

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

Este exemplar corresponde a redação final  
da tese defendida por Joaquim Hélder  
Saraiva Girão e aprovada  
pela comissão julgadora em 16/11/1995.

Rahoma Sadik Mohamed  
ORIENTADOR

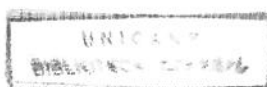
Dissertação Apresentada à  
Faculdade de Engenharia Mecânica  
Como Requisito Parcial Para a Obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS**  
**PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>**

38/95

Autor : Joaquim Hélder Saraiva Girão  
Orientador : Rahoma Sadik Mohamed

outubro de 1995



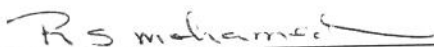
96064-13

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

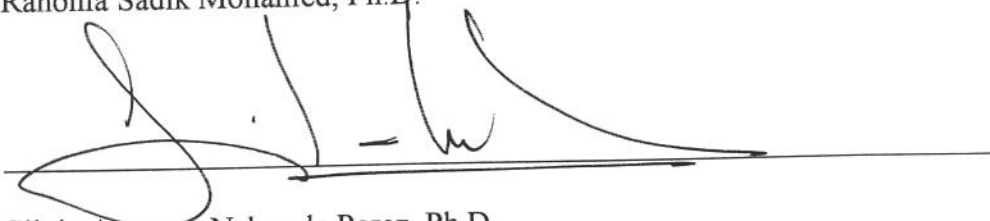
A dissertação “Estudo do Comportamento de Fases de Sistemas Petróleo-CO<sub>2</sub>”  
elaborada por Joaquim Saraiva Girão foi aceita pela Subcomissão de Pós-Graduação em  
Engenharia de Petróleo como requisito parcial para a obtenção do Título de mestre em  
Engenharia de Petróleo.

Campinas, 16 de Novembro de 1.995

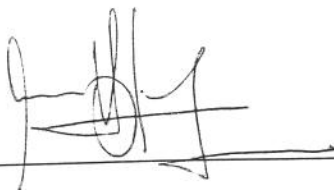
Banca Examinadora



Rahoma Sadik Mohamed, Ph.D.



Sílvia Azucena Nebra de Perez, Ph.D.



Osvair Vidal Trevisan, Ph.D.

Aos meus Pais  
Hugo e Noeme por serem meu canal para a vida  
A  
Deus pela luz

## AGRADECIMENTOS

À PETROBRÁS pela oportunidade

À UNICAMP pelo Apoio

Ao Prof. Dr. Rahoma Sadik Mohamed pela dedicação e amizade

Aos Professores pelo conhecimento transmitido

Aos amigos pela fraternidade

Ao Prof. Dr. Kelsen Valente Serra pela orientação em momentos críticos

Aos meus irmãos Hélio e Gláucia pelo amor

A Lia , Adriana , Cecília e Joan por tantas vidas compartilhadas

A Julieta, Camila, Esthér e Camilly pela inocência das crianças

Aos colegas da turma 92 pelo companheirismo

Aos funcionários do CENPES/DIGER/SEAREV que possibilitaram a realização desse trabalho

Aos funcionários da UNICAMP/FEM/DEP

Ao Engenheiro Químico Marco A. Cardoso pela ajuda decisiva

Aos Estagiários Alessandra, Janete e Jean pela força

A Raquel pela lua



## ABSTRACT

Among the variety of **enhanced oil recovery** techniques designed to maintain oil production, after primary depletion, is the injection of carbon dioxide. The technique is commonly named CO<sub>2</sub>-flooding. Depending on the thermodynamic condition, the CO<sub>2</sub> may dissolve in the reservoir oil, causing a reduction in viscosity and a swelling of the reservoir fluid. Moreover, the CO<sub>2</sub> extracts the light components of the oil leading to the possibility of complete miscibility with the downstream oil of the injection well.

This work brings useful information for the design of CO<sub>2</sub> flooding project, as it provides the designer with a description of the phase behavior description of a CO<sub>2</sub>-oil system at reservoir conditions.

With this intent in mind, three CO<sub>2</sub>-oil systems were analyzed with the heavy fractions being characterized using experimental distillation/chromatograph data. The thermodynamic properties were obtained using the thermodynamic model of Peng-Robinson with critical properties of the heavy fractions obtained from correlations. The thermodynamic model was adjusted according to the results of a sensitivity analysis of the variables involved. The model was used to predict volumetric properties of the samples with the results improved through volume translation.

The model, based on thermodynamic concepts rather than empirical correlations, was used to estimate the minimum miscibility pressures and the predicted data are shown on ternary diagrams. The results reported here revealed that the analyzed samples would develop miscibility with CO<sub>2</sub> under pressures greater than the reservoir pressures, at the prevailing reservoir temperatures. The relative errors for minimum miscibility pressure are in the range reported in the literature.

## RESUMO

Dentre uma variedade de técnicas de recuperação suplementar de petróleo desenvolvidas com a finalidade de manter a produção, após esgotadas as chances de fazê-lo através das recuperações primária e secundária, está a injeção de dióxido de carbono. Dependendo da condição termodinâmica, o  $\text{CO}_2$  pode dissolver-se no petróleo contido no reservatório, causando redução na viscosidade e inchamento do mesmo. O gás carbônico pode ainda extrair os componentes voláteis do petróleo, o que conduz à possibilidade de completa miscibilidade com o petróleo que se encontra a jusante do poço injetor.

Esse trabalho contém informações úteis na elaboração de um projeto de injeção de  $\text{CO}_2$ , uma vez que fornece ao projetista algumas estimativas a respeito do comportamento de fases de uma dada mistura de petróleo- $\text{CO}_2$  na condição de reservatório.

A fim de levantar esses subsídios, três sistemas petróleo- $\text{CO}_2$  foram analisados com as frações pesadas sendo caracterizadas usando dados experimentais de destilação/cromatografia. As propriedades termodinâmicas das amostras foram obtidas usando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, sendo que as propriedades críticas das frações pesadas foram calculadas utilizando correlações. O modelo termodinâmico foi ajustado de acordo com os resultados de uma análise de sensibilidade das variáveis envolvidas. O modelo foi usado para prever propriedades volumétricas das amostras com os resultados melhorados aplicando-se a translação de volumes.

O modelo baseado em conceitos termodinâmicos ao invés de correlações empíricas foi usado para estimar pressões mínimas de miscibilidade usando o método de contato de célula por célula e os dados previstos foram dispostos em diagramas ternários. Os resultados reportados aqui revelam que as amostras analisadas desenvolveram miscibilidade com o gás carbônico a pressões superiores às de seus respectivos reservatórios, nas temperaturas predominantes nos mesmos. Os erros relativos se encontram dentro das faixas reportadas na literatura.

## ÍNDICE

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO.....</b>                    | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO II : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>       | <b>4</b>  |
| 2.1-COMPORTAMENTO DE FASES - DIAGRAMAS DE FASES        |           |
| 2.1.1-COMPOSIÇÃO DE FASE                               |           |
| 2.2-DETERMINAÇÃO DA MISCIBILIDADE UTILIZANDO DIAGRAMAS |           |
| TERNÁRIOS DE UM SISTEMA PETRÓLEO-CO <sub>2</sub>       |           |
| 2.2.1-MISCIBILIDADE AO PRIMEIRO CONTATO                |           |
| 2.2.2-MISCIBILIDADE ATRAVÉS DE MÚLTIPLOS CONTATOS      |           |
| 2.3-SIMULADORES NUMÉRICOS DE RESERVATÓRIO              |           |
| 2.4-EXPERIMENTOS REQUERIDOS                            |           |
| 2.4.1-DESLOCAMENTO ATRAVÉS DE MEIO POROSO NÃO          |           |
| CONSOLIDADO                                            |           |
| 2.4.2-DESLOCAMENTOS ATRAVÉS DE TESTEMUNHOS             |           |
| 2.4.3-EXPERIMENTOS PVT                                 |           |
| 2.4.3.1-PONTO DE BOLHA                                 |           |
| 2.4.3.2-EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE                |           |
| 2.4.4-EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR         |           |
| 2.4.4.1-LIBERAÇÃO DIFERENCIAL                          |           |
| 2.2.4.2-EXPERIMENTOS DE MÚLTIPLOS CONTATOS             |           |
| CONTÍNUOS                                              |           |
| 2.5-PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE                    |           |
| <b>CAPÍTULO III : OBJETIVO.....</b>                    | <b>37</b> |
| <b>CAPÍTULO IV : RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>     | <b>38</b> |
| 4.1-AMOSTRA 1A                                         |           |
| 4.2-AMOSTRA 1B                                         |           |

#### 4.3 -AMOSTRA 2

##### 4.3.1-SEQUÊNCIA OPERACIONAL E RESULTADOS

##### 4.2.2-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

### **CAPÍTULO V : TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS :**

#### **CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E AJUSTE DA EQUAÇÃO**

**DE ESTADO DE PENG-ROBINSON.....52**

##### 5.1-AMOSTRA 1A

##### 2.2-AMOSTRA 1B

##### 5.3-AMOSTRA 2

### **CAPÍTULO VI : SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO**

#### **COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>.**

**PREVISÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE.....98**

6.1-SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO  
DE FASES DE MISTURAS AMOSTRA 1B-CO<sub>2</sub>. CÁLCULO DA  
PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

6.2-SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO  
DE FASES DE MISTURAS AMOSTRA 2-CO<sub>2</sub>. CÁLCULO DA  
PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

6.3-ESTUDO DA VARIAÇÃO DO VOLUME DE SISTEMAS  
PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>. CÁLCULO DE FATORES DE INCHAMENTO

##### 6.3.1-AMOSTRA 1A

##### 6.3.2-AMOSTRA 1B

##### 6.3.3-AMOSTRA 2

**CAPÍTULO VII : CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....122**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....125**

**LISTA DE APÊNDICES.....X**

**LISTA DE FIGURAS.....XI**

**LISTA DE TABELAS.....XIII**

**LISTA DE APÊNDICES**

| <b>APÊNDICE</b>                                                                                                     | <b>PÁGINA</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>A-DIAGRAMAS TERNÁRIOS E PSEUDO-TERNÁRIOS.....</b>                                                                | <b>128</b>    |
| <b>B-DADOS EXPERIMENTAIS NÃO UTILIZADOS.....</b>                                                                    | <b>130</b>    |
| <b>C-A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON E ALGORITMOS<br/>PARA CÁLCULOS DE PRESSÃO DE BOLHA E COMPOSIÇÕES.....</b> | <b>135</b>    |
| <b>D-NORMALIZAÇÃO DE DADOS COMPOSICIONAIS.....</b>                                                                  | <b>139</b>    |
| <b>E-EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO NO CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA.....</b>                                                 | <b>141</b>    |
| <b>F- CONVERSÕES PARA O SISTEMA INTERNACIONAL.....</b>                                                              | <b>143</b>    |

## LISTA DE FIGURAS

| FIGURA                                                                                                                             | PÁGINA |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 2.1-Métodos de produção de petróleo.....                                                                                           | 6      |
| 2.2-Diluição esquemática de componentes puros e sistemas binários.....                                                             | 9      |
| 2.3-Diagrama ternário da diluição da figura 2.1.....                                                                               | 11     |
| 2.4-Modelo de um diagrama ternário demonstrativo.....                                                                              | 13     |
| 2.5-Diagrama ternário da mistura petróleo de Wasson-CO <sub>2</sub> .....                                                          | 15     |
| 2.6-Diagrama de fase de uma mistura petróleo-CO <sub>2</sub> .....                                                                 | 17     |
| 2.7-Diagrama ternário demonstrativo.....                                                                                           | 19     |
| 2.8-Influência da pressão no tamanho do envelope bifásico.....                                                                     | 20     |
| 2.9-Eschema de miscibilidade causada por vaporização devido aos múltiplos contatos.....                                            | 22     |
| 2.10-Representação esquemática do processo de expansão a composição<br>constante de um sistema petróleo-CO <sub>2</sub> .....      | 28     |
| 2.11-Representação esquemática do processo de liberação diferencial de<br>um sistema petróleo-CO <sub>2</sub> .....                | 29     |
| 2.12-Subdivisão de um petróleo sugerida por Enick para cálculo da “cricondenbar”.....                                              | 34     |
| 2.13-Efeitos das impurezas do CO <sub>2</sub> previstos pela correlação de Enick.....                                              | 35     |
| 2.14-Efeitos de gases leves e gases intermediários num petróleo previstos<br>pela correlação de Enick.....                         | 36     |
| 5.1.1-Variação da pressão de bolha com a concentração de gás carbônico.....                                                        | 63     |
| 5.1.2-Previsão do peso específico da fase líquida da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                                      | 70     |
| 5.1.3-Previsão do peso específico da fase líquida da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                                      | 71     |
| 5.1.4-Previsão do peso específico da fase líquida da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                                      | 72     |
| 5.1.5-Previsão das porcentagens de volume de fase líquida da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                              | 73     |
| 5.1.6-Previsões de volumes relativos resultantes da expansão a composição<br>constante da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> ..... | 78     |
| 6.1-Representação esquemática de contatos múltiplos entre a fase vapor<br>que se desloca e o petróleo de reservatório.....         | 100    |

|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.1-Contatos simples para o sistema amostra 1B-CO <sub>2</sub> .....                                                                                                           | 101 |
| 6.1.2-Múltiplos contatos amostra 1B-vapor do contato anterior.....                                                                                                               | 102 |
| 6.1.3-Comparação entre contatos simples e múltiplos a 4500 psi.....                                                                                                              | 103 |
| 6.1.4-Contatos simples para comparação com pontos experimentais.....                                                                                                             | 104 |
| 6.1.5-Contatos simples para comparação com pontos experimentais.....                                                                                                             | 105 |
| 6.1.6-Menor pressão onde existe fechamento da curva binodal.....                                                                                                                 | 106 |
| 6.1.7-Comparação entre múltiplos contatos para os casos com e sem ajuste.....                                                                                                    | 107 |
| 6.1.8-Fechamento da curva binodal para o caso sem ajuste.....                                                                                                                    | 108 |
| 6.1.9-Diagrama ternário obtido por contatos múltiplos a 4250 psi para o caso sem ajuste....                                                                                      | 109 |
| 6.1.10-Comparação entre curvas binodais para os casos com e sem ajuste.....                                                                                                      | 110 |
| 6.1.11-Demonstração do desenvolvimento da miscibilidade entre a amostra 1B<br>e o CO <sub>2</sub> através de múltiplos contatos.....                                             | 112 |
| 6.1.12-Diagrama ternário do sistema amostra 1B-CO <sub>2</sub> nas condições de reservatório.....                                                                                | 113 |
| 6.2.1-Efeito da pressão sobre a região bifásica do sistema amostra 2-CO <sub>2</sub> .....                                                                                       | 114 |
| 6.2.2-Demonstração do fechamento da curva binodal a 3900 psi.....                                                                                                                | 115 |
| 6.2.3-Demonstração do desenvolvimento de miscibilidade através de múltiplos contatos....                                                                                         | 116 |
| 6.2.4-Comportamento de fases do sistema amostra 2-CO <sub>2</sub> nas condições de reservatório....                                                                              | 117 |
| 6.3.2.1-Variação do volume da fase líquida com a fração molar de CO <sub>2</sub> a 1351 psi<br>e 226 °F (condições de reservatório). Sistemas : amostra 1B-CO <sub>2</sub> ..... | 120 |
| 6.3.3.1-Comportamento volumétrico de misturas amostra 2-CO <sub>2</sub> .....                                                                                                    | 121 |
| A.1-Diagrama ternário de componentes hipotéticos.....                                                                                                                            | 129 |



## LISTA DE TABELAS

| TABELA                                                                                                                                                   | PÁGINA |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.1-Produção de petróleo em função do método de recuperação.....                                                                                         | 02     |
| 4.1.1-Composição molar da amostra 1A.....                                                                                                                | 38     |
| 4.1.2-Propriedades de volumes com a variação da temperatura.....                                                                                         | 40     |
| 4.1.3-Distribuição PNA da fração $C_6^+$ da amostra 1A.....                                                                                              | 41     |
| 4.1.4-Pressões de saturação e fatores de inchamento para oito sistemas amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                                                  | 42     |
| 4.1.5-Liberação diferencial da mistura “7” da tabela 4.1.4, a 226 °F.....                                                                                | 42     |
| 4.1.6-Expansão a composição constante do sistema amostra 1A+38.5 moles % CO <sub>2</sub> .....                                                           | 43     |
| 4.1.7-Propriedades PVT da amostra 1A obtidas através de expansão a composição<br>constante, a 226 °F.....                                                | 44     |
| 4.2.1-Composição do fluido de reservatório recombinação (amostra 1B).....                                                                                | 45     |
| 4.2.2-Propriedades PVT da mistura contendo 53.6 moles por cento de CO <sub>2</sub> e<br>46.4 moles por cento da amostra 1B na temperatura de 226 °F..... | 46     |
| 4.2.3-Propriedades PVT do sistema contendo 17.6 moles % de óleo<br>de reservatório recombinação + 82.4 moles % de CO <sub>2</sub> (amostra 1B).....      | 47     |
| 4.3.1.1-Composição total molar da mistura amostra 2-CO <sub>2</sub> .....                                                                                | 48     |
| 4.3.1.2-Composição molar da amostra 2.....                                                                                                               | 49     |
| 4.3.1.3-Pressões de saturação para as misturas da tabela 4.3.1.1, a 176 °F.....                                                                          | 50     |
| 4.3.1.4-Propriedades das fases gasosas obtidas na E.C.C. do sistema amostra 2-CO <sub>2</sub> ,<br>a 176 °F. FM(CO <sub>2</sub> )=0.6.....               | 50     |
| 4.3.1.5-ECC da mistura amostra 2-CO <sub>2</sub> . FM (CO <sub>2</sub> )=0.6.....                                                                        | 51     |
| 5.1.1-Temperaturas médias de ebulição para os cortes da destilação TBP da amostra 1A.....                                                                | 54     |
| 5.1.2-Temperaturas médias de ebulição da fração pesada (P13).....                                                                                        | 55     |
| 5.1.3-Erros médios na previsão do peso molecular dos cortes destilados da amostra 1A.....                                                                | 56     |
| 5.1.4-Pseudocomponentes determinados na caracterização da amostra 1A.....                                                                                | 56     |
| 5.1.5-Pressões de bolha calculadas usando propriedades críticas obtidas por correlações.....                                                             | 58     |
| 5.1.6-Erros médios envolvidos no cálculo de pressões de bolha e pesos<br>moleculares para várias correlações.....                                        | 59     |

| TABELA                                                                                                                                                                                                                                          | PÁGINA |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 5.1.7-Pseudocomponentes utilizados na caracterização da amostra 1A.....                                                                                                                                                                         | 60     |
| 5.1.8-Análise PNA dos cortes da amostra 1A fornecida pela Petrobrás.....                                                                                                                                                                        | 61     |
| 5.1.9-Pressões de bolha das oito misturas amostra 1A-CO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                      | 62     |
| 5.1.10-Erros relativos calculados na previsão de porcentagens volumétricas e densidades das fases líquidas da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> , contendo 38.5 moles por cento de CO <sub>2</sub> .....                                       | 64     |
| 5.1.11-Parâmetros de translação de volumes para alguns hidrocarbonetos leves.....                                                                                                                                                               | 66     |
| 5.1.12-Coefficientes de correlação para hidrocarbonetos mais pesados que o C <sub>6</sub> .....                                                                                                                                                 | 66     |
| 5.1.13-Densidades das fases líquidas. Valores experimentais obtidos da tabela 4.1.5.....                                                                                                                                                        | 68     |
| 5.1.14-Frações volumétricas de líquido (%). Valores experimentais da tabela 4.1.5 .....                                                                                                                                                         | 69     |
| 5.1.15-Dados experimentais e previsões para liberação diferencial da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> , contendo 38.5 moles % de CO <sub>2</sub> a 226 °F.....                                                                                | 74     |
| 5.1.16-Dados experimentais e previsões para liberação diferencial da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> , contendo 38.5 moles % de CO <sub>2</sub> a 226 °F.....                                                                                | 74     |
| 5.1.17-Dados experimentais e previsões para liberação diferencial da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> , contendo 38.5 moles % de CO <sub>2</sub> a 226 °F. Resultados previstos pela Petrobrás.....                                           | 76     |
| 5.1.18-Previsão de volumes relativos obtidos na expansão a composição constante da mistura amostra 1A-CO <sub>2</sub> , contendo 38.5 moles por cento de CO <sub>2</sub> a 226 °F, usando translação de volumes para ajuste das densidades..... | 77     |
| 5.1.19-Previsão das propriedades PVT da tabela 4.1.7 com ajuste de temperatura crítica.....                                                                                                                                                     | 80     |
| 5.1.20-Previsão das propriedades PVT da tabela 4.1.7 sem ajuste de temperatura crítica.....                                                                                                                                                     | 81     |
| 5.2.1-Composições globais das amostras 1A e 1B em porcentagens molares.....                                                                                                                                                                     | 82     |
| 5.2.2-Propriedades críticas da amostra 1B. Caracterização da amostra.....                                                                                                                                                                       | 83     |
| 5.2.3-Previsão composicional das fases líquida e vapor do sistema amostra 1B-CO <sub>2</sub> . Fração molar de CO <sub>2</sub> =0.536.....                                                                                                      | 85     |
| 5.2.4-Ajustes calculados através de análise de sensibilidade.....                                                                                                                                                                               | 86     |
| 5.2.5-Previsão composicional utilizando ajustes baseados na análise de sensibilidade em relação à constante de equilíbrio e à concentração da fase vapor.....                                                                                   | 87     |

