf Publishing Company, 1984.
- [9] FIROOZABADI, A. *et alii*, EOS predictions of compressibility and phase behavior in systems containing water, hydrocarbons and CO_2 , *SPE*, United States, 673-684, May 1988.
- [10] FIROOZABADI, A., Reservoir-fluid phase behavior and volumetric prediction with equations of state, *JPT*, United States, 397-406, Apr. 1988.
- [11] FIROOZABADI, A., *et alii*, Surface tension of reservoir crude-oil/gas systems recognizing the asphalt in the heavy fractions, *SPE*, United States, 265-272, Feb. 1988.
- [12] FLOPETROL LABORATORY, PVT Study report - Report nº:82/L/000, Apr. 1982.
- [13] FUSSELL, D. D. and YANOSIK, J. L., An iterative sequence for phase-equilibria calculations incorporating the Redlich-Kwong equation of state, *SPEJ*, United States, 173-182, Jun. 1978.

- [14] GREGORY, D. P. *et alii*, Thermodynamic properties of a lean natural gas at cryogenic conditions, Technical Report n^o 11, Project BR-4-8 for American Gas Association, INC., Jun. 1971.
- [15] JHAVERI, B. S. and YOUNGREN, G. K., Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions, *SPEE*, United States, 1033-1040, Aug. 1988.
- [16] KATZ, D. L. and FIROOZABADI, A., Predicting phase behavior of condensate and crude-oil systems using methane interaction coefficients, *JPT*, United States, 1649-1655, Nov. 1978.
- [17] KAZEMI, H. and VESTAL, C. R., An efficient multicomponent numerical simulation, *SPEJ*, United States, 355-368, Oct. 1978.
- [18] KNAPP, H. *et alii*, Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, *DECHEMA Chemistry Data Series*, Germany, 6, 1982.
- [19] LEE, A. L. *et alii*, The viscosity of natural gases, SPE 1340, artigo apresentado no SPE Gas Technology Symposium, Shreveport, La., Nov. 11-12, 1965.
- [20] LOHRENZ, J.; BRAY, B. C. and CLARK, C. R., Calculating viscosities of reservoir fluids from Their compositions, *Trans. AIME*, United States, 231:1171-1176, 1964.
- [21] LOHRENZ, J. and BRAY, B.G., The calculation of bubble points of reservoir fluids from their compositions, *SPE-792*, United States, 1964.
- [22] MONTEIRO BRANCO, W. A. *et alii*, Estudo das propriedades do fluido do poço: 1-RJS-345 CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV outubro 1986.
- [23] MONTEIRO BRANCO, W. A. *et alii*, Estudo das propriedades do fluido do poço: 3-RNS-84 CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV maio 1986.
- [24] MONTEIRO BRANCO, W. A. *et alii*, Estudo das propriedades do fluido do poço: 7-PE-1D-RNS CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV outubro 1988.
- [25] MOTOMURA, T., Equilíbrio em misturas gás natural-água - tese de mestrado, UNICAMP, março 1989.
- [26] NGHIEM, L. X. and LI, Y., Approximate flash calculations for equation of state compositional models, *SPEE*, United States, 107-114, Feb. 1990.
- [27] NGHIEM, L. X., AZIZ, K., LI, Y. K., A robust iterative method for flash calculations using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson equation of state, *SPEJ*, United States, 521-530, Jun. 1983.

- [28] NUTAKKI, R. *et alii*, Development of general purpose simulators - part 1 : vapor-liquid equilibrium calculations using three equations of state and accelerated successive substitution, Stanford University, Jul. 1985.
- [29] PÉNELOUX, A., RAUZY, E. and FRÉZE, R., A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilibria*, Netherlands, **8**:7-23, 1982.
- [30] PENG, D. Y. and ROBINSON, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, United States, **15**:59-64, 1976.
- [31] PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N. and AZEVEDO, E. G., *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 2nd. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1986.
- [32] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M. and POLING, B. E., The properties of gases and liquids, 4nd. ed. McGraw-Hill Book Company, 1987.
- [33] SHANK, G. D. and VESTAL, C. R., Pratical techniques in two-pseudocomponent black oil simulation, SPE 15156, United States, 87-100, May 1986 - artigo apresentado no Rocky Mountain Regional Meeting of the SPE, Billings, MT, May 19-21, 1986.
- [34] SOAVE, G., Equilibrium constants from a modified Redlich- Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, **27**:1197-1203, 1972.
- [35] SPENCER, C. F. and DANNER, R. P., Predictions of bubble-point density of mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, United States, **18**:(2), 1973.
- [36] STRANG, G., Linear algebra and its applications, *Academic Press*, 1976.
- [37] THODOS, G., Critical constants of saturated aliphatic hydrocarbons, *A.I.Ch.E. Journal*, United States, 168-173, June 1955.
- [38] VAROTSIS, N. *et alii*, The phase behavior of systems comprising north sea reservoir fluids and injection gases, SPE/DOE 12647, 177-192, 1984.
- [39] WEINAUG, C. F. and KATZ, D. L., Surface tension of methane-propane mixtures, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1943, 239-246.
- [40] WHITSON, C. H., Effect of C_7^+ properties on equation of state predictions, *SPEJ*, United States, 685-696, Dec. 1984.
- [41] WILSON, G. M., Vapor-liquid equilibria - correlations by means of a modified Redlich-Kwong equation of state, *Adv. Cryo. Eng.*, **9**, 168-175, 1964.
- [42] WONG, T. W., *et alii*, A comparison of two approaches to compositional and black oil simulation, SPE 15999, United States, 39-53- Feb. 1987 - artigo apresentado no "Ninth SPE Symposium on Reservoir Simulation" - San Antonio, Texas, 1-4, Feb.1987.

- [43] WU, R. S. and FISH, R. M., C_7^+ characterization for fluid properties predictions, *The Journal of Canadian Petroleum Technology, Canada*, **28**:(4), 112-117, Jul.-Aug. 1989.

8 APÊNDICES

A CORRELAÇÕES

A.1 DENSIDADE

Para a fase gasosa, a densidade da mistura é calculada, utilizando-se a própria equação-de-estado, uma vez que:

$$Pv = nZRT \quad (\text{A.1})$$

e a densidade, por definição, é dada por:

$$\rho = \frac{n}{v} \quad (\text{A.2})$$

ou:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{A.3})$$

Na equação (A.2), ρ é expressa em $Kgmol/m^3$ ou $lbmol/ft^3$, sendo denominada densidade molar. Em (A.3), ρ é expressa em Kg/m^3 ou lbm/ft^3 , sendo denominada densidade mássica.

De (A.1) tem-se que:

$$n = \frac{Pv}{ZRT} \quad (\text{A.4})$$

Substituindo-se (A.4) em (A.2), tem-se a expressão da densidade molar:

$$\rho = \frac{P}{ZRT} \quad (\text{A.5})$$

Mas $n = m/M$ e, então, a densidade mássica é:

$$\rho = \frac{PM}{ZRT} \quad (\text{A.6})$$

No caso da densidade de líquidos, é utilizada a correlação proposta por Alani-Kennedy [2] em 1960. As equações são similares à equação-de-estado de van der Waals, mas as constantes a e b são consideradas funções da temperatura. Uma correlação geral e usual das propriedades volumétricas de líquidos deve ser aplicável a uma grande variedade

de substâncias, incluindo aquelas para as quais não existem dados experimentais. Além disso, ela deve ser preditiva e também simples. Simplicidade, tempo de computação curto e propriedades de convergência, são requisitos importantes na escolha de uma correlação para uso numa simulação. A correlação de Alani-Kennedy [2] é da forma:

$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT}{P} \right) + \frac{av}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (\text{A.7})$$

onde as regras de misturas são expressas por:

$$a = \sum_{i=1}^{nc} a_i x_i \quad (\text{A.8})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} b_i x_i \quad (\text{A.9})$$

$$a_i = ck_i \exp \left(\frac{cn_i}{T} \right) \quad (\text{A.10})$$

$$b_i = cm_i T + C_i \quad (\text{A.11})$$

os valores ck , cn , cm e C são parâmetros para cada componente da mistura que dependem da temperatura [2].

Para as frações pesadas de hidrocarbonetos são válidas as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \ln a_{C+} &= 3.84060 \cdot 10^{-3} M - 9.56383 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} + 2.61808 \frac{10^2}{T} \\ &+ 7.31045 \cdot 10^{-6} M^2 + 10.753517 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} b_{C+} &= 3.49927 \cdot 10^{-2} M - 7.27254 d + 2.23240 \cdot 10^{-4} T \\ &- 1.63226 \cdot 10^{-2} \frac{M}{d} + 6.22566 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

onde:

M : Peso molecular da fração pesada de hidrocarbonetos

d : Densidade da fração pesada de hidrocarbonetos, g/cm^3

A.2 VISCOSIDADE

Procedimentos para calcular as viscosidades de gases e de líquidos de reservatórios, a partir de suas composições, foram amplamente desenvolvidos na literatura e tais procedimentos levam ao cálculo da viscosidade do gás ou do líquido na temperatura e na pressão desejada.

Para a viscosidade do gás, é utilizada a correlação desenvolvida por Lee-Gonzalez [19] em 1966, enquanto a viscosidade do líquido pode ser encontrada através da correlação proposta por Lohrenz [20] em 1964.

A.2.1 VISCOSIDADE DO GÁS

Para o gás, a correlação proposta por Lee-Gonzalez [19] é:

$$\mu_g = \kappa \exp[\beta\gamma^\eta] \quad (\text{A.14})$$

onde:

$$\kappa = \frac{(7.77 + 0.0063M)T^{1.5}}{(122.4 + 12.9M + T)} \quad (\text{A.15})$$

$$\beta = 2.57 + \frac{1914.5}{T} + 0.0095M \quad (\text{A.16})$$

$$\eta = 1.11 + 0.04\beta \quad (\text{A.17})$$

e as unidades são:

T : Temperatura absoluta, R

μ : Viscosidade, micropoise

γ : Peso específico, g/cm^3

M : Peso molecular da mistura

Por sua vez, o peso molecular da mistura é definido por:

$$M = \sum_{i=1}^{nc} y_i M_i \quad (\text{A.18})$$

A.2.2 VISCOSIDADE DO LÍQUIDO

A correlação sugerida por Lohrenz [20] apresenta as seguintes equações:

- Viscosidade do componente puro a baixa pressão:

$$\mu_i^* = \frac{34 \times 10^{-5} (T_{ri})^{0.94}}{\epsilon_i}, \quad (T_{ri} \leq 1.5) \quad (\text{A.19})$$

$$\mu_i^* = \frac{17.78 \times 10^{-5} (4.58 T_{ri} - 1.67)^{5/8}}{\epsilon_i}, \quad (T_{ri} \geq 1.5) \quad (\text{A.20})$$

onde:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (\text{A.21})$$

$$\epsilon_i = \frac{(T_{ci})^{1/6}}{(M_i)^{1/2} (P_{ci})^{2/3}} \quad (\text{A.22})$$

e as unidades coerentes para uso são:

T : Temperatura absoluta, K

P : Pressão absoluta, atm

- Viscosidade da mistura a baixa pressão:

$$\mu^* = \frac{\sum_{i=1}^{nc} (x_i \mu_i^* \sqrt{M_i})}{\sum_{i=1}^{nc} (x_i \sqrt{M_i})} \quad (\text{A.23})$$

- Viscosidade da mistura na pressão de interesse:

$$\begin{aligned} [(\mu - \mu^*) \epsilon + 10^{-4}]^{1/4} &= 0.1023 + 0.023364 \rho_r + 0.058533 \rho_r^2 \\ &- 0.40758 \rho_r^3 + 0.0093324 \rho_r^4 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

onde:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c'} \quad (\text{A.25})$$

$$\rho_c' = \frac{1}{v_c'} \quad (\text{A.26})$$

$$v'_c = \sum_{i=1}^{nc} (x_i v_{ci}) \quad (\text{A.27})$$

$$\epsilon = \frac{[\sum_{i=1}^{nc} (x_i T_{ci})]^{1/6}}{[\sum_{i=1}^{nc} (x_i M_i)]^{1/2} [\sum_{i=1}^{nc} (x_i P_{ci})]^{2/3}} \quad (\text{A.28})$$

B PRINCIPAIS EQUAÇÕES-DE-ESTADO

B.1 INTRODUÇÃO

Uma boa equação-de-estado é talvez o melhor método para manusear uma grande quantidade de dados PVT. Mais importante, ela fornece um meio versátil e eficiente de se expressar várias funções termodinâmicas em termos de dados PVT. A importância e a necessidade de uma equação-de-estado precisa é refletida pelo aparecimento de numerosas equações na literatura. Apesar da abundância dessas equações na literatura, nenhuma tem comprovado ser completamente satisfatória para todas as áreas de interesse em aplicações de engenharia.