|                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.6-Previsão composicional utilizando ajustes baseados na análise de sensibilidade em relação à constante de equilíbrio e à concentração da fase vapor.....                                                | 88  |
| 5.2.7-Ajustes calculados por tentativa e erro. Sistema amostra 1B-CO <sub>2</sub> . FM(CO <sub>2</sub> )=0.536.....                                                                                          | 89  |
| 5.2.8-Previsão composicional utilizando ajustes calculados por tentativa e erro.....                                                                                                                         | 90  |
| 5.2.9-Comparação entre volumes relativos e porcentagens de fases líquidas calculados e experimentais. Sistema amostra 1B-CO <sub>2</sub> , contendo 53.6 moles por cento de CO <sub>2</sub> .....            | 91  |
| 5.3.1-Propriedades críticas obtidas através da correlação de Curtis H. Whitson.....                                                                                                                          | 92  |
| 5.3.2-Propriedades críticas obtidas usando a correlação de Lee-Kesler.....                                                                                                                                   | 92  |
| 5.3.3-Propriedades críticas obtidas usando a correlação de Twu.....                                                                                                                                          | 93  |
| 5.3.4-Propriedades críticas obtidas usando a correlação de Win, Sim e Daubert.....                                                                                                                           | 93  |
| 5.3.5-Propriedades críticas da amostra 2.....                                                                                                                                                                | 94  |
| 5.3.6-Pressões de bolha previstas para sistemas amostra 2-CO <sub>2</sub> e dados experimentais.....                                                                                                         | 94  |
| 5.3.7-Comparação entre os erros relativos nas previsões das pressões de bolha dos sistemas amostra 1A-CO <sub>2</sub> e amostra 2-CO <sub>2</sub> submetidos a diferentes caracterizações.....               | 95  |
| 5.3.8-Comparação entre valores de volumes relativos e porcentagens molares de fases vapor calculados e experimentais para o sistema amostra 2-CO <sub>2</sub> , contendo 60 moles % de CO <sub>2</sub> ..... | 96  |
| 6.3.1.1-Comparação entre fatores de inchamento experimentais e previstos.....                                                                                                                                | 119 |
| B.1.1-Propriedades físicas de interesse da amostra 1B.....                                                                                                                                                   | 130 |
| B.1.2-Propriedades PVT do sistema amostra 1B + 82. 4 moles % de CO <sub>2</sub> na temperatura de reservatório igual a 226 °F.....                                                                           | 131 |
| B.1.3-Outras propriedades físicas de interesse da amostra 1B.....                                                                                                                                            | 131 |
| B.1.4-Viscosidades da amostra 1B a várias pressões.....                                                                                                                                                      | 132 |
| B.1.5-Viscosidades do sistema amostra 1B + 53.6 moles % de CO <sub>2</sub> a várias pressões.....                                                                                                            | 132 |
| B.2.1-Expansão a composição constante da amostra 2 a 176°F.....                                                                                                                                              | 132 |
| B.2.2-Porcentagens da fase gasosa obtidas na E.C.C. da mistura amostra 2-CO <sub>2</sub> , a 176 °F. Fração molar de CO <sub>2</sub> igual a 0.2.....                                                        | 133 |
| B.2.3-Volumes relativos e fatores de compressibilidade. Dados obtidos na E.C.C. do sistema amostra 2-CO <sub>2</sub> , a 176 °F. FM(CO <sub>2</sub> )=0.2.....                                               | 133 |

B.2.4-Porcentagens de fases gasosas obtidas na E.C.C. do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub>,  
a 176 °F. FM(CO<sub>2</sub>)=0.4.....134

B.2.5-Volumes relativos e fatores de compressibilidade. Dados obtidos na ECC  
do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub> a 176 °F. FM(CO<sub>2</sub>)=0.4 .....134

E-Propriedades críticas da amostra 2B.....142

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

O petróleo constitui atualmente a principal fonte de energia do planeta. Isto pode ser causa de problemas futuros, porque este não pode ser renovado e o consumo aumenta com o passar dos anos. O conhecimento tecnológico atual ainda não dispõe de substitutos à altura do petróleo, apesar de ser conhecido que dentro de um breve tempo este estará esgotado. Isto gerou uma preocupação no sentido de extrair do subsolo a maior quantidade possível de petróleo.

Ao contrário do que se pode imaginar, o petróleo não se encontra em lagos subterrâneos à espera de que alguém fure um poço e o bombeie para a superfície. Ele está contido no interior de pequenos poros que formam os espaços "vazios" da rocha reservatório. Os reservatórios se encontram desde algumas centenas até alguns milhares de metros de profundidade. Como resultado de forças capilares entre o petróleo e a rocha, nem todo o petróleo contido no reservatório pode ser trazido para a superfície. A tecnologia atual recupera apenas em torno de 30% do total de petróleo disponível na rocha reservatório.

Com a finalidade de aumentar a produção de petróleo, pesquisas realizadas em laboratórios e em campos de todo o mundo, resultaram num conjunto de técnicas conhecidas como recuperação suplementar de petróleo. Dentre esses métodos os mais importantes são<sup>(1)</sup>

- \*Processos térmicos (combustão *in situ*, estimulação com vapor e injeção de vapor ),
- \*Processos de deslocamentos miscíveis (tampão miscível, injeção de gás pobre a alta pressão, injeção de gás rico, injeção de gás carbônico),
- \*Processos químicos (injeção de polímeros, injeção de cáusticos, injeção de surfactantes).

Estatísticas revelam que, nos Estados Unidos, a produção de petróleo por métodos de recuperação suplementar, em 1994, é de 709.094 barris de petróleo por dia. A produção atual proveniente da aplicação de métodos de recuperação suplementar de petróleo representa um pouco mais de 10 % do total recuperado. Além disso, a recuperação devido à injeção de CO<sub>2</sub> aumentou em 11,3 % no ano de 94 com relação ao ano de 92. Em 1994, os métodos térmicos participaram com 59,0 % de todo o petróleo produzido por recuperação suplementar. Os métodos miscíveis de recuperação são responsáveis por 40,7 %, dos quais 56,0 % correspondem à injeção de CO<sub>2</sub>. Um pouco menos de 0,3 % do total de petróleo

obtido por recuperação suplementar foi devido aos processos químicos.<sup>(2)</sup> Os valores citados estão resumidos na tabela 1.1.

**TABELA 1.1- PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO SUPLEMENTAR NOS ESTADOS UNIDOS<sup>(2)</sup>**

| Método de recuperação     | 1992    | 1994    |
|---------------------------|---------|---------|
| Térmicos                  | 460.691 | 418.571 |
| Injeção de gases          | 218.420 | 288.629 |
| CO <sub>2</sub> Miscível  | 144.973 | 161.488 |
| CO <sub>2</sub> Imiscível | 95      | 0       |
| Químicos                  | 2154    | 1892    |
| Outros                    | 2       | 2       |
| Total                     | 760.907 | 709.094 |

VALORES EM BARRÍS DE PETRÓLEO POR DIA

Os métodos térmicos deverão contribuir mais para o aumento do uso de técnicas de recuperação suplementar, sendo que a injeção de CO<sub>2</sub> deverá predominar dentre os métodos miscíveis de recuperação - o alto custo dos hidrocarbonetos limitará seu uso, enquanto o N<sub>2</sub> só é aplicável sob condições limitantes de reservatório. Dentre os processos químicos, o uso de cáusticos e polímeros apresenta baixa relação custo-benefício. Complicada tecnologia além de custos e riscos elevados são fatores importantes na injeção de surfactantes, entretanto, os potenciais técnicos e econômicos são tais que justificam a continuação das pesquisas.<sup>(1)</sup> Espera-se que um maior domínio dessas tecnologias aumente ainda mais o interesse em suas aplicações, garantindo um maior retorno econômico.

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento de fases de sistemas petróleo-CO<sub>2</sub>, baseando-se em princípios termodinâmicos consistentes e seu desenvolvimento está distribuído em sete capítulos

O capítulo 2 contém uma revisão bibliográfica onde são introduzidos os conceitos de recuperações secundária e terciária, esclarecendo porque estas são mais propriamente denominadas **recuperação suplementar de petróleo**. Em seguida são citadas as principais técnicas de recuperação suplementar, onde estão situados os processos de deslocamentos miscíveis dos quais faz parte a **injeção de CO<sub>2</sub>**. São introduzidos os conceitos de miscibilidade e descritos os mecanismos de contato entre o CO<sub>2</sub> e o petróleo, mostrando a importância da análise do **comportamento de fases** para um projeto de injeção de gás carbônico. Por último, apresentam-se as principais técnicas experimentais que dão suporte ao estudo do comportamento de fases, tanto no sentido de fornecer dados para alimentar os modelos termodinâmicos como para checar a capacidade de previsão desses modelos.

O capítulo 3 delinea os principais objetivos dessa tese. Para atingir tais objetivos necessita-se de uma equação de estado ajustada. Este ajuste é efetuado usando-se dados experimentais de misturas petróleo-CO<sub>2</sub>

No capítulo 4 apresentam-se os dados experimentais utilizados no ajuste da equação de estado escolhida para esse trabalho, a equação de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> - apêndice C. Alguns dados experimentais que não foram utilizados diretamente nesse trabalho estão listados no apêndice B, a fim de facilitar futuras consultas.

O capítulo 5 contém a primeira parte da solução do problema, que são as etapas de caracterização dos petróleos investigados e o ajuste das propriedades críticas necessárias à equação de estado. A caracterização neste trabalho deve ser compreendida em termos da determinação das propriedades críticas e do fator acêntrico usados no modelo termodinâmico. O ajuste está baseado na análise de sensibilidade das pressões de bolha das amostras e em alguns casos da composição da fase vapor em relação a variáveis críticas, fator acêntrico e coeficientes de interação binária. Ainda com a finalidade de ajustar a equação de estado, utiliza-se a translação de volumes o que proporciona melhor previsão de densidades de fases líquidas. São feitas comparações entre caracterizações baseadas em dados de destilação fracionada e de cromatografia a fim de revelar a importância de uma caracterização mais criteriosa das amostras estudadas.

Ajustada a equação de estado, esta é utilizada para prever o comportamento de fases das misturas petróleo-CO<sub>2</sub> através de simulações. Os resultados são apresentados em diagramas ternários. O ajuste baseado em dados composicionais é testado utilizando duas misturas de petróleo-CO<sub>2</sub>, e o comportamento das amostras nas condições de reservatório é previsto com este modelo. Isto é apresentado no capítulo 6.

O capítulo 7 contém as conclusões baseadas na solução desenvolvida nos capítulos 5 e 6 e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Nesse trabalho, utiliza-se o sistema inglês de medidas devido ao fato de ser este sistema muito utilizado nos cálculos envolvendo a engenharia de petróleo. Além disso, o sistema inglês é aceito pela SPE- Society of Petroleum Engineering. Para facilitar a interpretação do leitor mais acostumado ao sistema internacional, uma tabela de conversão do sistema inglês para o sistema internacional é apresentada no apêndice F.



## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de um poço de petróleo é normalmente dividida em três fases<sup>(4)</sup>: recuperação primária, secundária e terciária. A recuperação primária é função de mecanismos naturais de empuxo, gás em solução, influxo de água, empuxo gerado por capa de gás, drenagem por gravidade, etc.. Tais mecanismos garantem a surgência por certo tempo. Com a continuação da produção há um declínio da pressão, o que exige a aplicação de algum método de elevação artificial - usualmente bombeio mecânico. O fluxo de petróleo para dentro do poço diminui até tornar antieconômico o bombeio mecânico. A extensão da recuperação primária varia bastante, alcançando em média até 20 % do petróleo originalmente contido no reservatório.

A recuperação secundária refere-se a técnicas tais como injeção de água ou gás, cujo propósito é, em parte, manter a pressão do reservatório. Estas técnicas são aplicáveis a reservatórios onde o petróleo é drenado por efeito gravitacional para a parte inferior da formação. Os fluidos injetados são produzidos juntamente com o petróleo. A injeção de gás natural, por exemplo, é uma prática comum em instalações desprovidas de gasodutos para seu transporte. A reinjeção, além de cumprir o objetivo de repressurização do reservatório, serve como meio de estocagem do gás natural para uso posterior. A técnica tem uso limitado, sendo a injeção de água o método mais corriqueiro de recuperação secundária. Esta última fornece o dobro da quantidade de petróleo que pode ser obtida através da recuperação primária. Cerca de 40 % da produção de petróleo nos Estados Unidos depende desse tipo de recuperação<sup>(1)</sup>. De qualquer modo, após aplicada a recuperação secundária, aproximadamente 70 % do total de petróleo do reservatório continua alojado nos poros do mesmo.

Os métodos terciários de recuperação são aplicados geralmente após a recuperação secundária, e envolvem injeções de substâncias normalmente ausentes do reservatório. Os métodos terciários de recuperação são resultados de exaustivos estudos efetuados em campo e em laboratório e têm como objetivo a produção do petróleo retido no reservatório, após esgotadas as chances de recuperações primária e secundária. A terminologia é inapropriada porque em muitos casos essas técnicas são aplicadas a poços onde houve



apenas recuperação primária ou nenhuma recuperação. Atualmente o termo recuperação suplementar de petróleo tem-se tornado bastante popular.

Estimativas sugerem que os métodos de recuperação suplementar são capazes de produzir uma quantidade adicional de petróleo equivalente a 10 % do total presente no reservatório<sup>(1)</sup>. Equipamentos caros e especiais são requeridos para aplicação dessas técnicas e muitas substâncias químicas são utilizadas em alguns processos. A relação custo-benefício justifica ou impede a aplicação de processos de recuperação suplementar. A figura 2.1 mostra um fluxograma onde estão resumidos os métodos de recuperação suplementar de petróleo.

Alguns exemplos de métodos de recuperação suplementar são: combustão *in situ*, cujo aumento de temperatura reduz a viscosidade do petróleo, facilitando seu escoamento para poços de produção; injeção de polímeros, que melhora a varredura volumétrica; injeção de cáusticos e surfactantes, os quais reduzem as tensões interfaciais e facilitam o deslocamento efetivo do petróleo; injeção de gases ricos; injeção de gás pobre a altas pressões; **injeção de dióxido de carbono**, que sob dadas condições de pressão, temperatura e composição pode tornar-se miscível com o fluido do reservatório, causando, entre outros<sup>(5)</sup>:

\*Inchamento (aumento de volume de uma dada quantidade de petróleo) e redução da viscosidade do petróleo,

\*Diminuição da tensão interfacial entre os fluidos deslocante e deslocado, por ser muito solúvel na água,

\*Reação ácida com as rochas da formação (aumento de injetividade),

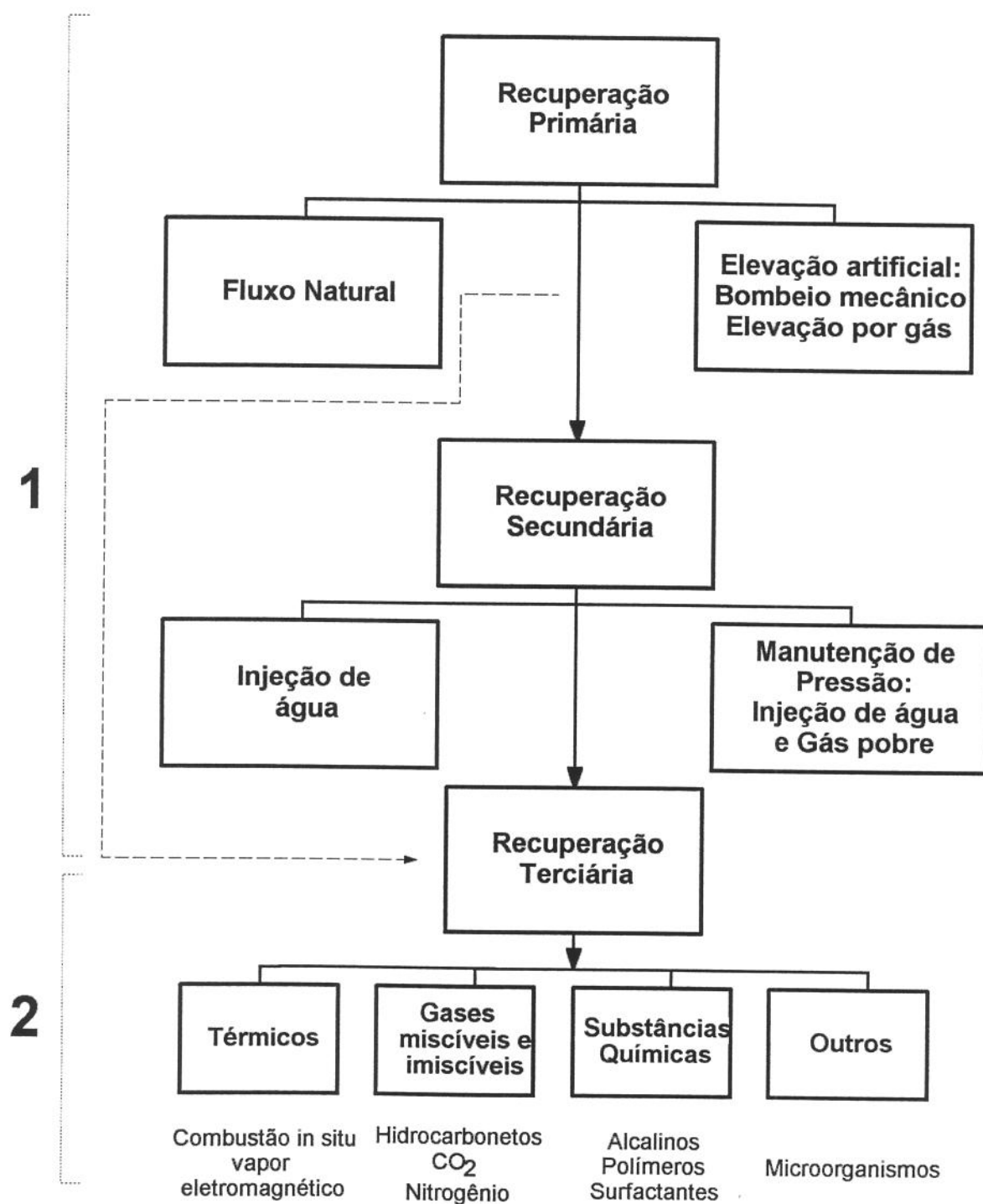
\*Vaporização de componentes do petróleo,

\*Aumento do empuxo interno gerado por gás em solução.

São estas, sob o ponto de vista da recuperação suplementar de petróleo, as características mais importantes de uma injeção de dióxido de carbono.

É do conhecimento da engenharia de petróleo que forças capilares causam a retenção do petróleo residual deixado para trás da frente de injeção<sup>(6)</sup>. Essas forças capilares retentoras são resultantes de tensões limites ou interfaciais entre o petróleo residente e o fluido deslocante. Portanto, se a interface entre os fluidos presentes no reservatório for removida, as forças capilares desaparecem e recuperação completa da área varrida pode ser obtida. Deslocamentos miscíveis, tais como os que podem ser efetuados com CO<sub>2</sub>, se enquadram dentro dos processos de recuperação que preenchem esse requisito.

## MECANISMOS DE RECUPERAÇÃO SUPLEMENTAR



1 - RECUPERAÇÃO CONVENCIONAL

2 - RECUPERAÇÃO SUPLEMENTAR

FIGURA 2.1- MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Os vários processos de deslocamentos miscíveis podem ser agrupados do seguinte modo: processos nos quais já existe miscibilidade entre os fluidos deslocado e deslocante, e aqueles nos quais o fluido injetado desenvolve de algum modo a miscibilidade com o petróleo presente no reservatório. Um exemplo do primeiro tipo de processo é a injeção de propano líquido o qual, neste estado, é miscível com o petróleo do reservatório, enquanto que a injeção de gás carbônico faz, normalmente, parte do segundo tipo.