A primeira equação-de-estado capaz de expressar a continuidade das propriedades do estado gasoso para o estado líquido, foi a equação de van der Waals, surgida em 1873. Sem grande precisão, essa equação requer uma atenção especial devido à sua enorme contribuição ao princípio dos estados correspondentes e ao desenvolvimento posterior das equações-de-estado.

Um grande número de pesquisadores tem proposto modificações na equação original de van der Waals, tentando implementar a precisão da equação-de-estado.

De um modo geral, tais modificações podem ser representadas numa única equação-de-estado [7], sob a forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \epsilon)} \quad (\text{B.1})$$

Os termos dessa equação têm os seguintes valores para as várias equações existentes na literatura, de acordo com a tabela abaixo:

EQUAÇÃO	Θ	η	δ	ϵ
van der Waals (1878)	a	b	0	0
Clausius (1880)	a/T	b	$2c$	c^2
Berthelot (1899)	a/T	b	0	0
Redlich - Kwong (1949)	$a/T^{0,5}$	b	b	0
Wilson (1964)	$\Theta_w(T)$	b	b	0
Lee - Erbar - Edmister (1976)	$\Theta_{Lee}(T)$	$\eta(T)$	b	0
Peng - Robinson (1976)	$\Theta_{PR}(T)$	b	$2b$	$-b^2$

Tabela B.1: Parâmetros das Equações-de-Estado.

B.2 A EQUAÇÃO DE REDLICH-KWONG

A primeira modificação importante da equação-de-estado de van der Waals, foi a realizada por Redlich, O. e Kwong, J. N. S. [8] em 1949, que alteraram o termo de correção da pressão a/v^2 como sendo:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{0.5}} \quad (\text{B.2})$$

Wilson [41], talvez tenha sido o primeiro investigador a usar o fator acêntrico, proposto por Pitzer [34], na modificação da equação de Redlich-Kwong. Wilson [41] modificou a equação de Redlich-Kwong fazendo o parâmetro a ser função da temperatura reduzida e do fator acêntrico, com a finalidade de implementar a predição de entalpia, de pressão de vapor e do equilíbrio das fases.

Em 1951, Meissner e Seferian [8] propuseram o uso do fator de compressibilidade crítico como sendo o terceiro parâmetro. Meissner e Seferian [8] correlacionaram o fator de compressibilidade com a temperatura reduzida e a pressão reduzida, usando $Z_c = 0.27$ como referência. A utilidade de Z_c como um terceiro parâmetro foi novamente demonstrada por Lydersen [8].

O fator acêntrico de Pitzer ganhou uma grande aceitação nas áreas acadêmicas e industriais, devido à sua simples extensão do princípio dos estados correspondentes e forneceu uma boa precisão para fluidos normais, incluindo os hidrocarbonetos. O fator acêntrico foi definido como:

$$\omega = - \left(\log P_r^S + 1 \right)_{T_r=0.7} ; \quad (\text{B.3})$$

onde P_r^S é a pressão de vapor na temperatura reduzida de 0.7.

Em geral, uma equação-de-estado é desenvolvida primeiro para substâncias puras, e então estendida para misturas, através do uso de regras de misturas.

O conflito entre a precisão e a simplicidade é um grande dilema no desenvolvimento de uma equação-de-estado. Devido ao grande uso de computadores, a simplicidade é ainda desejada para aplicações da equação a problemas industriais complexos. Entretanto, nenhuma equação-de-estado simples tem comprovado ser suficientemente precisa para representação das propriedades PVT de fluidos reais.

Muitas das equações simples que surgiram a partir da equação de van der Waals são cúbicas, que é a forma simples de representação das relações PVT das fases líquida e vapor. Mas as equações simples não são suficientemente precisas para as muitas representações PVT, e uma forma mais complexa da equação é requerida para descrever precisamente as propriedades PVT de um fluido real. Entretanto, as equações-de-estado simples têm aplicações valiosas nas predições do equilíbrio das fases, como foi demonstrado

por Soave [34] e por Peng-Robinson [30], em suas modificações da equação de Redlich-Kwong [7].

A equação de Redlich-Kwong [34] é comumente considerada a melhor equação a dois parâmetros proposta até agora. Entretanto, enquanto ela pode ser usada para calcular, com um bom grau de precisão, propriedades volumétricas e térmicas de componentes puros, sua aplicação para cálculos de equilíbrio líquido-vapor em sistemas multicomponentes, normalmente fornece péssimos resultados.

Esse fato não pode ser atribuído somente à imperfeição das regras de mistura, apesar de muitos autores já terem tentado modificar a equação pela introdução de constantes empíricas de interação binária, que medem a influência das forças intermoleculares que atuam sobre um par de compostos, ou binário.

B.3 A EQUAÇÃO DE SOAVE-REDLICH-KWONG

Em 1972, Giorgio Soave [34] modificou o termo relacionado à repulsão intermolecular da relação PVT de Redlich-Kwong [34], proposta em 1949, através da introdução de um parâmetro a que é função da temperatura reduzida e do fator acêntrico da molécula, respectivamente representados por ω e T_r . Dessa forma a equação modificada tem a forma:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T_r, \omega)}{v(v+b)} \quad (\text{B.4})$$

O volume molar que aparece na equação acima é dado por:

$$v = \frac{ZRT}{P} \quad (\text{B.5})$$

Substituindo-se a equação (B.5) na equação (B.4) e fazendo-se:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} ; \quad (\text{B.6})$$

$$B = \frac{bP}{RT} ; \quad (\text{B.7})$$

a equação (B.4) fica com a seguinte forma:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (\text{B.8})$$

A última expressão é a forma cúbica da equação de Soave-Redlich-Kwong. Aplicando as relações da termodinâmica no ponto crítico, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (\text{B.10})$$

Agora, derivando-se a equação (B.4), de acordo com essas relações, obtêm-se as seguintes expressões para os parâmetros a e b :

$$a = a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{B.11})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.12})$$

Definindo-se as variáveis Ω_a e Ω_b , as equações (B.11) e (B.12) podem ser escritas na forma:

$$a = a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{B.13})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.14})$$

onde $\Omega_a = 0.42747$ e $\Omega_b = 0.08664$.

Em temperaturas diferentes da crítica, tem-se:

$$a(T) = a_c \alpha(T); \quad (\text{B.15})$$

onde $\alpha(T)$ é um fator adimensional, o qual se torna unitário em $T = T_c$.

De acordo com a definição de fugacidade, tem-se a seguinte relação termodinâmica geral [31]:

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (\text{B.16})$$

Substituindo-se as expressões (B.5) e (B.4) na equação (B.16) e integrando, resulta:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (\text{B.17})$$

O fator de compressibilidade a ser usado nessa equação é previamente obtido pela resolução da equação (B.8), sendo que uma ou três raízes reais podem ser obtidas.

Para uma substância pura numa dada temperatura e para um dado valor de $\alpha(T)$, existe um valor de P , que satisfaz a condição de equilíbrio:

$$f^l = f^v \quad (\text{B.18})$$

Essa pressão pode ser encontrada pelo método de tentativa e erro; para cada valor da pressão deve-se resolver duas vezes a equação (B.8), uma vez para a fase líquida e uma vez para a fase vapor, e introduzindo as duas raízes na equação (B.17); a pressão correta é aquela na qual os dois valores de f/P calculados são iguais.

Em contra-partida, impondo um valor experimental da pressão de saturação, a equação (B.18) é satisfeita para um determinado valor de $\alpha(T)$, que depende de $\alpha(T)$.

É possível obter, a partir de dados experimentais de pressão de vapor, uma série de valores de $\alpha(T)$ para cada substância.

Soave [34] fez isso para uma série de hidrocarbonetos, assumindo como pressões de vapor experimentais, a pressão obtida da equação de Antoine, e em seguida, plotou os valores de $\alpha(T)$ obtidos contra a temperatura reduzida, obtendo-se curvas separadas, convergindo para o mesmo ponto. Plotando os valores de $\alpha(T)^{0.5}$ contra $T_r^{0.5}$, Soave [34] obteve linhas retas. Como todas as linhas retas passam pelo mesmo ponto ($T_r = \alpha = 1$), tem-se que:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (\text{B.19})$$

Soave [34] observou que a inclinação m podia ser relacionada diretamente com o fator acêntrico ω dos compostos utilizados. De fato, cada valor de ω define um valor da pressão de vapor reduzida na temperatura reduzida de 0.7; ou seja:

$$P_{r(T_r=0.7)}^{SAT} = 10^{-1-\omega} \quad (\text{B.20})$$

A partir do par ($T_r = 0.7; P_r = 10^{-1-\omega}$), é obtido um valor de $\alpha(0.7)$, que depende somente do valor assumido de ω . Soave [34] forçou todas as retas definidas pela equação (B.17) a passarem pelo ponto ($T_r = 0.7; \alpha = \alpha(0.7)$), obtendo como resultado:

$$m = \frac{\alpha^{0.5}(0.7) - 1}{1 - (0.7)^{0.5}} \quad (\text{B.21})$$

Substituindo-se os valores de $\alpha(0.7)$ de cada substância na equação acima e correlacionando os valores de m contra ω , tem-se:

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{B.22})$$

As equações (B.15), (B.19) e (B.22) fornecem o valor desejado de $\alpha(T)$ de uma dada substância em qualquer temperatura, necessitando apenas dos valores das constantes críticas e do fator acêntrico.

Soave [34] utilizou as regras de misturas generalizadas na sua forma original, com a finalidade de simplificar a expansão para o caso de misturas multicomponentes. Inicialmente essas regras eram:

$$a = \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (\text{B.23})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (\text{B.24})$$

Descobriu-se que tais regras poderiam ser aplicadas com resultados aceitáveis a misturas de fluidos não-polares, como hidrocarbonetos, nitrogênio e monóxido de carbono, com a exclusão do dióxido de carbono e do sulfeto de hidrogênio.

Soave [34] verificou que nenhum desvio particular ocorreu em misturas de componentes de diferentes volatilidades, concluindo-se que as regras de misturas apresentadas acima são adequadas.

Aplicando-se essas regras, tem-se:

$$A = \Omega_a \frac{P}{T^2} \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{T_{ci} \alpha_i^{0.5}}{P_{ci}^{0.5}} \right)^2 \quad (\text{B.25})$$

$$B = \Omega_b \frac{P}{T} \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{B.26})$$

O coeficiente de fugacidade de um componente numa mistura é dado por:

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln Z \quad (\text{B.27})$$

Utilizando-se a equação (B.4), explícita em P , e substituindo em (B.27), o resultado da integração é:

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{B.28})$$

onde:

$$\frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{\alpha_i^{0.5} T_{ci} / P_{ci}^{0.5}}{\sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_i^{0.5} T_{ci} / P_{ci}^{0.5}} \quad (\text{B.29})$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_{i=1}^{nc} T_{ci} / P_{ci}} \quad (\text{B.30})$$

Uma nova expressão da regra de mistura para o parâmetro a foi introduzida:

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij}) \quad (\text{B.31})$$

onde:

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (\text{B.32})$$

$$a_{ci} = \Omega_a \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (\text{B.33})$$

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{B.34})$$

e δ_{ij} é um fator de correção empírico, a ser determinado a partir de dados experimentais, para cada binário presente na mistura (se nc é o número de componentes na mistura, os binários serão $nc(nc - 1)/2$).

Normalmente, o valor de δ_{ij} , denominado fator ou coeficiente de interação binária, tem sido considerado independente da temperatura, da pressão e da composição do sistema. Estudos recentes, porém, mostram a dependência desse coeficiente com a temperatura, conforme o artigo de Varotsis *et alii* [38].

A equação de Soave-Redlich-Kwong ganhou rapidamente a aceitação na indústria de processamento de hidrocarbonetos, devido à relativa simplicidade da equação, quando comparada com equações mais complicadas, como a BWRS [8] e também devido à sua capacidade de gerar valores precisos da constante de equilíbrio.