Uma explicação de como se desenvolve a miscibilidade de um sistema petróleo- $\text{CO}_2$  é sugerida por Metcalfe e Yarborough, os quais sugerem que o mecanismo através do qual a miscibilidade ocorre está diretamente relacionado com o equilíbrio de fases do sistema<sup>(7)</sup>. Quando as temperaturas e pressões são altas, o mecanismo envolvido é de vaporização. À medida que a frente de  $\text{CO}_2$  se desloca no meio poroso, esta torna-se rica em componentes intermediários do petróleo, deixando para trás um resíduo rico em componentes mais pesados<sup>(8,9)</sup>. O enriquecimento do dióxido de carbono por componentes do petróleo torna-o mais denso e mais viscoso, o que diminui ainda mais a possibilidade de existência de caminhos preferenciais através o petróleo, aumentando assim a eficiência do deslocamento. Com o andamento da extração, as propriedades dos fluidos deslocante e deslocado aproximam-se cada vez mais e, eventualmete, a miscibilidade pode ser atingida. Isto pode ser entendido de maneira clara através do uso de um diagrama clássico pseudo-ternário, tal como mostrado no apêndice A. Se no mesmo nível de pressão as temperaturas são relativamente baixas, o mecanismo é mais corretamente descrito por condensação (absorção) de  $\text{CO}_2$  na fase petróleo. O deslocamento assume então a aparência de uma extração líquido-líquido, ou supercrítica.

A injeção de  $\text{CO}_2$  tem-se mostrado um dos métodos mais promissores de recuperação suplementar de petróleo, não só pelo fato de resultar em 100 % de varredura da parte do reservatório contactada, mas, principalmente, por permitir a obtenção de um deslocamento miscível a um baixo custo, quando comparado com outros métodos miscíveis de recuperação suplementar<sup>(6)</sup>, tais como: injeção de propano líquido ou gás liquefeito de petróleo, injeção de gás rico (gás natural enriquecido com os hidrocarbonetos do etano ao hexano), e injeção de gás pobre a altas pressões. Nestes três tipos de injeção, o tampão miscível é deslocado por um líquido (água, por exemplo) ou um gás (gás pobre, preferencialmente). Além disso, o custo total da operação de injeção de  $\text{CO}_2$  pode ser reduzido se eficientes instalações de separação da mistura petróleo- $\text{CO}_2$  e purificação do

fluido deslocante estiverem disponíveis na superfície. O  $\text{CO}_2$  tratado é reinjetado na formação.

A utilização de gás carbônico tornou-se alvo de investigações desde os anos cinquenta<sup>(8)</sup>, sendo atualmente a técnica que mais atrai a atenção da indústria do petróleo. O processo pode ser encarado como uma extração supercrítica, uma vez que a temperatura crítica do  $\text{CO}_2$  ( $87.8^\circ \text{F}$ ) se encontra na faixa inferior de temperaturas da maioria dos reservatórios ( $86^\circ$ - $248^\circ \text{F}$ ). Desse modo, as altas densidades e o poder de solubilização apresentados por alguns fluidos em condições um pouco acima de seus pontos críticos podem ser obtidos em condições de reservatório.

É essencial lembrar que o gás carbônico encontrado no mercado, bem como aquele utilizado para reinjeção, apresenta certas impurezas que influenciam no comportamento de fases e na miscibilidade de misturas petróleo- $\text{CO}_2$ . Exemplos de alguns gases contaminantes são:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.. Trabalho recente<sup>(10)</sup> mostra, entretanto, que os fatores de inchamento das misturas obtidas usando  $\text{CO}_2$  de pureza até 90% molar são bastante próximos daqueles apresentados por misturas contendo  $\text{CO}_2$  puro, a menos que o petróleo seja altamente parafínico ou que o dióxido de enxofre esteja presente.

**A fim de que um projeto de injeção de  $\text{CO}_2$  seja bem elaborado, torna-se necessário o conhecimento do comportamento das fases das misturas petróleo- $\text{CO}_2$  em questão.** Uma breve discussão dos procedimentos normalmente adotados para alcançar tal objetivo será apresentada a seguir.

## 2.1-COMPORTAMENTO DE FASES - DIAGRAMAS DE FASES

O comportamento de fases de uma mistura pode ser representado num espaço tridimensional em função de três variáveis, quais sejam: pressão, temperatura e composição ( $P$ ,  $T$  e  $x$ ). Projeções para uma mistura binária nos planos  $P$ - $T$ ,  $P$ - $x$  e  $T$ - $x$  são utilizadas mais frequentemente devido à maior facilidade de interpretação.

Considere, por exemplo, um diagrama pressão-temperatura de diluição de um componente puro por outro<sup>(4)</sup>. No lado esquerdo da figura 2.2.a, mostra-se a diluição do componente  $C_1$  por  $C_3$ . A curva externa à esquerda do envelope de diluição, sobre a qual está localizado o ponto  $C_1$ , representa a curva de pressões de saturação do componente puro  $C_1$ . A linha externa à direita do envelope de diluição tem um sentido equivalente, só que em termos de  $C_3$ . Dentro do envelope, tem-se várias composições do binário  $C_1$ - $C_3$ . O

mesmo raciocínio é válido para o diagrama localizado no lado direito da figura 2.2.a, mas desta vez o sistema binário é  $C_1$ - $C_2$ . Cada composição do binário  $C_1$ - $C_3$  define um envelope de fases semelhante ao envelope hachuriado mostrado na figura 2.2.a. A curva no lado esquerdo deste envelope é formada por pontos de bolha, enquanto que a do lado direito é resultante da união de pontos de orvalho. Isto também está indicado no diagrama vizinho.

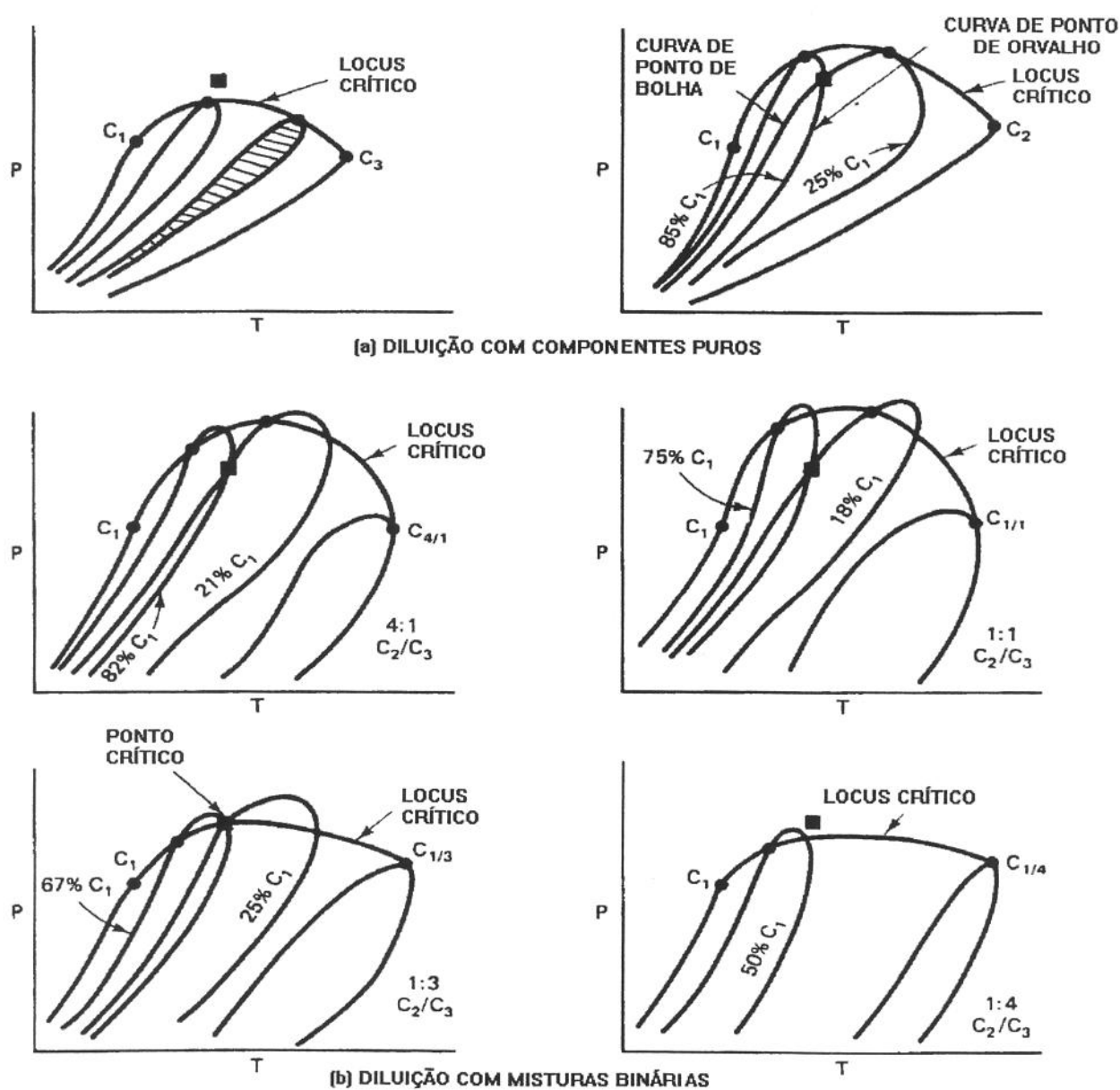


FIGURA 2.2 - DILUIÇÃO ESQUEMÁTICA DE COMPONENTES PUROS E SISTEMAS BINÁRIOS<sup>(4)</sup>

O ponto de encontro dessas duas curvas, para uma dada composição é chamado de ponto crítico de mistura, ou seja, o ponto no qual as duas fases em equilíbrio juntam-se formando uma única fase. Cada composição possui seu ponto crítico de mistura e quando se ligam esses pontos resulta uma curva chamada *locus* crítico. O *locus* crítico está apontado em todos os diagramas da figura 2.2. Acima do *locus* crítico, tem-se um fluido crítico e apenas uma fase, mas dentro do envelope o sistema se divide em duas fases.

Os quadrados pretos em todos os diagramas da figura 2.2 indicam a mesma condição de pressão e temperatura. Comparando os dois diagramas da figura 2.2.a, vê-se que a mesma condição (P,T) se encontra numa região monofásica para o binário  $C_1$ - $C_3$  e dentro de uma região bifásica para o sistema  $C_1$ - $C_2$ . Estes dois diagramas de diluição estão representados na figura 2.3, correspondendo aos lados direito e esquerdo, respectivamente, do diagrama ternário, o qual foi construído na mesma condição (P,T) apontada pelos quadrados pretos da figura 2.2. Note que a diluição de  $C_1$  por  $C_3$  não atravessa o envelope bifásico da figura 2.3, enquanto que a diluição de  $C_1$  por  $C_2$  experimenta mudanças de fases. Outro fato interessante é que, observando o diagrama direito da figura 2.2.a, nota-se que a condição (P,T) em destaque representa ao mesmo tempo um ponto de bolha do binário contendo 25 % de  $C_1$  e um ponto de orvalho para outro binário cuja concentração de  $C_1$  é 85 %, o que mostra que uma dada condição de temperatura e pressão pode ser um ponto de bolha ou de orvalho, dependendo da composição do sistema.

A figura 2.2.b representa diagramas P-T para diluições de sistemas binários, ou seja a formação de misturas ternárias. A diluição do binário  $C_2$ - $C_3$  na proporção fixa de 4:1 por  $C_1$ , indicada no lado superior esquerdo da figura 2.2.b, experimenta transições de fases a 82 % e 21 % do componente  $C_1$ , respectivamente, as quais são também plotadas no diagrama ternário da figura 2.3. Para a diluição da mistura  $C_2/C_3$  (1:3) por  $C_1$ , o *locus* crítico passa através do ponto (P,T) de referência, sendo 25 % de  $C_1$  a composição crítica da mistura ternária, a qual está indicada no diagrama ternário da figura 2.3 como um ponto crítico de mistura (conhecido mais comumente por mistura crítica em equilíbrio de fase líquido-líquido). No ponto fixo de referência, pode existir uma segunda transição de fase - um ponto de orvalho da mistura contendo 67 % de  $C_1$ . Considerando todas as possíveis diluições dentro de um diagrama ternário, os pontos onde existem transições de fases definem uma curva fechada, chamada curva binodal, no interior da qual existe comportamento bifásico e em cujo exterior apenas uma fase é encontrada.

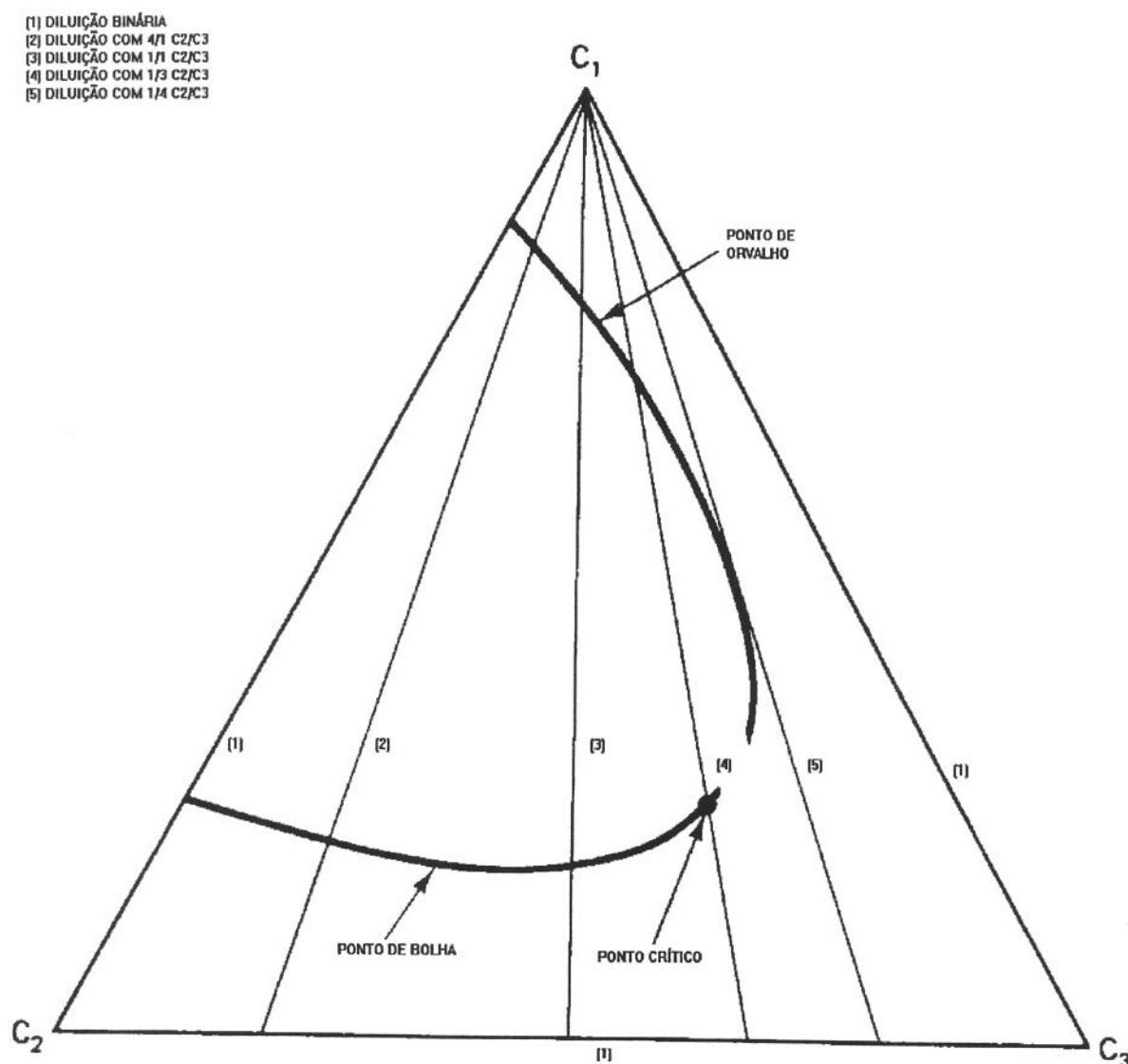


FIGURA 2.3 - DIAGRAMA TERNÁRIO DA DILUIÇÃO DA FIGURA 2.1<sup>(4)</sup>

O diagrama ternário da figura 2.3 é construído a partir de informações do tipo das que estão plotadas nos diagramas da figura 2.2. Partindo da esquerda para a direita no diagrama ternário da figura 2.3, analisa-se a diluição de  $C_1$  por  $C_2$  em dada condição de pressão e temperatura. Começando com 100 % de  $C_1$ , acrescenta-se  $C_2$  até que duas fases sejam observadas. Com o seguimento da diluição, dá-se uma nova transição de fases e a região monofásica aparece novamente. A partir daí, começa-se a diluir os binários  $C_2$ - $C_3$  em razões fixas, tais como as indicadas na figura 2.3.



### 2.1.1-COMPOSIÇÃO DE FASE

Uma característica útil dos diagramas ternários é a possibilidade de representar, além das composições das fases, as composições totais no mesmo diagrama. Considere uma composição  $C_i$  dentro da curva binodal na figura 2.4 então:

$$C_i = C_{i1} * S_1 + C_{i2} * S_2, \quad i = 1, 2, 3 \quad \dots(2.1)$$

onde  $C_{ij}$  é a concentração do componente  $i$  na fase  $j$ , e  $S_j$ , a quantidade relativa da fase  $j$ . Tome, por convenção, a fase 1 como sendo a fase rica em  $C_1$  e a 2 como a fase pobre em  $C_1$ . Desde que  $S_1 + S_2 = 1$ , pode-se eliminar  $S_1$  de duas das equações em 2.1 obtendo:

$$C_2 = \left[ \frac{C_3 - C_{31}}{C_{32} - C_{31}} \right] = \left[ \frac{C_1 - C_{11}}{C_{12} - C_{11}} \right] \quad \dots(2.2)$$

Esta equação diz que uma reta passando através da composição da fase 1 e da composição total tem a mesma inclinação de uma reta que passa através da composição da fase 2 e a composição total. Ambas as linhas são, portanto, meros segmentos da mesma reta que atravessa as composições de fase e total mostradas na figura 2.4.

A região interior à curva binodal pode ser preenchida com um número infinito dessas linhas e amarração, cujo comprimento decresce até zero, quando o ponto crítico de mistura é alcançado. Isto ocorre porque todas as composições são iguais neste ponto. As linhas de amarração, portanto, conectam as composições das fases líquida e gasosa que se encontram em equilíbrio.



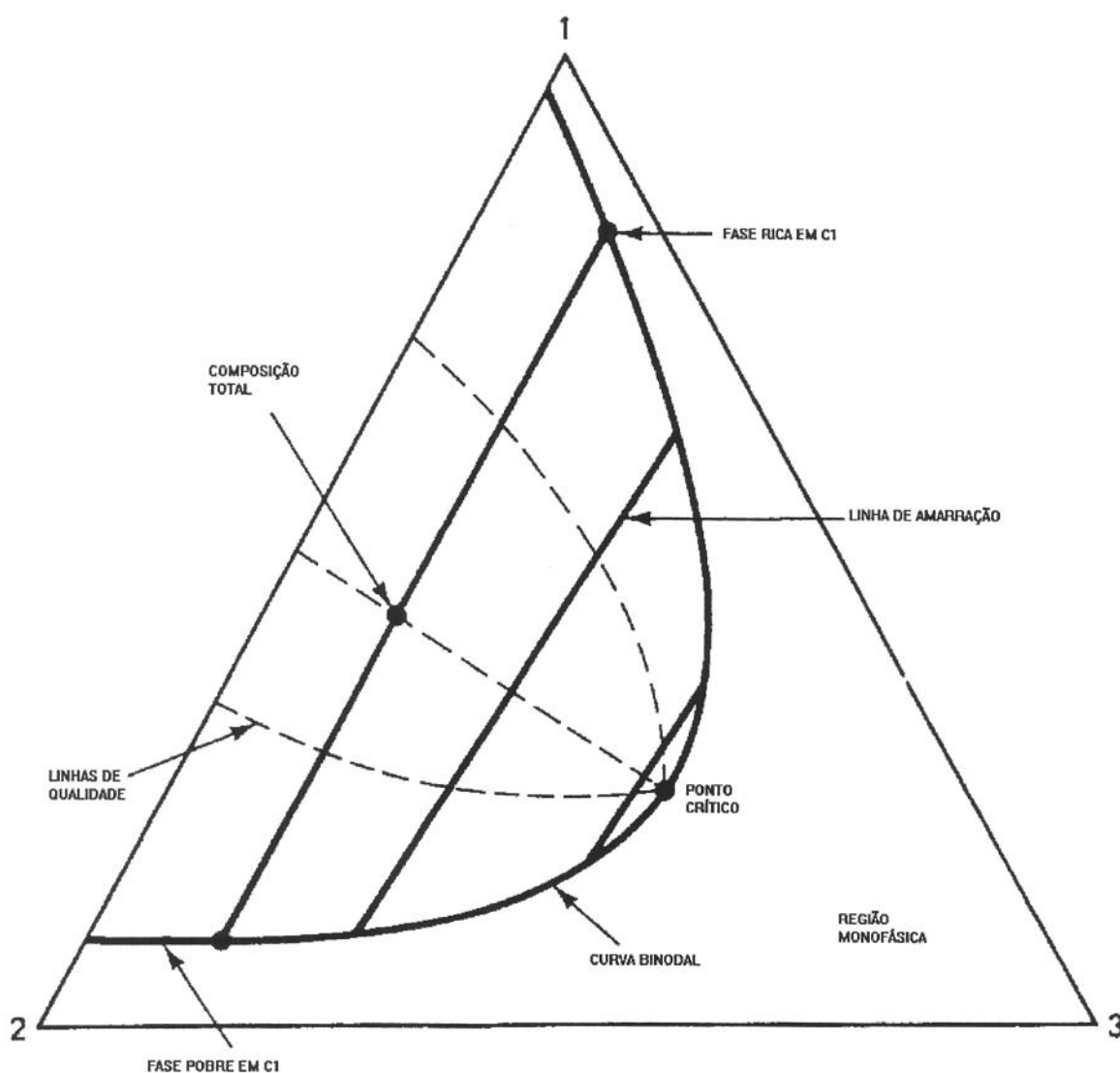


FIGURA 2.4- MODELO DE UM DIAGRAMA TERNÁRIO DEMONSTRATIVO

Qualquer sistema cuja composição total esteja localizada sobre uma dessas linhas de amarração se divide em duas fases com composições dadas pelos extremos desses segmentos de reta.