Entretanto, ainda existem algumas deficiências, comuns entre as equações de Soave-Redlich-Kwong e a equação original de Redlich-Kwong. A mais evidente é a falha em gerar valores satisfatórios de densidade de líquidos, apesar dos valores para a densidade do vapor serem aceitos.

B.4 A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON

Por sua vez, Peng-Robinson [30], em 1976, propuseram uma equação-de-estado da forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{B.35})$$

Novamente, substituindo-se a expressão (B.5) na equação acima, resulta:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (\text{B.36})$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (\text{B.37})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{B.38})$$

Derivando-se a equação (B.35), de acordo com as relações da termodinâmica no ponto crítico, dadas pelas expressões (B.9) e (B.10), tem-se:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{B.39})$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.40})$$

As equações (B.39) e (B.40) podem ser representadas na forma:

$$a(T_c) = \Omega_a \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{B.41})$$

$$b(T_c) = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.42})$$

onde $\Omega_a = 0.45724$ e $\Omega_b = 0.07780$.

Em temperaturas diferentes da crítica, tem-se:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_r; \omega) \quad (\text{B.43})$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (\text{B.44})$$

Da mesma forma que Soave [34], utilizando-se a relação da termodinâmica que é dada pela equação (B.16) e as equações (B.5) e (B.35), a fugacidade de um componente puro é da forma:

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (\text{B.45})$$

Para todas as substâncias examinadas por Peng-Robinson [30], a relação entre α e T_r pode ser linearizada através da seguinte equação:

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \quad (\text{B.46})$$

que é a mesma equação obtida por Soave [34]. A constante m , característica de cada substância, apresenta a seguinte relação com o fator acêntrico:

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{B.47})$$

A fugacidade de um componente i , numa mistura multicomponente, pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2}{a} \sum_{j=1}^{nc} x_j a_{ji} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (\text{B.48})$$

Os parâmetros de mistura usados nas equações (B.37) e (B.38) são definidos pelas regras de misturas seguintes:

$$a = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_j x_k a_{jk} \quad (\text{B.49})$$

$$b = \sum_{j=1}^{nc} x_j b_j \quad (\text{B.50})$$

onde:

$$a_{jk} = (1 - \delta_{ij}) a_j^{0.5} a_k^{0.5} \quad (\text{B.51})$$

C EXPRESSÕES DAS DERIVADAS

Os métodos numéricos envolvidos nos cálculos do simulador, necessitam de expressões 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, a derivada deve ser calculada numericamente.

As derivadas analíticas são particulares de cada equação de estado, ao passo que as derivadas numéricas não dependem da equação-de-estado, podendo ser aplicadas em qualquer situação. A seguir, são apresentadas as expressões das principais derivadas encontradas no trabalho.

C.1 DERIVADAS NUMÉRICAS

No cálculo numérico das derivadas, é utilizado o método das diferenças finitas centradas. De acordo com esse método, a função $u(x)$ a ser derivada é expandida numa série de Taylor, com incremento Δx positivo e negativo. A expansão de $u(x)$, com incremento positivo, é dada por:

$$u(x + \Delta x) = u(x) + u'(x) \Delta x + u''(x) \frac{(\Delta x)^2}{2!} + u'''(x) \frac{(\Delta x)^3}{3!} + \dots \quad (\text{C.1})$$

Da mesma forma, quando o incremento é negativo, a expansão de $u(x)$ será:

$$u(x - \Delta x) = u(x) - u'(x) \Delta x + u''(x) \frac{(\Delta x)^2}{2!} - u'''(x) \frac{(\Delta x)^3}{3!} + \dots \quad (\text{C.2})$$

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:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x + \epsilon) - f(x - \epsilon)}{2\epsilon} \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{[f(x + \epsilon) - 2f(x) + f(x - \epsilon)]}{\epsilon^2} \quad (\text{C.4})$$

Supondo agora uma função $f(x, y)$, então:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{[f(x + \epsilon, y - \epsilon) - f(x - \epsilon, y + \epsilon) - f(x + \epsilon, y - \epsilon) + f(x - \epsilon, y - \epsilon)]}{4\epsilon^2} \quad (\text{C.5})$$

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 pequeno 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 [28].

D TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO

O equacionamento para o estudo do equilíbrio de fases é obtido através das condições impostas pela termodinâmica. No caso particular de fluidos de reservatório, o estudo se restringe a duas fases apenas: a fase líquida e a fase vapor, enquanto o fluido é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de alguns compostos inertes, que podem estar presentes em quantidades pequenas, mas que afetam o comportamento da mistura. A seguir é apresentado um resumo dos conceitos da termodinâmica do equilíbrio de fases, baseado nas referências [7] e [31].

D.1 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

A termodinâmica, como é conhecida hoje, originou-se durante meados do século passado, e enquanto as fórmulas originais eram aplicáveis a uma classe limitada de fenômenos, como os representados pelas máquinas térmicas, tornaram-se aplicáveis a um grande número de problemas, tanto nas ciências físicas como nas ciências biológicas.

Os primeiros trabalhos em termodinâmica foram concebidos somente com sistemas de um componente, até surgir o revolucionário trabalho de J. Willard Gibbs [31], mostrando que os métodos termodinâmicos podem ser extensíveis ao estudo de diversos sistemas multicomponentes. Foi Gibbs quem primeiro mostrou a generalidade da termodinâmica, sendo capaz de afirmar que um tratamento termodinâmico é possível para uma grande variedade de aplicações, incluindo o comportamento de sistemas químicos.

No caso do equilíbrio de fases, os critérios termodinâmicos que devem ser observados para que haja o equilíbrio entre as fases, expressam-se em termos de propriedades especiais, como fugacidade e potencial químico; a termodinâmica também fornece equações que relacionam essas propriedades às composições das fases, à temperatura e à pressão.

O equilíbrio implica numa situação em que não ocorram modificações macroscópicas em relação ao tempo. Na termodinâmica, onde a atenção fica concentrada sobre uma quantidade determinada de matéria, isso significa que, com o passar do tempo, não ocorrem modificações nas propriedades da substância. O equilíbrio exige a anulação de todos os potenciais que possam provocar modificações. No entanto, a velocidade das modificações, e portanto a velocidade com que o 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. Por isso, a velocidade das modificações se torna muito pequena à medida que o equilíbrio é avizinhado. Na prática, admite-se que haja o equilíbrio, quando não se podem, com os dispositivos disponíveis, detectar alterações de medida. Nos problemas de engenharia, a hipótese do equilíbrio justifica-se quando os resultados calculados de acordo com os métodos de equilíbrio têm uma precisão satisfatória.

Para que exista o estado de equilíbrio, algumas condições devem ser satisfeitas. As condições do equilíbrio termodinâmico de sistemas multifásicos e multicompostos, foram deduzidas pela primeira vez por Gibbs.

Quando se trabalha com sistemas químicos, é necessário conhecer algumas definições úteis para o estabelecimento de equações matemáticas. Por exemplo, um sistema homogêneo é aquele que possui propriedades uniformes e com mesmo valor em qualquer ponto. Uma fase é um sistema homogêneo. Um sistema fechado é aquele que não troca massa com sua vizinhança, apesar de poder trocar energia. Então, num sistema fechado, não ocorrendo reação química, o número de moles de cada substância é constante.

Para um sistema homogêneo, fechado, considerando as interações do sistema com suas vizinhanças na forma de transferência de calor e trabalho de deslocamento volumétrico, uma combinação da primeira e da segunda lei da termodinâmica resulta em:

$$dU \leq TdS - PdV ; \quad (D.1)$$

onde dU , dS e dV são, respectivamente, pequenas mudanças na energia interna, na entropia e no volume do sistema, resultante das interações com as vizinhanças. Cada uma dessas propriedades é uma função de estado, cujo valor num estado preestabelecido independe das condições do sistema.

Num estado de equilíbrio, as propriedades que caracterizam o sistema são invariantes com o tempo e os fluxos de massa e de energia no interior do sistema e, entre o sistema e as vizinhanças, são nulas, caracterizando a ausência de gradientes. Além disso, a taxa líquida de todas as reações químicas, que ocorrem dentro do sistema, é nula.

Uma mudança no estado de equilíbrio de um sistema é chamada de processo. Um processo reversível é aquele no qual o sistema é mantido em estado de virtual equilíbrio através do processo. Isso requer que a diferença de potencial entre o sistema e as vizinhanças, causadora do processo, seja infinitesimal; então a direção do processo pode ser alterada por um aumento ou decréscimo infinitesimal, no potencial do sistema ou das vizinhanças. Qualquer processo natural ocorre irreversivelmente, devendo o processo reversível ser um caso limite aproximado, mas nunca atingido. A desigualdade da equação (3.1) refere-se a um processo natural ou irreversível, enquanto a igualdade aparece como processo reversível.

Se a interação do sistema com suas vizinhanças ocorre de maneira reversível, a igualdade aplica-se na equação (D.1) e tem-se:

$$dU = TdS - PdV \quad (D.2)$$

Na equação acima, o primeiro termo da direita é o calor trocado pelo sistema com as suas vizinhanças ($TdS = \delta Q_{rev}$), e o segundo termo é o trabalho realizado pelo sistema ($\delta W_{rev} = PdV$). A forma dessa equação implica a caracterização do sistema por duas variáveis independentes ou graus de liberdade, representados por S e V .

A equação (D.2) representa uma relação termodinâmica fundamental. Se U é considerada uma função de S e v , e se essa função U é conhecida, então todas as outras propriedades termodinâmicas podem ser obtidas através de operações matemáticas nessa função. Dessa forma:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v \quad (\text{D.3})$$

e:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S \quad (\text{D.4})$$

O grupo de variáveis U , S e v é chamado grupo fundamental.

D.2 POTENCIAL QUÍMICO

A finalidade da termodinâmica do equilíbrio de fases é descrever, quantitativamente, a distribuição, no equilíbrio, de cada componente entre todas as fases presentes num sistema. Isto foi obtido em 1875, quando J. Willard Gibbs [7] introduziu o conceito de potencial químico. O potencial químico de uma substância pode-se relacionar a quantidades fisicamente mensuráveis como temperatura, pressão e composição.

No caso de um sistema homogêneo fechado, U é considerada função somente de S e v , uma vez que não há troca de massa entre o sistema e suas vizinhanças. Mas para um sistema homogêneo aberto, onde existe uma interação com o meio exterior na forma de trocas de energia e de massa, U depende também do número de moles dos vários componentes presentes. Então, U é da forma:

$$U = U(S, v, n_1, n_2, \dots, n_{nc}) ; \quad (\text{D.5})$$

onde $n_i, i = 1, 2, \dots, nc$ é o número de moles do componente i e nc o número de componentes.

A diferencial total dessa equação é dada por:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S, n_i} dv + \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, v, n_j \neq n_i} dn_i \quad (\text{D.6})$$

Da equação acima, pode-se definir a função μ_i como sendo:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, v, n_j \neq n_i} \quad (\text{D.7})$$

Logo, a equação (D.6) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$dU = TdS - Pdv + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i ; \quad (\text{D.8})$$

que é a equação fundamental para um sistema aberto. Nessa equação, o termo $\sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i$ pode ser definido como a variação de energia associada à transferência reversível de massa.

D.3 A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

Pode-se caracterizar o estado intensivo de cada fase presente em um sistema heterogêneo em equilíbrio interno, pela sua temperatura, pressão e o potencial químico de cada componente presente, num total de $nc + 2$ variáveis.

Considerando uma fase particular num sistema homogêneo aberto e integrando a equação (D.8) a partir de um estado de número de moles zero até um estado de moles finito, mantendo a temperatura, a pressão e a composição constante, tem-se como resultado, lembrando-se de que, ao longo do caminho de integração, todos os coeficientes de μ_i são constantes:

$$U = TS - Pv + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i n_i \quad (D.9)$$

Desde que U seja uma função de estado, o resultado expresso pela equação acima é independente do caminho de integração. Diferenciando-se essa expressão, tem-se:

$$dU = TdS + SdT - Pdv - vdP + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^{nc} n_i d\mu_i \quad (D.10)$$

Comparando as equações (D.10) e (D.8), tem-se:

$$SdT - vdP + \sum_{i=1}^{nc} n_i d\mu_i = 0 \quad ; \quad (D.11)$$

que é a equação de Gibbs-Duhem, a qual fornece uma relação entre as variações de μ , T e P .