Além disso, a equação 2.2, por um argumento de semelhança de triângulos, implica que o comprimento do segmento de reta que liga  $C_i$  a  $C_{i1}$  dividido pelo módulo daquele que une  $C_{i2}$  a  $C_{i1}$  equivale à quantidade relativa  $S_2$ . Uma equação desse tipo pode ser deduzida de maneira semelhante para  $S_1$ : fazendo  $S_2$  constante e permitindo  $C_i$  variar, podem-se construir linhas de qualidade, tal como indicado na figura 2.4 que também convergem para o ponto crítico de mistura.

Os diagramas ternários são mais úteis na classificação de injeção de solventes, tal como o  $\text{CO}_2$ , por resultarem em mais informação composicional do que um diagrama Pressão-composição. A figura 2.5 é um exemplo de um diagrama ternário construído por Gardner *et al*<sup>(9)</sup>. Nesse diagrama, a mistura  $\text{CO}_2$ -petróleo é representada por três componentes; um componente leve localizado no vértice superior -  $\text{CO}_2$ , uma fração intermediária do petróleo sobre o vértice direito -  $\text{C}_6^-$ , e uma fração pesada sobre o vértice esquerdo -  $\text{C}_7^+$ . A divisão exata entre os componentes intermediário e pesado do petróleo é indiferente às características gerais do equilíbrio de fases ou ao tipo de miscibilidade. Na figura 2.5, a divisão é entre as frações de pesos moleculares de  $\text{C}_6$  e  $\text{C}_7$ . Portanto, nenhum dos vértices inferiores desse diagrama são componentes puros, daí o motivo de serem designados por pseudocomponentes.

A figura 2.5 representa um exemplo real de um equilíbrio de um sistema petróleo- $\text{CO}_2$ . Nesses sistemas, o equilíbrio de fases é extremamente dependente da temperatura e da pressão (lembre que um diagrama ternário é construído numa condição de temperatura e pressão constantes). Se a pressão de operação for superior à “cricondenbar” (pressão máxima do envelope bifásico de uma mistura) do pseudobinário  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_6^-$ , esses dois “componentes” são miscíveis em todas as proporções. Se a pressão for menor que a “cricondenbar” do pseudobinário  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_7^+$ , para um dado intervalo composicional existe uma região onde o comportamento bifásico predomina ao longo do eixo que liga esses “componentes”. Esse comportamento bifásico se estende para o interior do diagrama ternário, sendo delimitado pela curva binodal. Dentro desse plano limitado, estão as linhas de amarração (do inglês, *tie lines*) cujos extremos representam a composição das fases em equilíbrio. Observe ainda que as linhas de amarração decrescem à medida que se aproxima o ponto crítico de mistura, onde as propriedades das fases são indistinguíveis.

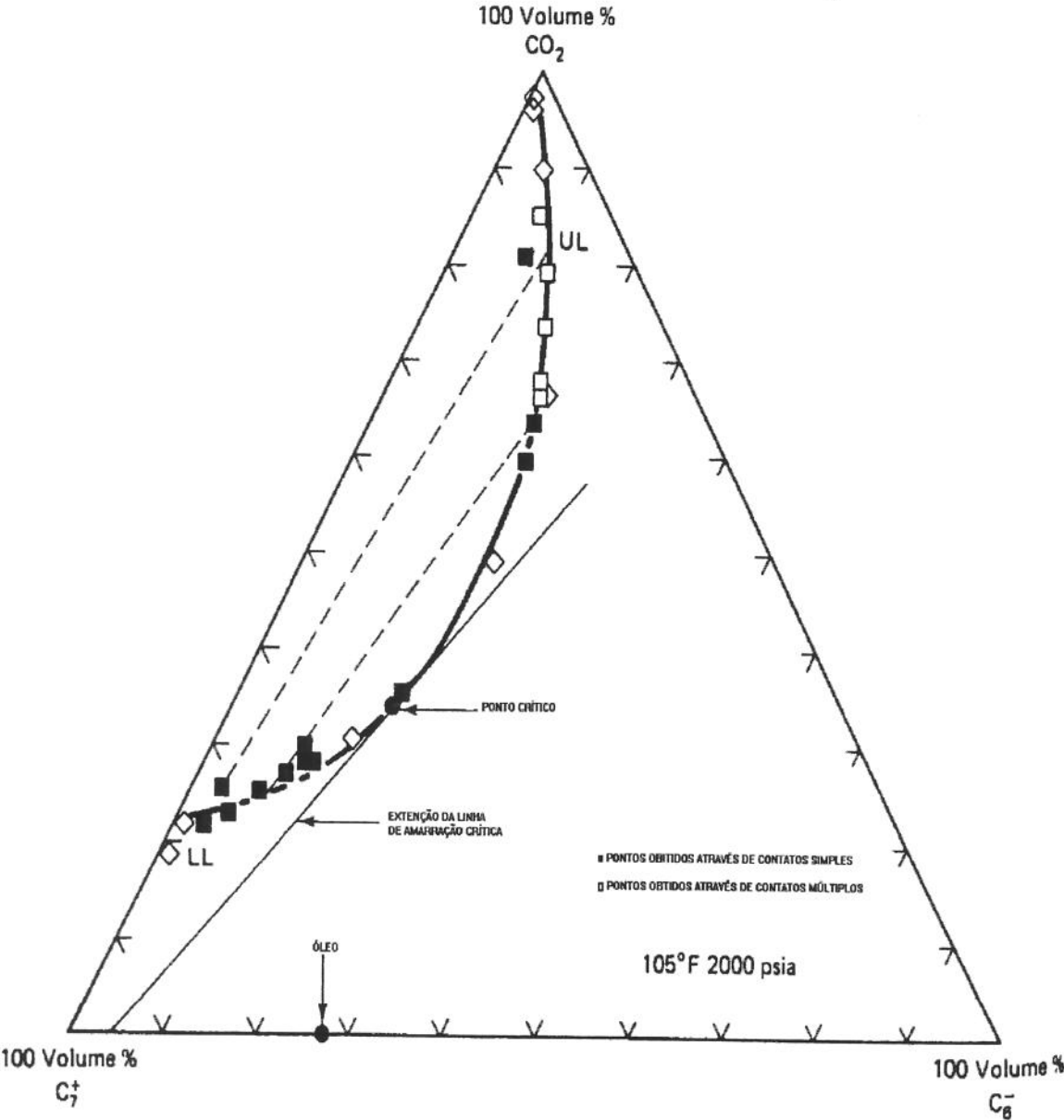


FIGURA 2.5 - DIAGRAMA TERNÁRIO DA MISTURA CO<sub>2</sub>-PETRÓLEO DE WASSON<sup>(9)</sup>

**2.2-DETERMINAÇÃO DA MISCIBILIDADE UTILIZANDO DIAGRAMAS  
TERNÁRIOS DE UM SISTEMA PETRÓLEO- CO<sub>2</sub><sup>(11)</sup>**

A determinação da ocorrência ou não de vaporização ou condensação durante uma injeção de CO<sub>2</sub> está relacionada diretamente com o equilíbrio de fases do sistema petróleo-

CO<sub>2</sub>. Em reservatórios que apresentam pressões e temperaturas altas, o mecanismo de miscibilidade é usualmente através de vaporização de componentes do petróleo. Em temperaturas baixas, o mecanismo é melhor descrito pela condensação do CO<sub>2</sub> na fase petróleo. Quando os contatos entre o CO<sub>2</sub> e o petróleo desenvolvem fases modificadas que são miscíveis, o processo de deslocamento é definido como miscível através de múltiplos contatos. Dependendo do comportamento de fases, esses múltiplos contatos podem acontecer muito próximos do poço e serem quase tão eficientes quanto um processo miscível ao primeiro contato. Geralmente a ocorrência de miscibilidade entre dois fluidos pode dar-se de duas maneiras:

\*Miscibilidade ao primeiro contato, ou

\*Miscibilidade através de múltiplos contatos.

### 2.2.1-MISCIBILIDADE AO PRIMEIRO CONTATO

A miscibilidade ao primeiro contato pode ser representada num diagrama pressão-composição por uma linha isobárica que não passa através da região multifásica. Tal processo é mostrado na figura 2.6 pela linha 1-2<sup>(11)</sup>, isto é, na pressão e temperatura de reservatório dadas, o petróleo de reservatório (1) e o CO<sub>2</sub> (2) são miscíveis em todas as proporções.

Se a pressão de interesse fosse, por exemplo, 4000 psi teríamos uma região bifásica para composições de CO<sub>2</sub> entre 48 % e 83 %. A uma concentração de CO<sub>2</sub> de 60 % na mesma pressão, a mistura petróleo-CO<sub>2</sub> se divide em duas fases, sendo 80% para a fase líquida. Supondo que a temperatura na qual este diagrama foi construído correspondesse à do reservatório, este diagrama mostraria aos projetistas de uma injeção de CO<sub>2</sub> que pares de pressão-composição resultariam num sistema miscível ao primeiro contato. Para construir um diagrama de Pressão-Composição, como o que está representado na figura 2.6, são utilizados dados obtidos em experimentos de expansão a composição constante.

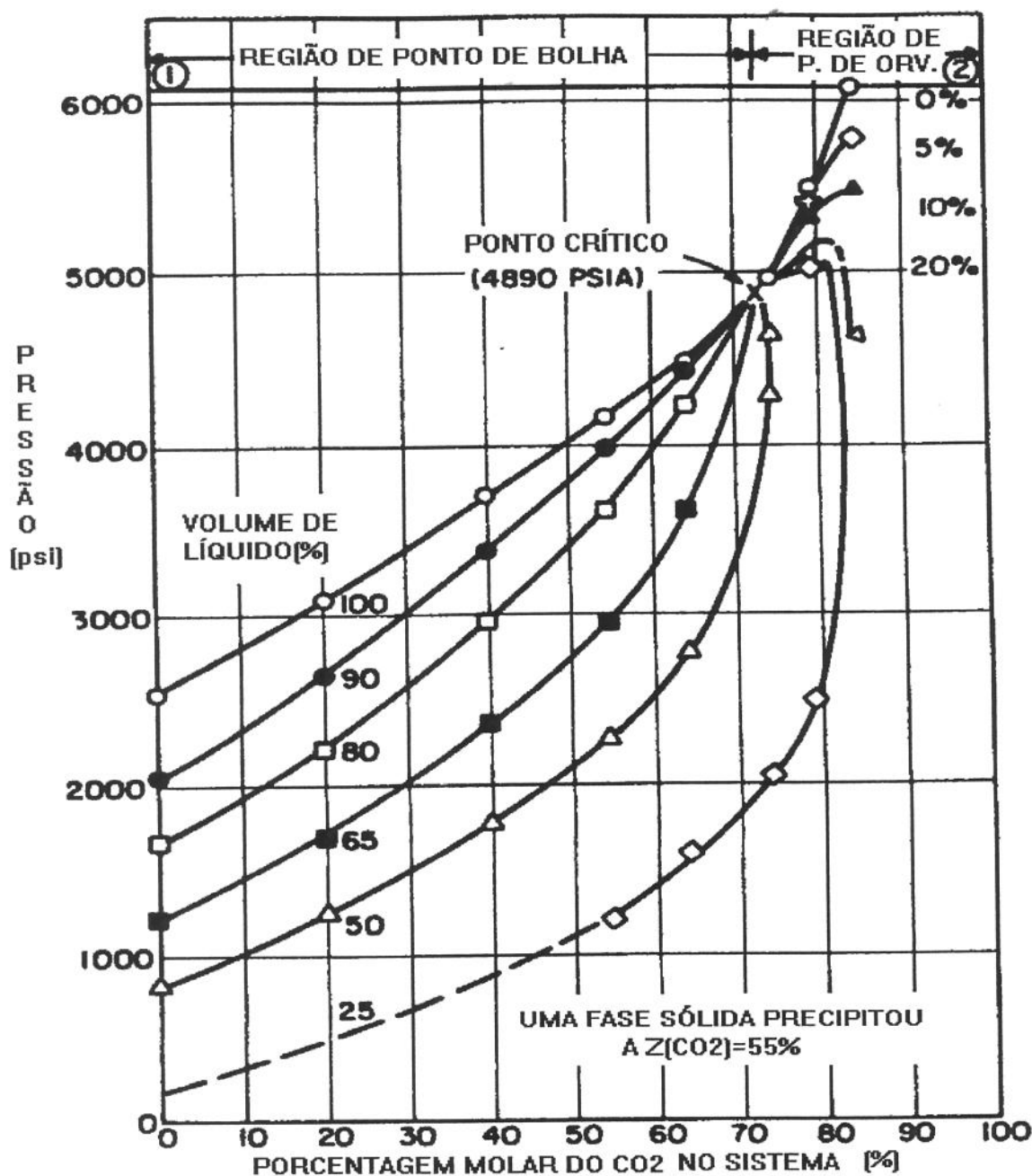


FIGURA 2.6 - DIAGRAMA DE FASE DE UMA MISTURA PETRÓLEO-CO<sub>2</sub><sup>(11)</sup>

Nestes experimentos, uma mistura de petróleo-CO<sub>2</sub> a uma pressão acima da pressão de bolha passa por um processo de redução de pressão, onde dados de pressão-volume a temperatura constante são anotados.

Abaixo do ponto de bolha de uma dada mistura de petróleo-CO<sub>2</sub>, efetuam-se as leituras de catetômetro as quais são convertidas em porcentagens volumétricas da fase líquida. Fazendo-se este teste para várias concentrações de CO<sub>2</sub>, podemos determinar, além

do envelope de fases, a distribuição interna das mesmas, tal como apresentado na figura 2.6. As curvas de porcentagem de líquido convergem para o ponto crítico de mistura.

Como os experimentos de expansão a composição constante são demorados, principalmente para petróleos muito viscosos, o que normalmente se faz para construir um diagrama Pressão-Composição é ajustar um modelo termodinâmico, como uma equação de estado, com um número menor de dados experimentais e fazer previsões utilizando um programa *flash* - um programa que determina as porcentagens das fases além das composições dos componentes em cada fase. Isto reduz a carga experimental necessária ao projeto.

Uma maneira alternativa de observar o processo de miscibilidade ao primeiro contato é através dos diagramas ternários. A figura 2.7 é um diagrama idealizado com a finalidade de explicar como se determina o tipo de miscibilidade. Suponha então, que o componente A seja adicionado à mistura de C com D representada pelo ponto B. A composição resultante cairá sobre uma linha reta unindo A e B. A composição final da mistura de A com B dependerá do número de moles de A e B combinados. Se todas as misturas de A e B, representadas pela linha pontilhada, caírem dentro da região monofásica, então estas serão misturas miscíveis ao primeiro contato. Entretanto, para o caso mostrado, algumas misturas se situam na região bifásica, significando que elas não serão miscíveis e se separarão em duas fases com distintas composições. Por exemplo, se uma mistura de A e B tem uma composição total representada pelo ponto AB, duas fases estarão presentes com composições localizadas nas extremidades da linha de amarração que passa pelo ponto AB. Uma das fases será uma mistura rica no componente A mostrada pelo ponto a', enquanto a outra será rica no componente D, sendo representada pelo ponto d'. A quantidade de cada fase presente é inversamente proporcional à distância das extremidades ao ponto AB.

Note ainda que as linhas de amarração não são usualmente linhas paralelas já que o gás A injetado não se distribui uniformemente quando duas fases estão presentes. Pela mesma razão, o ponto crítico de mistura quase nunca se localiza no pico da curva binodal.

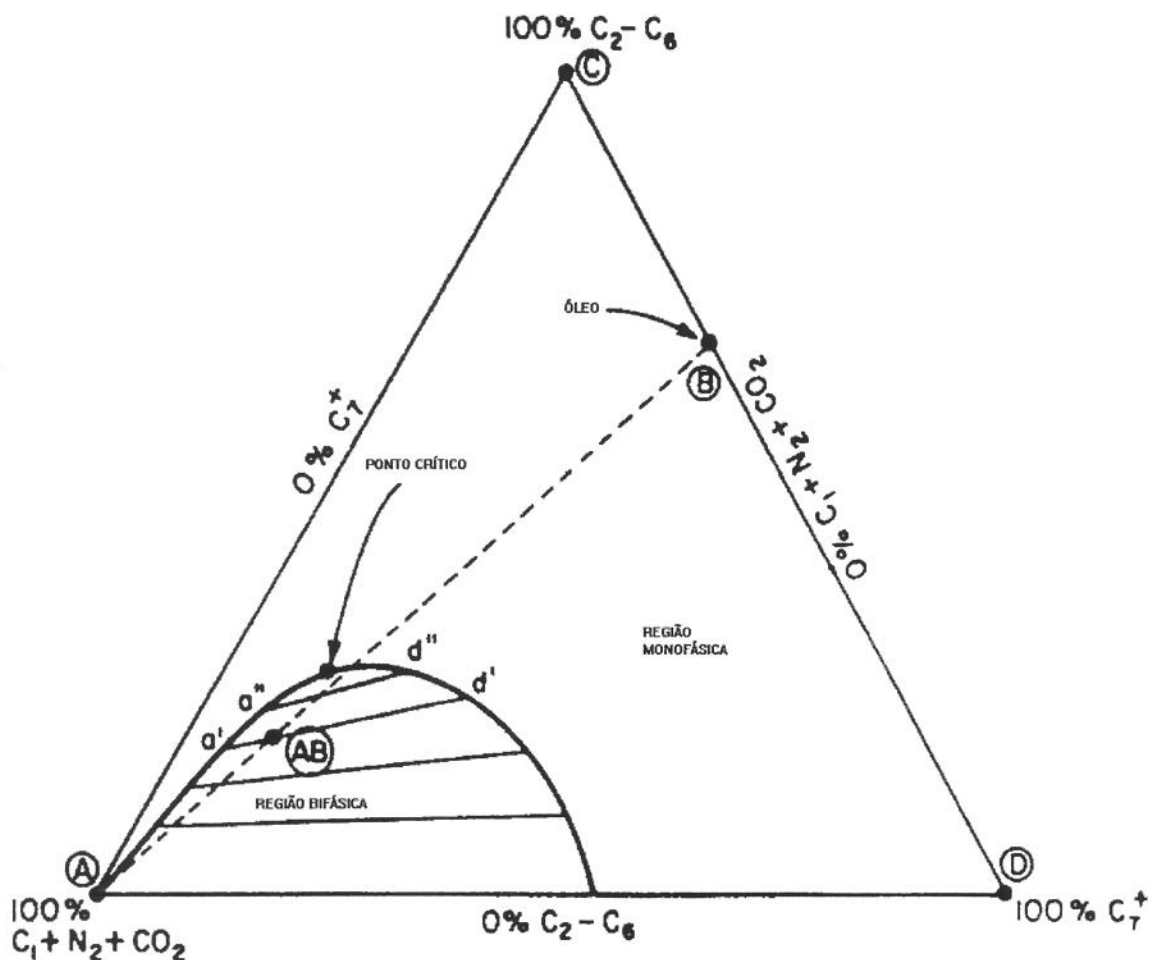


FIGURA 2.7 - DIAGRAMA TERNÁRIO DEMONSTRATIVO<sup>(10)</sup>

Como mencionado anteriormente, a miscibilidade ao primeiro contato ocorre quando uma linha pode ser traçada entre o fluido injetado e o de reservatório sem passar pela região bifásica. Um esquema idealizado deste processo é mostrado na figura 2.8. Note que na temperatura de reservatório constante, o tamanho do envelope bifásico diminui com o aumento da pressão de deslocamento. De fato, em pressões muito altas, a região bifásica pode até desaparecer. A partir desse diagrama é fácil de verificar que uma pressão mínima de 5000 psi é necessária para atingir miscibilidade ao primeiro contato. Em pressões de injeção mais baixas, vaporização do petróleo ou condensação do  $\text{CO}_2$  podem ocorrer e a miscibilidade através de múltiplos contatos pode ou não ser desenvolvida, dependendo da relação entre a composição do petróleo de reservatório, a linha de amarração crítica e o envelope bifásico.

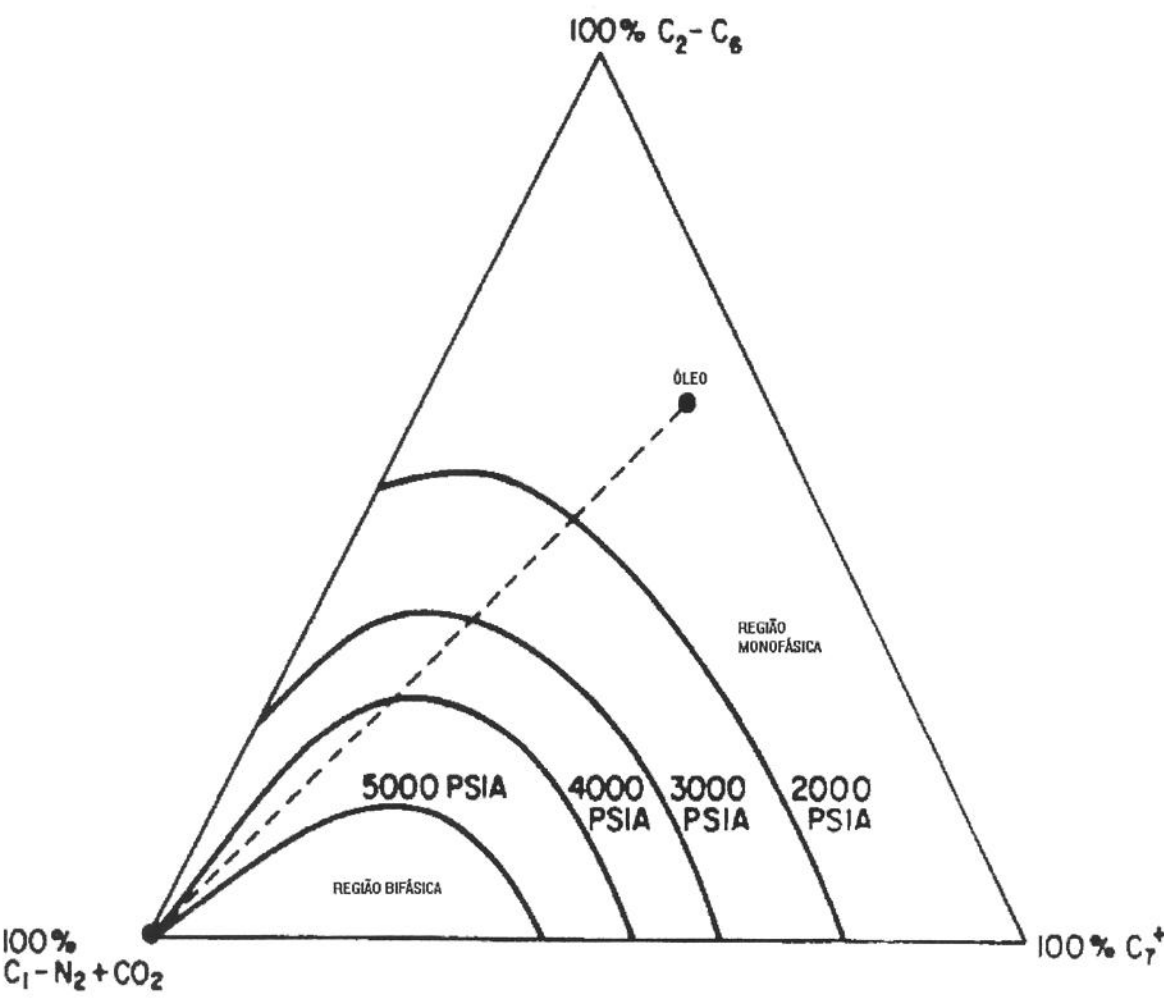


FIGURA 2.8 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO TAMANHO DO ENVELOPE BIFÁSICO<sup>(10)</sup>



## 2.2.2-MISCIBILIDADE ATRAVÉS DE MÚLTIPLOS CONTATOS

Em reservatórios de altas temperaturas, a extração de  $C_2$  até  $C_{30}$  por  $CO_2$  pode ocorrer após muitos contatos, conduzindo ao desenvolvimento de uma fase gasosa rica em hidrocarbonetos que pode ser miscível com o petróleo ainda não contactado.

O desenvolvimento de miscibilidade pela volatilização de hidrocarbonetos do petróleo pelo  $CO_2$  pode ser visualizado conceitualmente por meio de um diagrama ternário construído por Metcalfe e Yarborough<sup>(7)</sup> que está reproduzido na figura 2.9. Esta figura representa o envelope bifásico para um deslocamento de gás a uma dada condição de temperatura e pressão, bem como o caminho previsto por Hutchinson e Braun<sup>(6)</sup> para o processo de vaporização. De acordo com esses dois últimos autores, o vapor deve ser enriquecido continuamente extraindo componentes intermediários da fase líquida - o petróleo original.

Na figura 2.9, a miscibilidade é atingida do seguinte modo. Ligando o ponto que representa 100% de  $C_1 + N_2 + CO_2$  ao ponto O, onde se localiza a composição do petróleo de reservatório, por uma linha reta, atravessa-se a região bifásica. Como foi dito, o sistema petróleo- $CO_2$  se divide em duas fases para qualquer composição dentro do plano binodal. Desse modo, quando o segmento de reta que une o ponto que representa  $C_1 + N_2 + CO_2$  ao ponto O, cruza a linha de amarração AB, o sistema se divide em duas fases cujas composições estão sobre as curvas de bolha e de orvalho para as fases líquida e gasosa, respectivamente. Note que a composição da fase gasosa resultante é representada agora pelo ponto B, enquanto que a da fase líquida localiza-se sobre o ponto A. Ligando o ponto B ao ponto O, ou seja, contactado o vapor resultante do primeiro contato com o petróleo, cruza-se a linha de união CD obrigando o sistema a se dividir novamente em duas fases com a composição da fase líquida no ponto C e a da fase gasosa no ponto D. Deste modo, o gás que irá contactar o petróleo original, localizado a jusante da frente de injeção, vai adquirindo uma composição cada vez mais próxima do ponto crítico de mistura, isto é, o gás injetado vai enriquecendo em componentes do petróleo. Esse enriquecimento da fase gasosa continua até que seja atingida a composição crítica. Observe que se tenta explicar o fenômeno como se o gás e o petróleo interagissem por bateladas, mas na verdade essa interação é contínua à medida que a frente de injeção avança em direção aos poços produtores.

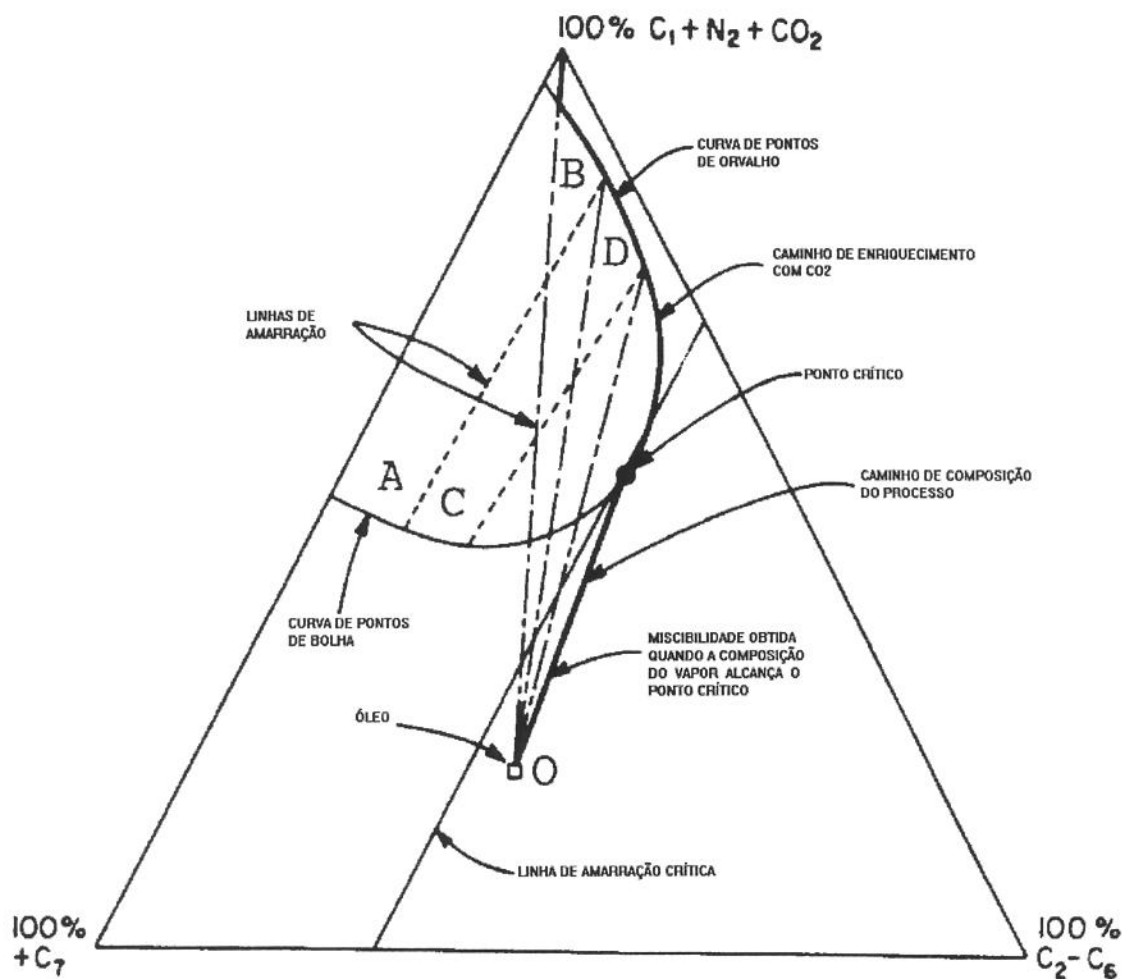


FIGURA 2.9 - ESQUEMA DE MISCIBILIDADE CAUSADA POR VAPORIZAÇÃO DEVIDO AOS MÚLTIPLOS CONTATOS<sup>(7)</sup>

Devido ao fato de a composição crítica ser seguidamente desmantelada por efeitos de dispersão, esta deve ser continuamente restabelecida. Note ainda a existência de uma linha de amarração crítica na figura 2.9. A fim de que o processo de vaporização através de miscibilidade por múltiplos contatos seja bem sucedido, a composição do fluido de reservatório deve cair do lado direito da linha de amarração crítica. Se ambos os fluidos estão do lado esquerdo, a vaporização acontecerá, mas não na quantidade suficiente para promover a miscibilidade.

## 2.3-SIMULADORES NUMÉRICOS DE RESERVATÓRIO

A injeção de  $\text{CO}_2$  em um reservatório de petróleo é acompanhada por surgimento e/ou extinção de fases, sendo que em geral um comportamento multifásico é apresentado. Este é, portanto, um problema de difícil simulação. Modelos que permitem acompanhar mudanças na quantidade relativa e composição das várias fases presentes numa dada condição de pressão e temperatura, além da descrição dos fluxos dos fluidos, são chamados simuladores numéricos de reservatório. Esses modelos se valem de equações de estado para descrever o comportamento PVT (pressão-volume-temperatura) de fluidos. Aqueles que são mais aplicáveis à injeção de  $\text{CO}_2$  enquadram-se em três grupos gerais<sup>(8)</sup>:

- \* Simuladores Miscíveis
- \* Simuladores Composicionais
- \* Simuladores Híbridos

Os simuladores miscíveis ignoram o comportamento de fases, mas consideram os efeitos de caminhos preferenciais, enquanto que os modelos composicionais consideram o primeiro, mas não o segundo efeito, sendo ainda afetados por dispersão numérica, que altera o cálculo da eficiência do processo. Nenhum dos simuladores disponíveis no momento é capaz de modelar todos os fatores que influenciam a eficiência do processo, apresentando limitações que devem ser consideradas na avaliação de resultados de simulações. Entretanto, é inviável a execução de todos os experimentos que forneceriam as informações experimentais, a fim de conhecer a sensibilidade da recuperação de petróleo com respeito a propriedades variáveis particulares.

Finalmente, devemos estar atentos à escolha dos experimentos a serem executados para servirem de suporte a esses simuladores. É aconselhável a execução de simulações numéricas antes da execução do trabalho, afim de orientar a qualidade e quantidade de dados de laboratório.

## 2.4-EXPERIMENTOS REQUERIDOS

Com a finalidade de ajustar os modelos matemáticos para melhor prever dados de laboratório, uma série de experimentos que são comumente efetuados incluem:

- \* Deslocamentos através de meio poroso não consolidado,
- \* Deslocamentos através de testemunhos saturados com petróleo,

\* Análises PVT e de comportamento de fases (ponto de bolha, expansão a composição constante, equilíbrio líquido-vapor, liberação diferencial, experimentos de múltiplos contatos, etc.).

Discutiremos a seguir os objetivos e limitações de cada um dos experimentos citados.

#### **2.4.1-DESLOCAMENTO ATRAVÉS DE MEIO POROSO NÃO CONSOLIDADO<sup>(12)</sup>**

Os deslocamentos com CO<sub>2</sub> de amostras de petróleo recombinado contidas nos poros de areia ou bolinhas de vidro empacotadas em serpentinas são os que mais se aproximam de um experimento padrão para avaliar as pressões de injeção de CO<sub>2</sub> num dado reservatório. A serpentina empacotada é utilizada por ser um meio para a mistura de petróleo-CO<sub>2</sub> fluir num processo de múltiplos contatos, que se aproxima muito de um deslocamento ideal. Um deslocamento bem miscível e quase linear é obtido devido à uniformidade do meio poroso e ao pequeno diâmetro do tubo. O experimento isola os efeitos de comportamento de fase, pois os caminhos preferenciais do CO<sub>2</sub> através do petróleo são inibidos pelas paredes do tubo e pela zona de transição. Foi observado por alguns autores que as técnicas experimentais apresentam grandes discrepâncias<sup>(7)</sup>. As não uniformidades dos resultados decorrem do fato da recuperação ser função não apenas do comportamento de fases, mas também, em menor grau, da taxa de deslocamento e do nível de dispersão, que por sua vez está relacionado com o diâmetro das partículas e com a taxa de deslocamento. Portanto, diferenças nos diâmetros e comprimentos dos tubos utilizados, bem como nas taxas de deslocamento afetam a recuperação. De qualquer modo, este tipo de experimento fornece informações relativas ao efeito da pressão sobre a eficiência de deslocamento, indicando uma pressão mínima, abaixo da qual a miscibilidade não pode ser atingida (pressão mínima de miscibilidade). Os dados obtidos nesses testes não fornecem informações sobre saturações de testemunhos em laboratório e muito menos em escala de campo, podendo, entretanto, serem usados para investigar efeitos de contaminação do CO<sub>2</sub> por nitrogênio, metano, gás sulfídrico, etc.. Finalmente, como não existe um consenso na indústria do petróleo quanto a um experimento padrão, cada pesquisador tem projetado seu equipamento dentro dos limites reportados em estudos anteriores e mantido uma consistência ao longo de sua investigação. Uma dificuldade adicional advém do fato de que existem muitos métodos para avaliar os dados provenientes de um experimento padrão. Um

resumo de definições de pressão mínima de miscibilidade utilizadas por vários autores é apresentado a seguir<sup>(13)</sup>:

- (1) A pressão acima da qual não ocorre mudança apreciável na recuperação de petróleo<sup>(14)</sup>,
- (2) A pressão na qual 80 % do volume total de petróleo contido nos poros do pacote no interior da serpentina é recuperado, quando a razão gás-óleo, RGO, se iguala a 40.000 pés cúbicos padrões por barril de petróleo<sup>(5)</sup>,
- (3) A menor pressão na qual a recuperação, após a injeção de CO<sub>2</sub> numa quantidade equivalente a 1.2 vezes o volume dos poros do pacote, alcança recuperação próxima da máxima, enquanto exhibe fluidos da zona de transição que pareçam resultar de miscibilidade através de múltiplos contatos. Neste ponto, a curva de pressão versus recuperação experimenta uma mudança severa de inclinação<sup>(15)</sup>,
- (4) A pressão em que um mínimo de 85 % do petróleo contido nos poros do pacote é recuperado no momento no qual o CO<sub>2</sub> injetado começa a surgir na outra extremidade, com 95-98 % de recuperação após injetados 1.2 vezes o volume dos poros, sem a existência de fluxo bifásico<sup>(16)</sup>,
- (5) A pressão na qual 90 % do petróleo contido nos poros do pacote é recuperado no momento em que o CO<sub>2</sub> surge na saída, sem existência anterior de fluxo bifásico na saída da serpentina.

Embora seja certo que a pressão mínima de miscibilidade para um dado sistema dependa da definição utilizada, não está tão claro se as diferenças nos valores experimentais são muito significativas<sup>(13)</sup>.

#### 2.4.2-DESLOCAMENTOS ATRAVÉS DE TESTEMUNHOS<sup>(12)</sup>

Em testes de deslocamento através de testemunhos freqüentemente se faz necessário o uso de testemunhos maiores que os comumente usados em análises petrofísicas. Em testes onde a recuperação depende da vazão, deve-se usar um testemunho longo. Em estudos de injeção de água, por exemplo, os efeitos da pressão capilar são minimizados com o uso desses testemunhos aumentados.

A fim de obter um meio poroso com comprimento adequado, agrupam-se alguns testemunhos pequenos em série. Na montagem desta seqüência deve haver um esquema de agrupamento de modo a obter um total representativo da contribuição de cada elemento, ou

seja, devem ser mantidas as características de cada unidade no testemunho formado. Por isso, diversas propriedades de cada elemento devem ser determinadas experimentalmente, algumas das quais incluem: porosidade, permeabilidade, heterogeneidade, saturação inicial de água, etc.. Os testemunhos pequenos devem ser agrupados formando um testemunho o mais homogêneo possível.

Existem muitas maneiras de sequenciar os elementos que formam o testemunho. Seria muito simples contornar o problema, se todos os testemunhos apresentassem as mesmas propriedades físicas e as mesmas distribuições e saturações iniciais. Na prática, porém, cada unidade tem suas propriedades, e para cada posicionamento dessas unidades resultam diferentes valores em testes de deslocamento. Tenha-se em mente que o testemunho formado deve ser o mais representativo possível e que existe um valor ótimo de comprimento, de modo a fornecer resultados precisos e seguros. Um dos modos de sequenciar os testemunhos está baseado na permeabilidade dos mesmos. Assim, pode-se optar por distribuí-los em ordem crescente ou decrescente de permeabilidade, o que resulta num maior ou menor gradiente de pressão, respectivamente, na saída do testemunho.

Devem-se arranjar os testemunhos de modo a formar uma série tendo como objetivos:

- \* Evitar grandes gradientes de pressão. Isso leva a sequenciar os elementos em ordem decrescente de permeabilidade. Um sistema homogêneo é sempre assumido nas equações de escoamento e experimentos de gás a pressão constante.
- \* Os valores das propriedades de cada testemunho devem ser levados em conta, pois contribuem para o valor final da série formada.

Determinado o sequenciamento dos testemunhos, o passo seguinte é o cálculo do comprimento total do conjunto. Para isto, fazem-se medidas de heterogeneidade com deslocamento de nitrogênio ou hélio, para cada testemunho. Tais testes têm basicamente os seguintes objetivos:

- \* Verificar os valores de permeabilidade. Alguns elementos podem apresentar fraturas internas do tipo transversal e apertada, as quais podem ser detectadas. O testemunho portador deste tipo de defeito apresenta um surgimento quase imediato do gás na saída por ocasião do teste de heterogeneidade.
- \* Teoricamente, existe um comprimento da série de testemunhos acima do qual a heterogeneidade se mantém constante. Na prática, plota-se a porcentagem de  $N_2$  ou He na saída do testemunho contra o comprimento da série, começando com um



elemento e assim por diante. O comprimento a partir do qual a recuperação torna-se quase invariável, será o tamanho ideal da série.