Num processo restrito, a ocorrer a T e P constantes, a equação (D.2) deve ser escrita na forma:

$$dU^t + d(Pv^t) - d(TS^t) = 0 \quad (D.12)$$

Usando-se a propriedade da soma das derivadas de uma função contínua, tem-se:

$$d(U^t + Pv^t - TS^t) = 0 \quad (D.13)$$

A energia livre de Gibbs, ou entalpia livre, é definida por:

$$G^t = H^t - TS^t \quad (D.14)$$

A entalpia, por definição, é dada por:

$$H^t = U^t + Pv^t \quad (D.15)$$

Substituindo-se (D.15) em (D.14), tem-se:

$$G^t = U^t + Pv^t - TS^t \quad (D.16)$$

Diferenciando-se (D.16) e observando-se a equação (D.13), chega-se a:

$$dG^t = 0 \quad (\text{D.17})$$

Logo, critério geral para que um sistema fechado, com temperatura e pressão constantes, seja considerado em equilíbrio é que ocorra:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (\text{D.18})$$

Agora, escrevendo-se a diferencial total das equações (D.14) e (D.15), tem-se:

$$dG^t = dH^t - TdS^t - S^tdT \quad (\text{D.19})$$

$$dH^t = dU^t + Pdv^t + v^tdP \quad (\text{D.20})$$

Substituindo-se (D.20) em (D.19), tem-se:

$$dG^t = dU^t + Pdv^t + v^tdP - TdS^t - S^tdT \quad (\text{D.21})$$

Usando-se a equação (D.8), tem-se:

$$dG^t = v^tdP - S^tdT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i dn_i \quad (\text{D.22})$$

Considerando agora o equilíbrio de fases de um sistema bifásico, fechado, com cada fase atuando separadamente como um sistema aberto, possibilitando a transferência de massa de uma fase para a outra, pode-se reescrever a equação acima da seguinte forma:

$$d(nG^t)^\alpha = (nv^t)^\alpha dP - (nS^t)^\alpha dT + \sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha) \quad (\text{D.23})$$

para uma fase α , e:

$$d(nG^t)^\beta = (nv^t)^\beta dP - (nS^t)^\beta dT + \sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\beta dn_i^\beta) \quad (\text{D.24})$$

para uma fase β .

A soma das equações acima, fornece dG^t . Aplicando-se a condição de equilíbrio descrita pela equação (D.18) para um sistema com pressão e temperatura constantes, obtém-se:

$$(dG^t) = \sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + \sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\beta dn_i^\beta) = 0 \quad (\text{D.25})$$

Pode-se, agora, assumir que o sistema é fechado, sem a ocorrência de reações químicas e, então, aplicando-se as condições de balanço de materiais, tem-se que:

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (\text{D.26})$$

Substituindo-se esse resultado na equação (D.25), resulta que:

$$\sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta = 0 \quad (\text{D.27})$$

Considerando-se que os valores de dn_i^β são independentes e arbitrários, para que a equação (D.27) seja atendida é necessário que os potenciais químicos sejam iguais, ou seja:

$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha \quad (\text{D.28})$$

A equação (D.28) é a equação fundamental do equilíbrio termodinâmico de fases.

D.4 FUGACIDADE

O potencial químico não tem uma equivalência física imediata, tornando-se desejável expressá-lo em termos de alguma função auxiliar que possa ser mais facilmente identificada com a realidade física. Essa função auxiliar é encontrada através do conceito de fugacidade.

G. N. Lewis [31] considerou, inicialmente, o potencial químico para um gás ideal puro e, então, generalizou a resposta para todos os sistemas. Para uma substância pura i , a equação (D.11) fica:

$$d\mu_i = -S_i dT + v_i dP \quad (\text{D.29})$$

Para um processo isotérmico tem-se que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i \quad (\text{D.30})$$

Mas para um gás ideal:

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (\text{D.31})$$

Logo, substituindo-se (D.31) em (D.30) e integrando a T constante:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{P}{P^o} ; \quad (\text{D.32})$$

onde as grandezas μ_i^o e P^o representam os valores do potencial químico e da pressão num determinado estado de referência.

A equação (D.32) representa uma modificação isotérmica no potencial químico. O seu valor essencial é que relaciona uma quantidade matemática abstrata, que é o potencial μ , a uma propriedade intensiva real, que é a pressão. Entretanto, essa equação é válida somente para gases ideais puros; para generalizar, Lewis definiu uma função f , chamada fugacidade, para uma mudança isotérmica de qualquer componente em qualquer sistema, seja sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, da seguinte forma:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (\text{D.33})$$

Apesar de μ_i^o ou f_i^o ser arbitrário, ambos não podem ser escolhidos independentemente, de forma que, quando um é escolhido, o outro torna-se fixo.

Para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão e para um componente i numa mistura de gases ideais, ela é igual à pressão parcial ($y_i P$) do componente, onde y_i representa a fração molar do componente i na mistura.

Em virtude de o único estado de um gás real que representa um estado de gás ideal ser o estado de pressão zero, o enunciado formal que completa a definição de fugacidade é:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (\text{D.34})$$

Como a equação foi obtida através de uma mudança isotérmica, a temperatura do estado padrão deve ser a mesma do estado de interesse. As composições e pressões dos dois estados, entretanto, não precisam ser as mesmas.

A fugacidade é uma pressão corrigida, que para um componente numa mistura de gases ideais é igual à pressão parcial desse componente. O gás ideal não é somente um caso limite de conveniência termodinâmica [31], mas corresponde a um modelo físico bem desenvolvido, baseado na teoria cinética da matéria. O conceito de fugacidade, entretanto, ajuda na transição da termodinâmica pura para a teoria de forças intermoleculares. Se a fugacidade é uma pressão corrigida, as correções são devidas às não idealidades, que podem ser interpretadas por considerações moleculares.