Resumindo, para se formar uma série de testemunhos de modo a obter um sistema o mais representativo possível deve-se:

- (1) Selecionar criteriosamente os testemunhos. O ideal é ter-se valores pouco afastados de permeabilidade.
- (2) Começar a montagem da série pelo fim (região de produção). Os elementos de maior permeabilidade devem ficar no início.
- (3) Verificar e medir cuidadosamente todas as propriedades dos testemunhos a serem utilizados.
- (4) Fazer testes de heterogeneidade em cada testemunho para confirmar valores de permeabilidade e na montagem da série, a fim de confirmar o valor ótimo do comprimento da mesma.

Após construída a série esta é saturada com o petróleo do reservatório de interesse. Em seguida, o petróleo é deslocado com gás carbônico a fim de obter informações que servirão de suporte aos simuladores.

Experimentos desta natureza são os de mais difícil interpretação porque, mesmo em deslocamentos lineares, a eficiência pode ser afetada por mecanismos tais como: segregação gravitacional, caminhos preferenciais, canalização ou desvio do petróleo devido às heterogeneidades do testemunho e “trapeamento” ou escudagem do petróleo. Apesar das citadas dificuldades, as saturações de testemunhos parecem apropriadas devido a pelo menos três evidências<sup>(8)</sup>: (1) O CO<sub>2</sub> pode mobilizar petróleo terciário sob condições mais próximas daquelas apresentadas no campo, (2) Dados de saturação de petróleo da zona varrida podem ser usados para estimar a recuperação máxima a partir daquela porção do reservatório contactada pelo CO<sub>2</sub>, e (3) Alteração da permeabilidade da formação seja por precipitação de asfaltenos, migração de finos da própria formação, ou por dissolução de minerais carbonáticos.

#### 2.4.3-EXPERIMENTOS PVT<sup>(17)</sup>

Os dados PVT são obtidos em uma célula de aço inoxidável a qual resiste a pressões e temperaturas relativamente altas. Um espelho e uma janela de vidro permitem a observação visual do interior da célula, cuja temperatura é controlada por meio de uma manta elétrica

que a envolve. A pressão, que é lida por intermédio de um manômetro, é controlada através de uma bomba manual de mercúrio.

2.4.3.1-PONTO DE BOLHA<sup>(17)</sup>

Para determinar o ponto de bolha de um sistema petróleo-CO<sub>2</sub>, leva-se o mesmo a uma condição tal que só a fase líquida existe, aumentando-se a pressão da célula de equilíbrio. Mantendo-se a temperatura constante, diminui-se lentamente a pressão até o surgimento da primeira bolha. Como nem sempre a observação visual é segura, medem-se vários pares de pressão-volume e plotam-se tais valores num gráfico. O ponto de bolha é a pressão onde ocorre uma mudança brusca na inclinação da curva pressão-volume. Tal mudança é função da grande variação da compressibilidade do sistema, devido ao surgimento da fase gasosa.

2.4.3.2-EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE (E.C.C.)<sup>(17)</sup>

Neste tipo de experimento a célula PVT é mantida na temperatura de reservatório. Uma amostra é submetida a incrementos negativos de pressões, indo desde valores da ordem de 10.000 psi até a pressão atmosférica (14.7 psi). O volume no ponto de saturação, V<sub>sat</sub>, é utilizado como um valor padrão e os dados são apresentados como valores relativos, ou seja, o volume do sistema a uma dada pressão dividido pelo volume de saturação. Os volumes das fases a cada pressão, abaixo do ponto de bolha, são anotados. A figura 2.10 representa um esquema simplificado do processo de expansão a massa constante.

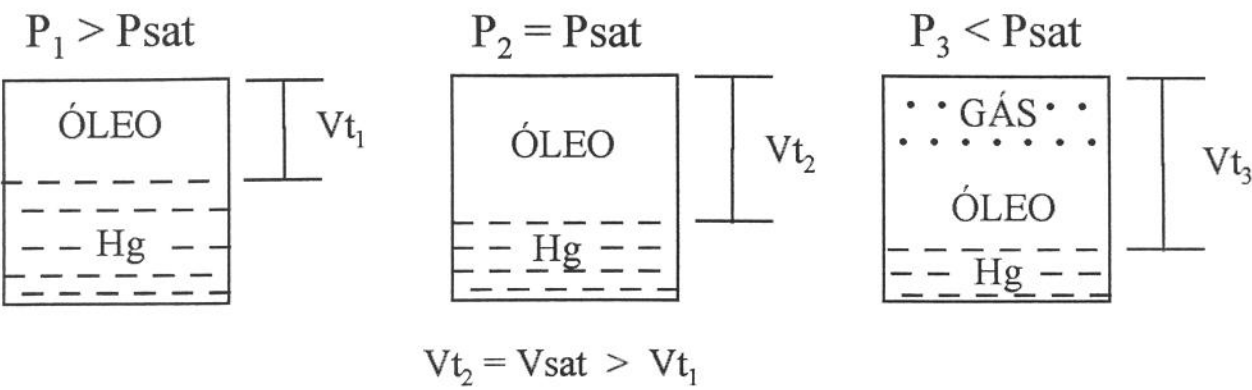


FIGURA 2.10 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE DE UM SISTEMA PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>



2.4.4-EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (E.L.V.)

Quando se pretende utilizar dados composicionais para ajustar uma equação de estado, é necessário fazer amostragens para análises das fases. Os testes E.L.V. são análogos aos anteriores com a diferença de que se efetua o isolamento das fases separadas numa pressão de interesse e as informações composicionais são obtidas através da análise instrumental das fases, por exemplo, através de cromatografia.

2.4.4.1-LIBERAÇÃO DIFERENCIAL<sup>(17)</sup>

O sistema de interesse é mantido em condições de reservatório. A pressão é reduzida e, abaixo do ponto de bolha, onde duas fases estão presentes, executa-se a extração da fase gasosa, para as condições padrões, ou seja, 14.7 psi e 60.08 °F. Este procedimento é executado mais algumas vezes até que a pressão atinja normalmente o valor de 14.7 psi. Peso específico, fator volume formação e porcentagens volumétricas das fases separadas em cada pressão podem ser medidos, além da razão gás-óleo, para fins de ajuste da equação de estado. A figura 2.11 é uma representação esquemática do processo de liberação diferencial.

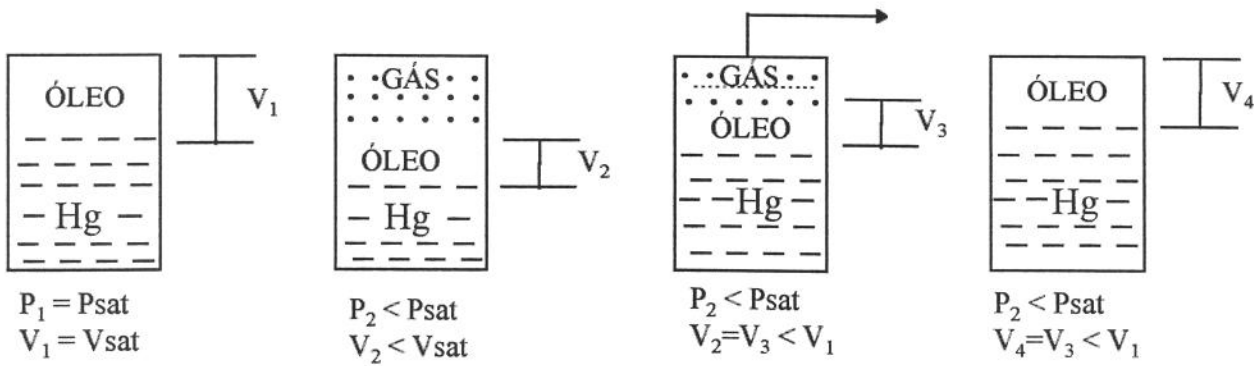


FIGURA 2.11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DE UM SISTEMA PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>

2.2.4.2-EXPERIMENTOS DE MÚLTIPLOS CONTATOS CONTÍNUOS<sup>(9)</sup>

Os dois últimos experimentos acima descritos simulam contatos simples do CO<sub>2</sub> com o petróleo. De fato, quando o gás carbônico é injetado num meio poroso, este à medida que

vai se deslocando, torna-se mais rico em componentes do petróleo até em torno de  $C_{20}$ . Gardner, Orr e Patel mostraram que a fase superior do primeiro contato petróleo- $CO_2$  contém algum material com número de átomos de carbono superior a 35, o que sugere uma extração bastante intensa<sup>(9)</sup>. Este enriquecimento faz com que as propriedades da frente que se desloca se aproximem cada vez mais daquelas apresentadas pelo petróleo. Deste modo, aumenta mais a afinidade das espécies presentes na zona de transição e a miscibilidade pode, eventualmente, ser atingida. A fim de melhor compreender estes mecanismos, experimentos de múltiplos contatos são executados em laboratórios. Nestes, injeta-se inicialmente petróleo e  $CO_2$  numa célula de equilíbrio munida de um visor e, após atingido o equilíbrio, efetua-se a completa retirada de uma das fases, preferencialmente a fase superior. Esta fase é forçada a interagir com petróleo original e um teste de expansão a composição constante é executado para determinação do envelope de fases. Eventualmente, análises composicionais podem ser efetuadas. Corrido o teste de E.C.C., conduz-se o sistema à mesma pressão onde foi efetuada a primeira retirada de gás e isola-se novamente a fase superior para promover novo contato com petróleo original e assim por diante. Deve ser lembrado que nem todo petróleo presente num meio poroso é deslocado, restando uma certa cota de petróleo residual. Como o  $CO_2$  é injetado continuamente, existe também um contato do tipo  $CO_2$ -petróleo residual. Este contato ocorre preferencialmente próximo da região de injeção, e é simulado em laboratório fazendo-se interagir em uma célula de equilíbrio a fase inferior, acima citada, com  $CO_2$ , procedendo-se de modo análogo ao efetuado para a fase superior.

## 2.5-PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

A pressão mínima de miscibilidade é a menor pressão na qual uma dada quantidade de  $CO_2$  se dissolve completamente em um petróleo. No sentido termodinâmico, esta pode ser considerada em termos da “cricondenbar”<sup>(13)</sup> - a pressão máxima de um envelope bifásico.

Considerando o sistema petróleo- $CO_2$  em termos de três componentes, é possível dar uma definição precisa da pressão mínima de miscibilidade usando um diagrama ternário. A pressão mínima de miscibilidade ao primeiro contato é a menor pressão na qual uma linha reta ligando a composição do gás injetado à do fluido de reservatório não atravessa a região bifásica. Para o caso de a miscibilidade se desenvolver através de múltiplos contatos teremos: Caso o mecanismo seja o de vaporização de componentes do petróleo para a fase

vapor, a linha de amarração crítica passará através da composição do fluido de reservatório original. Similarmente, se o mecanismo for o de condensação do vapor injetado no fluido de reservatório, a linha de amarração crítica passará através da composição do gás injetado. A definição pode ser em princípio extendida para fluidos multicomponentes, mas nesse caso não será rigorosamente possível representar os resultados em um diagrama ternário, devido à troca de componentes entre os grupos de pseudocomponentes representados nos três vértices do triângulo.

Como já foi mencionado, é de fundamental importância para a realização de um projeto de injeção de  $\text{CO}_2$  o conhecimento da pressão mínima de miscibilidade (PMM) da mistura petróleo de reservatório- $\text{CO}_2$ , a qual é obtida experimentalmente por meio de deslocamentos através de meios porosos não consolidados. Entretanto, por serem esses experimentos demorados e caros, principalmente quando se deseja saber valores de PMM's para diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ , alguns pesquisadores deram-se ao trabalho de desenvolver correlações, baseadas em amplos bancos de dados, para prever a PMM. Enick apresenta uma revisão bastante completa das correlações utilizadas para prever a pressão mínima de miscibilidade<sup>(13)</sup>.

Uma correlação para prever PMM, além de considerar cada parâmetro que afeta esta propriedade, deve basear-se em algum conceito termodinâmico ou físico inerente aos mecanismos de uma injeção de  $\text{CO}_2$ . Os principais parâmetros que influenciam a PMM são<sup>(13)</sup>:

- \* Temperatura,
- \* Composição do petróleo e contaminantes do  $\text{CO}_2$ .

Os princípios que governam o processo são<sup>(13)</sup>:

- \* Extração supercrítica,
- \* Miscibilidade,
- \* Solvência,
- \* Solubilidade,
- \* Comportamento de fase,
- \* Empuxo gerado por expansão de gás

As principais correlações que englobam os parâmetros e princípios aqui citados são:

- (1) Correlação do Instituto Nacional de Petróleo (NPI)<sup>(18)</sup> - Considera o grau API e temperatura no cálculo da PMM, mas é apenas uma estimativa grosseira.

- (2)Holm e Josendal<sup>(5)</sup> - Correlaciona a PMM com temperatura e peso molecular médio da fração  $C_5^+$  do petróleo, baseada no trabalho de Benham *et ali*<sup>(19)</sup>.
- (3)Mungan<sup>(20)</sup> - Estende o trabalho de Holm e Josendal para pesos moleculares maiores.
- (4)Glaso<sup>(21)</sup> - Apresenta expressões numéricas para o trabalho de Benham *et ali*<sup>(17)</sup>.
- (5)Jonhson e Pollin<sup>(16)</sup> - Correlaciona PMM empiricamente com temperatura crítica, pressão crítica, composição e peso molecular do gás injetado; temperatura de reservatório e grau API, peso específico e peso molecular médio do petróleo. Esta correlação pode ser usada quando o gás de injeção for uma mistura de  $CO_2/N_2$  ou  $CO_2/CH_4$ .
- (6)Yelling e Metcalfe<sup>(15)</sup> - Correlaciona PMM apenas com temperatura, fazendo correções quando a pressão de bolha excede a PMM prevista.
- (7)Dunyushkin e Namiot<sup>(22)</sup> - Prevê a PMM como sendo a pressão crítica na temperatura de reservatório de um sistema binário  $CO_2$ -alcano normal, onde o alcano tem peso molecular equivalente ao da fração  $C_5^+$  do petróleo considerado.
- (8)Instituto de Recuperação de Petróleo<sup>(23)</sup> - propõe duas correlações:
- \*A primeira equaciona PMM com pressões de vapor extrapoladas de  $CO_2$ ,
  - \*A segunda correlaciona empiricamente PMM com temperatura, fazendo a correção anteriormente citada para ponto de bolha, quando necessário. Ambas as correlações ignoram o efeito da composição do petróleo.
- (9)Holm e Josendal<sup>(24)</sup> - Apresenta outra abordagem na qual a densidade requerida do  $CO_2$  é empiricamente correlacionada com a porção do petróleo que pode ser extraída,  $(C_5-C_{30})/C_5^+$ . A PMM é então encontrada determinando a pressão requerida na temperatura de reservatório para obter aquela densidade.
- (10)Orr e Taber<sup>(25)</sup> - Modifica a correlação anterior para considerar os efeitos de impurezas do  $CO_2$ , usando uma equação de estado para determinar a mudança requerida naquela pressão na presença de uma impureza para obter a densidade do  $CO_2$  especificada pela correlação de Holm e Josendal<sup>(24)</sup>.
- (11)Silva, Taber e Orr<sup>(26)</sup> - Também introduz uma modificação na correlação de densidade de Holm e Josendal<sup>(24)</sup>. Um parâmetro ponderal da composição, baseado em coeficientes de partição, é usado para considerar a distribuição molecular da fração  $C_5^+$ . Esta função é então relacionada à densidade requerida para um deslocamento miscível.

Duas correlações empíricas consideram efeitos de impurezas de CO<sub>2</sub>:

(12) Alston et al.<sup>(27)</sup> - Correlaciona empiricamente PMM com temperatura de reservatório, composição do petróleo vivo e impurezas do CO<sub>2</sub>.

(13) Sebastian *et al.*<sup>(28)</sup> - Apresenta um fator de correção para PMM de um sistema contendo CO<sub>2</sub> impuro. Este fator é então multiplicado pela PMM do mesmo sistema apresentando CO<sub>2</sub> puro como fluido deslocante.

Todas as correlações apresentadas consideram o efeito da temperatura, o qual está claramente definido - A PMM cresce com a temperatura. Algumas incorporam o efeito da composição do petróleo em termos de peso molecular da fração C<sub>5</sub><sup>+</sup> - A PMM aumenta com o peso molecular da fração C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

A maioria das correlações é empírica e apenas duas estão baseadas em conceitos ou princípios característicos de uma injeção de CO<sub>2</sub> (Holm-Josendal<sup>(24)</sup>/Daniushkin-Namiot<sup>(22)</sup>). A segunda correlação de Holm e Josendal<sup>(24)</sup>, bem como suas modificações, consideram a solvência do CO<sub>2</sub> como uma função de sua densidade. Esta correlação foi modificada por Orr e Taber<sup>(25)</sup> para considerar efeitos de impurezas do CO<sub>2</sub>. A correlação de Daniushkin e Namiot<sup>(22)</sup> incorpora os limites de miscibilidade de sistemas CO<sub>2</sub>/n-alcenos na temperatura de reservatório. Os n-alcenos representam frações C<sub>5</sub><sup>+</sup> em termos de pesos moleculares equivalentes. Esta correlação pode ser modificada para incorporar os efeitos das impurezas do CO<sub>2</sub> e gases leves e intermediários do petróleo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) sobre a PMM, determinando a “cricondenbar” de misturas CO<sub>2</sub> impuro/n-alceno ou CO<sub>2</sub> (puro ou impuro) / (n-alceno + voláteis do petróleo).

Além das correlações citadas, outra maneira para prever a pressão mínima de miscibilidade está baseada no trabalho desenvolvido por Enick<sup>(13)</sup>. Nesta abordagem foram considerados os efeitos de temperatura, composição do petróleo e impurezas do CO<sub>2</sub> sobre a PMM, utilizando-se de princípios termodinâmicos consistentes, inerentes a uma injeção de CO<sub>2</sub>.

A PMM foi encarada em termos da “cricondenbar” de um sistema pseudo-binário na temperatura de reservatório. Os pseudocomponentes que formaram o sistema foram: o CO<sub>2</sub> e um modelo de petróleo, onde um n-alceno representou a fração C<sub>5</sub><sup>+</sup> do petróleo considerado. Este alceno apresentou peso molecular equivalente ao peso molecular médio da fração C<sub>5</sub><sup>+</sup> e foi associado aos gases do petróleo vivo formando um único pseudocomponente. A equação de estado permitiu flexibilidade para considerar efeitos de variação de parâmetros.

A figura 2.12 a seguir mostra como Enick<sup>(13)</sup> subdividiu o petróleo utilizado para cálculo da “cricondenbar”.

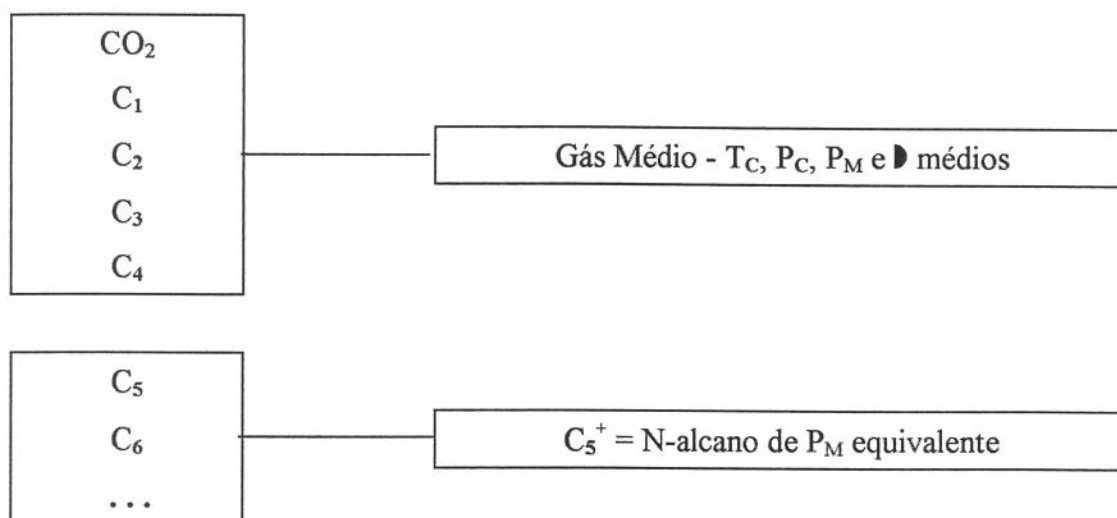


FIGURA 2.12 - SUBDIVISÃO DE UM PETRÓLEO SUGERIDA POR ENICK<sup>(13)</sup> PARA CÁLCULO DA “CRICONDENBAR”.

Em sua abordagem, Enick<sup>(13)</sup> determinou o peso molecular da fração  $C_5^+$  e utilizou este valor para encontrar um alcano normal cujo peso molecular era equivalente ao daquela fração (caso este peso molecular não fosse exatamente igual ao de nenhum alcano encontrado na literatura, fazia-se uma interpolação linear para determinação de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico). Os gases leves e intermediários foram agrupados em um pseudocomponente gasoso, cujas propriedades críticas são a média das propriedades críticas individuais de cada um dos gases. Para estudar o efeito dos gases leves e intermediários presentes no petróleo sobre a PMM, Enick<sup>(13)</sup> aplicou seu modelo na determinação da “cricondenbar” de dois sistemas:

\*  $CO_2$ / N-alcano

\*  $CO_2$ /(N-alcano + pseudocomponente gasoso)

Ilustrações qualitativas dos efeitos dos leves e impurezas do  $CO_2$  sobre a PMM, sendo esta considerada como uma “cricondenbar”, são mostradas nas figuras 2.13 e 2.14<sup>(13)</sup>. Como está indicado na figura 2.13, as impurezas do  $CO_2$  causam um decréscimo da PMM se as temperaturas críticas das mesmas forem maiores que a do  $CO_2$  e menores que a do pentano. Caso as impurezas apresentem temperaturas críticas inferiores à do  $CO_2$ , a PMM

cresce. A figura 2.14 mostra o efeito dos voláteis. A PMM diminui quando a temperatura crítica dos leves é maior que a do CO<sub>2</sub> e aumenta se a temperatura crítica dos leves for menor que a do CO<sub>2</sub>. Desse modo, estando presentes como impurezas do CO<sub>2</sub> ou como gases leves e intermediários do petróleo, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> aumentam a PMM, enquanto SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> provocam decréscimo da mesma. Todas as tendências citadas aumentam com a concentração das impurezas do CO<sub>2</sub> ou dos leves do petróleo.

Nenhuma das correlações apresentadas é capaz de considerar consistentemente os efeitos de composição do petróleo e impurezas do CO<sub>2</sub> baseada inteiramente em princípios termodinâmicos, ao invés de efetuar regressões numéricas sobre um amplo banco de dados<sup>(13)</sup>.

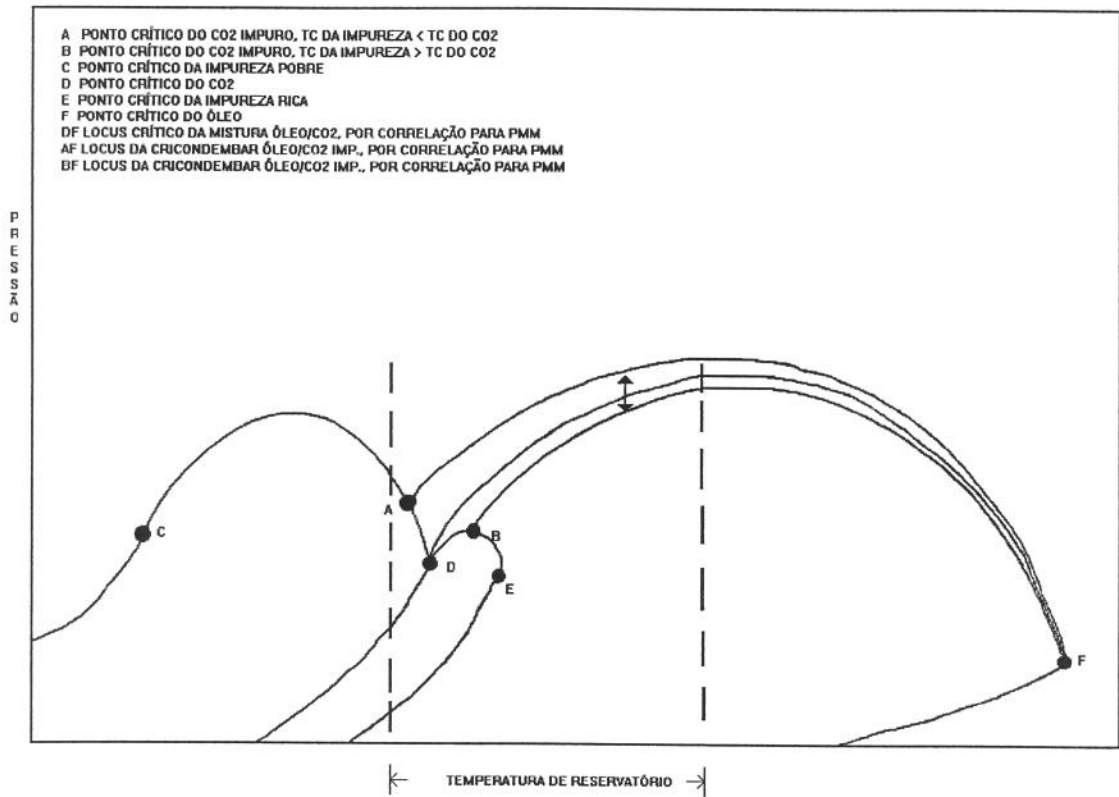


FIGURA 2.13 - EFEITOS DAS IMPUREZAS DE CO<sub>2</sub> PREVISTOS PELA CORRELAÇÃO DE ENICK<sup>(13)</sup>



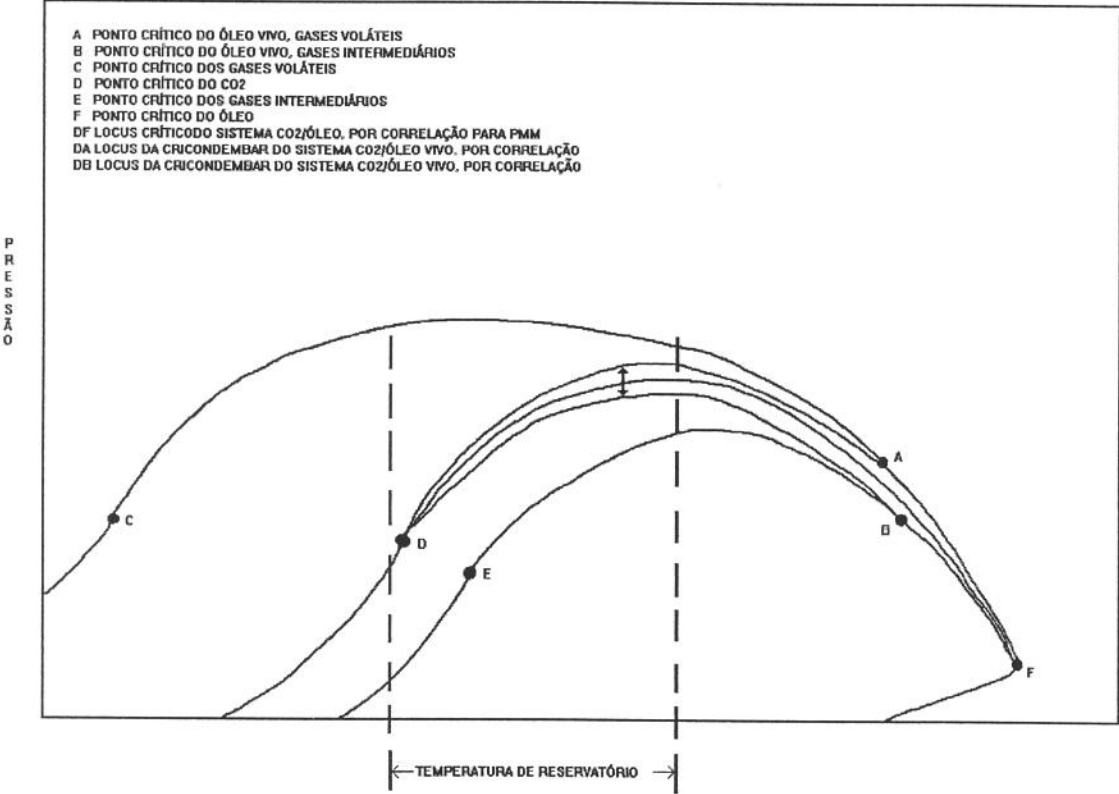


FIGURA 2.14 - EFEITO DE GASES LEVES E INTERMEDIÁRIOS NO PETRÓLEO PREVISTOS PELA CORRELAÇÃO DE ENICK<sup>(132)</sup>



## CAPÍTULO III

### OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é elaborar e implementar uma metodologia de estudo do comportamento de fases de sistemas petróleo- $\text{CO}_2$ , baseando-se em princípios termodinâmicos consistentes, ao invés de usar correlações obtidas através de regressões não lineares de dados de laboratório para vários petróleos. Para isso, usa-se a equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> - apêndice C, a qual é ajustada inicialmente utilizando dados experimentais de propriedades PVT de dois petróleos brasileiros. O ajuste é testado fazendo-se previsões que são confrontadas com outros dados experimentais.

Com a equação de estado ajustada fazem-se previsões de propriedades termodinâmicas nas condições de reservatório de sistemas petróleo- $\text{CO}_2$ , as quais são importantes para um projeto de injeção de gás carbônico, tais como a pressão mínima de miscibilidade, fatores de inchamento, pressões de saturação, etc.. A PMM é determinada através do uso de diagramas ternários. É também investigado o comportamento de fases desses sistemas nas condições de reservatório.

Desse modo, fornecem-se subsídios para estudar a viabilidade da utilização de gás carbônico na recuperação terciária de petróleos brasileiros da Região de Produção da Bahia através do estudo do comportamento de fases de misturas  $\text{CO}_2$ -petróleo de composições totais conhecidas.

Outro objetivo deste trabalho é comparar a caracterização de cada petróleo, já que os dados experimentais disponíveis apresentam diferentes conteúdos: dispõe-se de dados de destilação que incluem valores de densidade, peso molecular e distribuição parafina-naftênico-aromático para cada corte destilado das amostras 1A e 1B, enquanto que para as amostras 2B e 2 não dispomos de tais informações.

A fim de facilitar a leitura, trata-se o petróleo do poço 7-AR-59-BA por amostras 1A, 1B e 2B, pois os testes foram realizados em petróleos recombinados que resultaram em diferentes composições. O petróleo 7-RPJ-27-BA é tratado como amostra 2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os dados reportados neste capítulo foram utilizados na modelagem apresentada no capítulo 5. A parte dos dados que não foi usada está compilada no apêndice B. Fizemos isso a fim de evitar confusão no entendimento dos cálculos e para permitir um futuro acesso aos dados a quem utilize este trabalho.

4.1-AMOSTRA 1A

A composição molar da amostra 1A está mostrada abaixo na tabela 4.1.1.

TABELA 4.1.1- COMPOSIÇÃO MOLAR DA AMOSTRA 1A

| COMPONENTE      | (% ) MOLAR |
|-----------------|------------|
| CO <sub>2</sub> | 0.240      |
| C <sub>1</sub>  | 33.07      |
| C <sub>2</sub>  | 12.70      |
| C <sub>3</sub>  | 5.670      |
| C <sub>4</sub>  | 5.980      |
| C <sub>5</sub>  | 4.210      |
| P <sub>1</sub>  | 6.001      |
| P <sub>2</sub>  | 4.832      |
| P <sub>3</sub>  | 3.854      |
| P <sub>4</sub>  | 3.158      |
| P <sub>5</sub>  | 3.024      |
| P <sub>6</sub>  | 2.690      |
| P <sub>7</sub>  | 2.359      |
| P <sub>8</sub>  | 2.265      |
| P <sub>9</sub>  | 1.999      |
| P <sub>10</sub> | 1.855      |
| P <sub>11</sub> | 1.778      |
| P <sub>12</sub> | 1.340      |
| P <sub>13</sub> | 2.975      |

P<sub>1</sub>-P<sub>13</sub>: CORTES DA DESTILAÇÃO TBP.

Os primeiros resultados obtidos são relacionados à caracterização do petróleo. Foi executada uma destilação TBP (do inglês, **true boiling point**) da fração  $C_6^+$  da amostra 1A. Uma destilação TBP é uma separação de grupos de componentes de um petróleo, cujos pontos de ebulição se enquadram dentro de um dado intervalo de temperatura. Assim, o pseudocomponente ou corte destilado,  $P_1$ , começa a ser separado na temperatura de 80 °F e termina na temperatura de 199 °F, como mostra a tabela 4.1.2. A destilação foi realizada em duas etapas, sendo a primeira conduzida até 693.0 °F na pressão atmosférica e a segunda até a temperatura de ebulição equivalente a 885.0 °F. Os dados da tabela 4.1.2 foram normalizados a partir dessas duas destilações.

TABELA 4.1.2- PORCENTAGENS DE VOLUMES COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.

| TEMP. (°F) | % VOLUME ACUMULADO | FR DESTILADA |
|------------|--------------------|--------------|
| 80         | 0.00               | P1           |
| 131        | 3.10               |              |
| 148        | 4.80               |              |
| 169        | 6.40               |              |
| 199        | 6.60               |              |
| 212        | 8.10               | P2           |
| 237        | 9.70               |              |
| 255        | 11.20              |              |
| 269        | 12.80              |              |
| 291        | 14.30              | P3           |
| 304        | 15.9               |              |
| 323        | 17.4               |              |
| 342        | 19.0               |              |
| 355.1      | 20.5               | P4           |
| 393.2      | 22.1               |              |
| 399.9      | 23.6               |              |
| 418.9      | 25.2               |              |
| 432.2      | 26.7               | P5           |
| 443.4      | 28.2               |              |
| 450.0      | 29.8               |              |
| 457.8      | 31.3               |              |
| 478.9      | 32.9               | P6           |
| 494.3      | 34.4               |              |
| 508.7      | 36.0               |              |
| 521.9      | 37.5               |              |
| 536.2      | 39.1               | P7           |
| 551.6      | 40.6               |              |
| 567.0      | 42.1               |              |
| 579.0      | 43.7               |              |
| 592.1      | 45.2               | P8           |
| 606.5      | 46.8               |              |
| 623.2      | 48.3               |              |
| 637.4      | 49.9               |              |
| 650.4      | 51.4               | P9           |
| 668.2      | 52.9               |              |
| 678.8      | 54.5               |              |
| 692.9      | 56.0               |              |
| 729.4      | 57.8               | P10          |
| 739.2      | 59.6               |              |
| 742.8      | 61.4               |              |
| 755.0      | 63.1               |              |
| 772.0      | 65.0               | P11          |
| 796.2      | 67.0               |              |
| 804.6      | 68.8               |              |
| 823.7      | 70.7               |              |
| 835.7      | 72.5               | P12          |
| 858.3      | 74.2               |              |
| 870.1      | 76.0               |              |
| 885.4      | 77.2               |              |
| RESÍDUO    | NÃO DESTILÁVEL     | P13          |

DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DE UMA DESTILAÇÃO TBP.

Os valores de peso específico, peso molecular e distribuição parafina-naftênico-aromático para cada corte isolado na destilação TBP estão apresentados na tabela 4.1.3. Os valores para os pesos moleculares dos cortes 1 e 2 foram obtidos por cromatografia gasosa, enquanto que para os demais cortes, a determinação foi por intermédio de osmometria gasosa. A distribuição P-N-A para os cortes 1 e 2 foi também obtida por espectrometria de massa de alta resolução, usando uma matriz 22x22.

**TABELA 4.1.3- DISTRIBUIÇÃO PNA DA FRAÇÃO  $C_6^+$  DA AMOSTRA 1A**

| CORTE           | P. ESP. | P. MOL. | N-PRAF. | PARAF. | I-PRAF. | NAF. | OLEOF. | AROM. | S/C |
|-----------------|---------|---------|---------|--------|---------|------|--------|-------|-----|
| P <sub>1</sub>  | .6544   | 82      | 50.1    | 87.6   | 37.5    | 9.4  | 0.2    | 2.8   | -   |
| P <sub>2</sub>  | .7248   | 107     | 50.1    | 77.6   | 27.5    | 16.6 | 0.2    | 5.3   | 0.3 |
| P <sub>3</sub>  | .7534   | 140     |         | 66.0   |         | 22.7 |        | 11.3  |     |
| P <sub>4</sub>  | .7700   | 175     |         | 66.8   |         | 25.8 |        | 7.4   |     |
| P <sub>5</sub>  | .7835   | 181     |         | 68.2   |         | 26.2 |        | 5.6   |     |
| P <sub>6</sub>  | .7980   | 213     |         | 64.7   |         | 29.5 |        | 5.8   |     |
| P <sub>7</sub>  | .8060   | 243     |         | 60.2   |         | 32.8 |        | 7.0   |     |
| P <sub>8</sub>  | .8177   | 259     |         | 61.2   |         | 31.6 |        | 7.1   |     |
| P <sub>9</sub>  | .8249   | 290     |         | 63.3   |         | 28.8 |        | 7.5   |     |
| P <sub>10</sub> | .8328   | 362     |         | 62.1   |         | 30.7 |        | 7.1   |     |
| P <sub>11</sub> | .8408   | 401     |         | 59.1   |         | 34.0 |        | 6.9   |     |
| P <sub>12</sub> | .8493   | 463     |         | 51.2   |         | 40.4 |        | 8.4   |     |
| P <sub>13</sub> | .8822   | 770     |         |        |         |      |        |       |     |

PESO ESPECÍFICO : G/ML

NORMAL-PARAFINA : MOLES PORCENTO

NAFTÊNICO : MOLES PORCENTO

OLEFINA : MOLES PORCENTO

S/C : SEM CLASSIFICAÇÃO

Foram testados oito sistemas de petróleo-CO<sub>2</sub>. As composições totais desses sistemas, acompanhadas de suas pressões de saturação e fatores de inchamento são apresentados na tabela 4.1.4.

TABELA 4.1.4- PRESSÕES DE SATURAÇÃO E FATORES DE INCHAMENTO PARA OITO SISTEMAS AMOSTRA 1A-CO2.

| MISTURA | MOLES % CO2 | P. DE SAT. (PSIA) | FATOR DE INCHAMENTO |
|---------|-------------|-------------------|---------------------|
| 0       | 00.00       | 2170              | 1.000               |
| 1       | 07.05       | 2320              | 1.048               |
| 2       | 14.58       | 2500              | 1.058               |
| 3       | 21.47       | 2700              | 1.087               |
| 4       | 26.92       | 2870              | 1.123               |
| 5       | 31.28       | 2990              | 1.153               |
| 6       | 35.50       | 3110              | 1.183               |
| 7       | 38.50       | 3200              | 1.210               |

A MISTURA “0” EQUIVALE AO PETRÓLEO DE RESERVATÓRIO

A mistura 7 da tabela 4.1.4 foi submetida a uma liberação diferencial na temperatura de 226 °F, onde foram medidos os seguintes dados experimentais: porcentagem de volume de líquido, fator volume-formação das fases petróleo e gás, razão gás óleo e gravidade específica da fase líquida. Estes resultados estão resumidos na tabela 4.1.5 a seguir.

TABELA 4.1.5- LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DA MISTURA “7” DA TABELA 4.1.4, A 226 °F.

| PRESSÃO | VOL. LIQ. | FVF (ÓLEO) | FVF (GÁS) | GRAV. ESP. | RGO  |
|---------|-----------|------------|-----------|------------|------|
| 5000    | 100.0     | 1.699      | -         | 0.693      | 0.0  |
| 4500    | 100.0     | 1.713      | -         | 0.687      | 0.0  |
| 4000    | 100.0     | 1.728      | -         | 0.681      | 0.0  |
| 3500    | 100.0     | 1.745      | -         | 0.675      | 0.0  |
| 3200    | 100.0     | 1.753      | -         | 0.672      | 0.0  |
| 2800    | 89.5      | 1.652      | 0.525     | 0.680      | 0.68 |
| 2400    | 88.6      | 1.564      | 0.606     | 0.687      | 0.79 |
| 2000    | 86.5      | 1.483      | 0.749     | 0.694      | 0.87 |
| 1600    | 84.5      | 1.413      | 0.971     | 0.699      | 1.07 |
| 1200    | 80.0      | 1.347      | 1.342     | 0.706      | 1.41 |
| 800     | 72.2      | 1.284      | 2.076     | 0.713      | 2.16 |
| 400     | 55.0      | 1.219      | 4.240     | 0.720      | 4.58 |
| 15      | 2.5       | 1.091      | -         | 0.748      | 217. |

PRESSÃO : PSIA  
VOL. LIQ. : PORCENTAGEM  
FVF (PETRÓLEO) : FATOR VOLUME-FORMAÇÃO (BBL/BBL STD)  
FVF (GÁS) : (PÉ CÚBICO/PÉ CÚBICO PADRÃO) x 10<sup>-2</sup>  
GRAV. ESP. DA FASE PETRÓLEO : G/ML  
RGO : RAZÃO GÁS-ÓLEO (PÉ CÚBICO/BBL)

A mistura 7 da tabela 4.1.4 foi ainda submetida a uma expansão a composição constante, cujo resultado aparece na tabela 4.1.6.