O conceito de fugacidade é uma transformação conveniente da equação fundamental do equilíbrio de fases. Para as fases α e β , tem-se:

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\alpha\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{\alpha\beta}} \right) \quad (\text{D.35})$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\alpha\alpha} = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{\alpha\alpha}} \right) \quad (\text{D.36})$$

Substituindo-se as equações (D.35) e (D.36) na relação de equilíbrio, equação (D.28), tem-se:

$$\mu_i^{\circ\alpha} + RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{\circ\alpha}} \right) = \mu_i^{\circ\beta} + RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{\circ\beta}} \right) \quad (\text{D.37})$$

Agora, podem-se considerar dois casos:

1. Inicialmente, supondo que os estados padrões para as duas fases são os mesmos, tem-se:

$$\mu_i^{\circ\alpha} = \mu_i^{\circ\beta} \quad (\text{D.38})$$

Então, nesse caso:

$$f_i^{\circ\alpha} = f_i^{\circ\beta} \quad (\text{D.39})$$

Logo:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{D.40})$$

2. Supondo que os estados padrões para as duas fases estão na mesma temperatura, mas não na mesma pressão e composição.

Nesse caso, fazendo uso da relação exata entre os dois estados padrões tem-se:

$$\mu_i^{\circ\alpha} - \mu_i^{\circ\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^{\circ\alpha}}{f_i^{\circ\beta}} \right) \quad (\text{D.41})$$

Substituindo-se nas equações anteriores, tem-se novamente que:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{D.42})$$

A equação acima, fornece um resultado muito útil para as condições de equilíbrio, afirmando que, para qualquer espécie i , a fugacidade é a mesma em todas as fases.

E MÉTODO DE GREENSTADT

Quando aplica-se a regressão por mínimos quadrados, o sistema linear de equações que é gerado tem a forma :

$$[J][\Delta x] = -[F] \quad (\text{E.1})$$

onde J é uma matriz quadrada de ordem n , F é um vetor coluna de n componentes e Δx é um vetor coluna com n incógnitas. A matriz Hessiana $[J]$ é uma matriz positiva definida, em decorrência do método de mínimos quadrados.

Porém, podem ocorrer situações nas quais os dados que se utilizam não refletem a variação dos parâmetros envolvidos na regressão e os erros de arredondamento que surgem se propagam, induzindo ao mal condicionamento da matriz $[J]$. Para resolver esse problema, pode-se empregar o método de Greenstadt [3], o qual realiza uma decomposição espectral [36] da matriz Hessiana $[J]$ em seus autovalores e autovetores, garantindo que a propriedade de matriz positiva definida seja conservada, no caso de uma matriz mal condicionada. Nesse método, se um dos autovalores é zero, ou próximo de zero, isto significa que o modelo que se está estudando é insensível a um dos parâmetros ou a uma combinação particular dos parâmetros de regressão. Greenstadt [3] propôs que qualquer autovalor nulo, ou quase nulo, seja tomado como infinito, o que se consegue pela substituição do inverso do autovalor por zero, quando se calcula a matriz inversa. No caso de um autovalor negativo, deve-se utilizar o módulo desse valor, contornando o problema de mal condicionamento da matriz. Dessa forma, qualquer parâmetro que não afeta o valor da função objetivo permanecerá o mesmo.

Retornando ao sistema formado pela equação (E.1), pode-se multiplicar ambos os lados dessa equação pela matriz Hessiana inversa $[J]^{-1}$, transformando em :

$$[\Delta x] = -[J]^{-1}[F] \quad (\text{E.2})$$

ou, de forma matricial :

$$\begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \\ \Delta x_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & \cdots & J_{1n} \\ J_{21} & J_{22} & \cdots & J_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{n1} & J_{n2} & \cdots & J_{nn} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_n \end{bmatrix}$$

Se $[J]$ é uma matriz $n \times n$ simétrica, então os seus autovalores

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (\text{E.3})$$

são todos reais [36] e para cada autovalor λ_i , com $1 < i < n$, existe um autovetor S_i , que pode ser representado por :

$$S_i = \begin{bmatrix} s_{1i} \\ s_{2i} \\ \vdots \\ s_{ni} \end{bmatrix} \quad (\text{E.4})$$

Supondo que os autovalores são diferentes ou :

$$\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \dots \neq \lambda_n$$

então, os autovetores correspondentes são linearmente independentes e diferentes de zero.

Pela decomposição da matriz $[J]$ em seus autovalores Λ e autovetores S [36], tem-se :

$$[J][S] = [S][\Lambda] \quad (\text{E.5})$$

ou :

$$\begin{bmatrix} J_{11} & J_{12} & \dots & J_{1n} \\ J_{21} & J_{22} & \dots & J_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{n1} & J_{n2} & \dots & J_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \dots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \dots & s_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \dots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \dots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{bmatrix}$$

Essa equação pode ser transformada em :

$$[S]^{-1} [J] [S] = [\Lambda] \quad (\text{E.6})$$

Pela propriedade das matrizes simétricas, os autovetores $[S]$ são ortonormais, ou seja :

$$[S]^T [S] = I \text{ e } [S][S]^T = I \quad (\text{E.7})$$

o que resulta em :

$$[S]^T = [S]^{-1} \quad (\text{E.8})$$

Logo, substituindo-se a equação (E.8) na equação (E.6), tem-se :

$$[\Lambda] = [S]^T [J] [S] \quad (\text{E.9})$$

ou ainda :

$$[J]^{-1} = [S] [\Lambda]^{-1} [S]^T \quad (\text{E.10})$$

Na equação (E.10), $[J]^{-1}$ é a inversa da matriz $[J]$, que é decomposta em seus autovetores $[S]$ e autovalores Λ . Agora, substituindo-se a equação (E.10) na equação (E.2), tem-se :

$$[\Delta x] = -[S] [\Lambda]^{-1} [S]^T [F] \quad (\text{E.11})$$

ou, na forma matricial :

$$\begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \vdots \\ \Delta x_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \cdots & s_{1n} \\ s_{21} & s_{22} & \cdots & s_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & s_{n2} & \cdots & s_{nn} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_n \end{bmatrix}$$

Efetuando-se as operações de multiplicação das matrizes na equação acima, obtém-se a seguinte forma geral :

$$\Delta x_k = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n s_{kj} \frac{1}{\lambda_j} s_{ij} F_i \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (\text{E.12})$$

De acordo com o método de Greenstadt [3], se algum autovalor λ_i for nulo, ou quase nulo, então deve-se tomar o seu inverso como zero. Nesse caso, foi utilizado o seguinte critério :

$$\lambda_i \leq 10^{-5} \implies \frac{1}{\lambda_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Também, caso algum autovalor seja negativo, deve-se tomá-lo em módulo.