**TABELA 4.1.6- EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO  
CONSTANTE**

| PRESSÃO (PSI) | VR     |
|---------------|--------|
| 5000          | 0.9694 |
| 4500          | 0.9774 |
| 4000          | 0.9861 |
| 3500          | 0.9950 |
| 3200          | 1.0000 |
| 2990          | 1.0260 |
| 2820          | 1.0510 |
| 2630          | 1.0850 |
| 2340          | 1.1530 |
| 1980          | 1.2890 |
| 1550          | 1.5620 |
| 1090          | 2.1450 |
| 760           | 3.0110 |
| 590           | 3.8720 |

SISTEMA : AMOSTRA 1A + 38.5 MOLES %  
CO<sub>2</sub>.

TEMPERATURA DO TESTE : 226 °F.

VR = VOLUME EM DADA PRESSÃO÷VOLUME  
NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO

Foi realizada uma expansão a composição constante utilizando o petróleo de reservatório recombinado sem adição de gás carbônico. Os resultados estão apresentados na tabela 4.1.7.

**TABELA 4.1.7- PROPRIEDADES PVT DA AMOSTRA 1A OBTIDA ATRAVÉS DE EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONTANTE, A 226 °F.**

| PRESSÃO (PSI) | V <sub>R</sub> | % LÍQUIDO |
|---------------|----------------|-----------|
| 4986          | 0.9642         | 100.00    |
| 4486          | 0.9687         | 100.00    |
| 4041          | 0.9732         | 100.00    |
| 3551          | 0.9787         | 100.00    |
| 3056          | 0.9852         | 100.00    |
| 2531          | 0.9934         | 100.00    |
| 2321          | 0.9971         | 100.00    |
| 2231          | 0.9989         | 100.00    |
| 2175          | 1.0000         | 100.00    |
| 2161          | 1.0011         | 99.78     |
| 2151          | 1.0029         | 99.55     |
| 2136          | 1.0054         | 99.16     |
| 2106          | 1.0110         | 98.20     |
| 2066          | 1.0185         | 97.12     |
| 1996          | 1.0358         | 95.90     |
| 1891          | 1.0571         | 92.65     |
| 1712          | 1.1077         | 87.12     |
| 1557          | 1.1649         | 81.90     |
| 1377          | 1.2491         | 75.17     |
| 1232          | 1.3400         | 69.15     |
| 1123          | 1.4274         | 63.80     |
| 983           | 1.5714         | 57.71     |
| 884           | 1.7058         | 52.46     |

VR = VOLUME NUMA DADA PRESSÃO DIVIDIDO PELO VOLUME NA PRESSÃO DE SATURAÇÃO



4.2-AMOSTRA 1B

Para a amostra 1B, foi inicialmente executado o isolamento das fases equilibradas a 2300 psi e 226 °F, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa. Os resultados dessas análises, incluindo a composição do fluido de reservatório recombinado estão listados na tabela 4.2.1.

TABELA 4.2.1- ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DA AMOSTRA 1B E DAS FASES L E V EQUILIBRADAS A 2300 PSI E 226 °F.

| COMPONENTES                  | FLUIDO DE RESERV.<br>RECOMBINADO MOL % | FLUIDOS EQUILIBRADOS |            | Ki     |
|------------------------------|----------------------------------------|----------------------|------------|--------|
|                              |                                        | GÁS MOL %            | ÓLEO MOL % |        |
| N <sub>2</sub>               | 0.94                                   | 0.68                 | 0.23       | 2.96   |
| CO <sub>2</sub>              | 0.10                                   | 64.36                | 43.20      | 1.49   |
| C <sub>1</sub>               | 34.01                                  | 23.43                | 10.74      | 2.18   |
| C <sub>2</sub>               | 9.02                                   | 4.79                 | 4.22       | 1.14   |
| C <sub>3</sub>               | 5.24                                   | 2.22                 | 2.91       | 0.76   |
| IC <sub>4</sub>              | 2.24                                   | 0.81                 | 1.34       | 0.60   |
| NC <sub>4</sub>              | 3.31                                   | 1.07                 | 2.11       | 0.51   |
| IC <sub>5</sub>              | 1.62                                   | 0.44                 | 1.11       | 0.40   |
| NC <sub>5</sub>              | 2.20                                   | 0.55                 | 1.54       | 0.36   |
| C <sub>6</sub>               | 3.09                                   | 0.62                 | 2.35       | 0.26   |
| C <sub>7</sub>               | 3.12                                   | 0.47                 | 2.43       | 0.19   |
| C <sub>8</sub>               | 3.18                                   | 0.32                 | 2.61       | 0.12   |
| C <sub>9</sub>               | 2.67                                   | 0.14                 | 2.24       | 0.063  |
| C <sub>10</sub>              | 2.33                                   | 0.05                 | 1.98       | 0.025  |
| C <sub>11</sub>              | 1.97                                   | 0.04                 | 1.68       | 0.024  |
| C <sub>12</sub>              | 1.91                                   | 0.01                 | 1.40       | 0.0063 |
| C <sub>13</sub>              | 1.60                                   | 0.01                 | 1.40       |        |
| C <sub>14</sub>              | 1.66                                   |                      | 1.34       |        |
| C <sub>15</sub>              | 1.37                                   |                      | 1.21       |        |
| C <sub>16</sub>              | 1.20                                   |                      | 1.01       |        |
| C <sub>17</sub>              | 1.21                                   |                      | 0.94       |        |
| C <sub>18</sub>              | 0.98                                   |                      | 0.77       |        |
| C <sub>19</sub>              | 0.90                                   |                      | 0.70       |        |
| C <sub>20</sub> <sup>+</sup> | 14.13                                  |                      | 10.34      |        |

COLUNA 2 : COMPOSIÇÃO DO FLUIDO DE RESERVATÓRIO RECOMBINADO (AMOSTRA 1B).  
COLUNAS 3 E 4: COMPOSIÇÃO DAS FASES GASOSA E LÍQUIDA DA MISTURA CONTENDO 53.6 MOLES % DE CO<sub>2</sub>, A 2300 PSI E 226 °F.  
COLUNA 5 : CONSTANTES DE EQUILÍBRIO.



Foi realizado um teste de expansão a composição constante usando uma mistura contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub> e 46.4 moles por cento da amostra 1B. Os resultados estão apresentados na tabela 4.2.2 a seguir.

**TABELA 4.2.2- PROPRIEDADES PVT DA MISTURA CONTENDO 53.6 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> E 46.4 MOLES PORCENTO DA AMOSTRA 1B NA TEMPERATURA DE 226 °F**

| PRESSÃO (PSI) | V <sub>R</sub> | % LÍQUIDO |
|---------------|----------------|-----------|
| 5845          | 0.9514         | 100.00    |
| 5520          | 0.9575         | 100.00    |
| 5051          | 0.9673         | 100.00    |
| 4541          | 0.9792         | 100.00    |
| 4536          | 0.9793         | 100.00    |
| 4241          | 0.9868         | 100.00    |
| 4026          | 0.9927         | 100.00    |
| 3926          | 0.9955         | 100.00    |
| 3851          | 0.9978         | 100.00    |
| 3791          | 0.9995         | 100.00    |
| 3775          | 1.0000         | 100.00    |
| 3751          | 1.0012         | 98.96     |
| 3721          | 1.0039         | 97.42     |
| 3641          | 1.0114         | 94.10     |
| 3521          | 1.0239         | 89.60     |
| 3356          | 1.0438         | 84.32     |
| 3161          | 1.0722         | 78.53     |
| 3001          | 1.1015         | 74.15     |
| 2731          | 1.1614         | 67.07     |
| 2487          | 1.2365         | 60.79     |
| 2432          | 1.2567         | 59.13     |
| 2157          | 1.3836         | 51.53     |
| 1918          | 1.5427         | 44.92     |
| 1713          | 1.7335         | 38.48     |
| 1554          | 1.9355         | 36.40     |

(1)  $V_R = V/V_{SAT}$

Uma mistura formada por 82.4 moles por cento de CO<sub>2</sub> e 17.6 moles por cento da amostra 1B foi também investigada. As fases líquida e gasosa foram equilibradas a 3500 psia e 226 °F e suas composições estão resumidas na tabela 4.2.3, onde figuram também os valores das constantes de equilíbrio.

A pressão mínima de miscibilidade, determinada experimentalmente via deslocamento da amostra 1A por CO<sub>2</sub> através de um meio poroso não consolidado, foi equivalente a 3200 psia.

**TABELA 4.2.3- PROPRIEDADES PVT DO SISTEMA CONTENDO 17.6 MOLES % DO PETRÓLEO DE RESERVATÓRIO RECOMBINADO + 82.4 MOLES % DE CO<sub>2</sub>.**

| COMPONENTE                   | MOLES % GÁS | MOLES % LÍQUIDO | Ki   |
|------------------------------|-------------|-----------------|------|
| N <sub>2</sub>               | 0.21        | 0.16            | 1.31 |
| CO <sub>2</sub>              | 86.36       | 65.85           | 1.31 |
| C <sub>1</sub>               | 6.56        | 4.80            | 1.37 |
| C <sub>2</sub>               | 1.67        | 1.74            | 0.96 |
| C <sub>3</sub>               | 0.93        | 1.02            | 0.77 |
| IC <sub>4</sub>              | 0.39        | 0.56            | 0.70 |
| NC <sub>4</sub>              | 0.56        | 0.92            | 0.61 |
| IC <sub>5</sub>              | 0.27        | 0.49            | 0.55 |
| NC <sub>5</sub>              | 0.36        | 0.71            | 0.51 |
| C <sub>6</sub>               | 0.49        | 1.06            | 0.46 |
| C <sub>7</sub>               | 0.49        | 1.30            | 0.38 |
| C <sub>8</sub>               | 0.47        | 1.41            | 0.33 |
| C <sub>9</sub>               | 0.33        | 1.28            | 0.26 |
| C <sub>10</sub>              | 0.24        | 1.21            | 0.20 |
| C <sub>11</sub>              | 0.18        | 1.11            | 0.16 |
| C <sub>12</sub>              | 0.13        | 1.15            | 0.12 |
| C <sub>13</sub>              | 0.12        | 1.05            | 0.10 |
| C <sub>14</sub>              | 0.07        | 1.18            | 0.06 |
| C <sub>15</sub>              | 0.05        | 1.04            |      |
| C <sub>16</sub>              | 0.03        | 0.97            |      |
| C <sub>17</sub>              | 0.03        | 0.95            |      |
| C <sub>18</sub>              | 0.02        | 0.82            |      |
| C <sub>19</sub>              | 0.02        | 0.77            |      |
| C <sub>20</sub> <sup>+</sup> | 0.02        | 8.28            |      |

SISTEMA EQUILIBRADO NA PRESSÃO DE 3500 PSIA E NA TEMPERATURA DE 226 °F.

4.3 -AMOSTRA 2

4.3.1-SEQUÊNCIA OPERACIONAL E RESULTADOS

Com a finalidade de obter as informações necessárias ao ajuste da equação de estado eleita para a realização de parte deste trabalho, submeteram-se as misturas listadas na tabela 4.3.1.1 a experimentos cuja sequência operacional está descrita adiante.

TABELA 4.3.1.1- COMPOSIÇÃO TOTAL MOLAR DA MISTURA AMOSTRA 2-CO<sub>2</sub>

| MISTURA      | (1) | (2) | (3) | (4) |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| % MOLAR ÓLEO | 100 | 80  | 60  | 40  |
| % MOLAR CO2  | 0   | 20  | 40  | 60  |

(1) As amostras de petróleo e gás coletadas na superfície foram re combinadas a uma temperatura de 76 °F numa razão de 30.0 m<sup>3</sup> de gás para cada metro cúbico de petróleo de modo a reproduzir a razão gás/óleo corrigida das amostras coletadas nas condições de separação. A recombinação foi efetuada usando-se dados de composições dos gases do separador, gases resultantes do **flash zero** e do petróleo morto, determinadas por análises cromatográficas (até C<sub>7</sub><sup>+</sup> para o gás do **flash zero**, C<sub>12</sub><sup>+</sup> para o líquido do **flash zero** e C<sub>7</sub> para o gás do separador). O **flash zero** é uma operação na qual o óleo coletado no separador é submetido a uma variação de pressão que vai desde a pressão de coleta até 14.22 psi, resultando em liberação de gases. A composição molar do óleo re combinado, determinada a partir desses dados e do peso molecular da fração C<sub>10</sub><sup>+</sup>, está transcrita na tabela 4.3.1.2. O óleo re combinado (amostra 2) foi utilizado em todos os testes subsequentes.

**TABELA 4.3.1.2- COMPOSIÇÃO MOLAR DA AMOSTRA 2.**

| COMPONENTE                   | % MOLAR |
|------------------------------|---------|
| N <sub>2</sub>               | .22     |
| CO <sub>2</sub>              | .22     |
| C <sub>1</sub>               | 17.94   |
| C <sub>2</sub>               | 6.02    |
| C <sub>3</sub>               | 7.95    |
| I-C <sub>4</sub>             | 2.73    |
| N-C <sub>4</sub>             | 5.11    |
| I-C <sub>5</sub>             | 2.67    |
| N-C <sub>5</sub>             | 3.48    |
| C <sub>6</sub>               | 5.50    |
| C <sub>7</sub>               | 6.20    |
| C <sub>8</sub>               | 6.54    |
| C <sub>9</sub>               | 4.89    |
| C <sub>10</sub>              | 4.04    |
| C <sub>11</sub>              | 3.00    |
| C <sub>12</sub> <sup>+</sup> | 23.50   |
| TOTAL                        | 100.00  |

- (2) Densidade e peso molecular médio da fração C<sub>10</sub><sup>+</sup> também foram determinados. O peso molecular foi determinado usando o método ASTM D 2702-87, que relaciona o peso molecular médio da amostra com suas viscosidades cinemáticas a 104 e 212 graus Fahrenheit. Em seguida, foi executado um teste de expansão a composição constante a fim de determinar a pressão de saturação do petróleo, variando-se a pressão da célula de equilíbrio entre 4266 e 330 psi. Encontrado o ponto de bolha, retornou-se à pressão superior a fim de executar as leituras de catetômetro dentro da região bifásica. Essas leituras foram transformadas em porcentagens volumétricas de líquido e vapor. A temperatura do teste foi 176 °F.
- (3) Efetuado o primeiro teste, um volume conhecido de CO<sub>2</sub> foi admitido na célula de modo a obter a mistura (2). Para o cálculo deste volume foi necessário determinar experimentalmente as densidades do óleo e do CO<sub>2</sub> na temperatura ambiente e na pressão de injeção (69.8 °F e 4266 psi). Um teste de expansão a composição constante foi executado, variando-se a pressão entre os limites especificados no parágrafo anterior.

- (4) Mais  $\text{CO}_2$  foi adicionado à célula de equilíbrio para formar a mistura (3) e efetuou-se um teste de E.C.C. no mesmo intervalo de pressão anterior, determinando-se ponto de bolha e porcentagens de líquido.
- (5) A mistura (4) foi fabricada de modo similar ao descrito no item anterior para a mistura (3) e executaram-se as mesmas análises efetuadas no item (4). Ao final desses testes, a mistura (4) foi submetida a uma liberação diferencial.
- (6) Foi determinado o teor de asfaltenos cuja média se mostrou inferior a 0.05%. Os valores de pressão de saturação para as misturas da tabela 4.3.1.1 estão listados na tabela 4.3.1.3.

**TABELA 4.3.1.3 - PRESSÕES DE SATURAÇÃO PARA AS MISTURAS DA TABELA 4.3.1.1, A 176 °F.**

| MISTURA | PRESSÃO DE SATURAÇÃO (PSI) |
|---------|----------------------------|
| 01      | 870                        |
| 02      | 1280                       |
| 03      | 1890                       |
| 04      | 3000                       |

Foi realizada uma expansão a composição constante utilizando a mistura 4. Nesta foram medidas as porcentagens molares das fases vapor bem como os valores de volumes relativos a várias pressões. Os resultados estão apresentados nas tabelas 4.3.1.4 e 4.3.1.5 a seguir.

**TABELA 4.3.1.4- PORCENTAGENS DAS FASES GASOSAS OBTIDAS NA E.C.C. DO SISTEMA AMOSTRA 2/ $\text{CO}_2$  A 176 °F.**

| PRESSÃO (PSI) | GÁS (MOLES %) |
|---------------|---------------|
| 2600          | 14.38         |
| 2400          | 18.60         |
| 2200          | 23.64         |
| 2000          | 29.65         |
| 1800          | 36.71         |
| 1600          | 44.43         |
| 1400          | 52.40         |

$$\text{FM}(\text{CO}_2) = 0.6.$$

TABELA 4.3.1.5- ECC DA MISTURA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>.

| PRESSÃO (PSI) | VOLUME RELATIVO | FATOR DE COMP. DO GÁS |
|---------------|-----------------|-----------------------|
| 4266          | .9818           | 1.425                 |
| 4000          | .9852           | 1.342                 |
| 3500          | .9921           | 1.183                 |
| 3000          | 1.000           | 1.023                 |
| 2900          | 1.003           | .991                  |
| 2800          | 1.008           | .963                  |
| 2600          | 1.024           | .131                  |
| 2400          | 1.046           | .159                  |
| 2200          | 1.083           | .192                  |
| 2000          | 1.142           | .231                  |
| 1800          | 1.230           | .278                  |
| 1600          | 1.539           | .331                  |
| 1400          | 1.541           | .388                  |

FM (CO<sub>2</sub>) = 0.6. A TEMPERATURA DO TESTE FOI 176 °F.

#### 4.2.2-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- (1) Célula de equilíbrio P-V-T, tipo Ruska, munida de uma manta de amianto para controle de temperatura.
- (2) Cromatógrafo de gás .5890  
A-Cromatógrafo de gás Hewlett - Packard  
Modelo-5890/Série-2851 A0053
- (3) Bomba de mercúrio de deslocamento positivo.
- (4) Garrafa de recombinação, tipo Ruska.
- (5) Picnômetros calibrados para medidas de densidades de líquidos.
- (6) Medidor de densidade DMA 58.
- (7) Catetômetro previamente calibrado.
- (8) Balança analítica e vidraria para determinação de massas e volumes.
- (9) Gasômetro.  
Número de série 1480  
Capacidade 4250 cm<sup>3</sup>. Coleman Tulsa Company.

## CAPÍTULO V

### TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

#### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON<sup>(3)</sup>

Nesse capítulo apresenta-se a primeira parte da solução do problema, que são as etapas de caracterização dos petróleos investigados (amostras 1 e 2) e o ajuste da equação de estado.

A caracterização aqui é entendida em termos da determinação das propriedades críticas e do fator acêntrico necessários ao modelo termodinâmico. A amostra 1 é considerada como três petróleos diferentes (amostras 1A, 1B e 2B) em função da qualidade dos dados disponíveis.

A amostra 1A é caracterizada utilizando dados de uma destilação fracionada. Para cada corte desta destilação, fornecem-se peso molecular médio, peso específico e pontos inicial e final de ebulição para vários subcortes de um dado pseudocomponente (veja tabela 4.1.2). Com base nos intervalos de ebulição, calculam-se as temperaturas médias de ebulição de cada corte e utilizam-se várias correlações para determinação de temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico para cada pseudocomponente da fração  $C_6^+$  da amostra 1A. A escolha das propriedades críticas mais apropriadas é feita em função do cálculo de sua pressão de bolha, sendo esta previsão melhorada introduzindo-se termos de interação binária determinados com auxílio de dados de uma distribuição P-N-A da amostra.

O ajuste das propriedades críticas está baseado na **análise de sensibilidade** das pressões de bolha de sistemas amostra 1A-CO<sub>2</sub>. Após este ajuste, fazem-se previsões de densidades, as quais são melhoradas usando-se a **translação de volumes** para o cálculo dos volumes molares.

A amostra 1B é caracterizada de duas maneiras diferentes a fim de comparar-se a capacidade de previsão de propriedades físicas da amostra. Na primeira aproveita-se do fato de que as amostras 1A e 1B apresentam a mesma fração  $C_6^+$ , já caracterizada, e faz-se uma normalização dos dados de  $C_6^+$  de 1A para obter  $C_6^+$  de 1B. Isto está mostrado em detalhes no apêndice D. Em seguida são feitas comparações entre caracterizações baseadas em dados de destilação fracionada e de cromatografia a fim de revelar a importância de uma caracterização mais criteriosa das amostras. Neste ponto, consideram-se os dados de cromatografia da amostra 1B como se fossem de outro petróleo ao qual chama-se de amostra 2B e caracteriza-se o mesmo usando correlações. O melhor conjunto de propriedades críticas é escolhido em função das pressões de bolha dos sistemas amostra 1B-CO<sub>2</sub> e amostra 2B-CO<sub>2</sub>, ambos contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>.

O ajuste do melhor conjunto de propriedades críticas é feito através de uma análise de sensibilidade da pressão de bolha do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub>, contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>, e utiliza-se esse ajuste para calcular as composições das fases líquida e vapor do



mesmo sistema. As previsões indicam a necessidade de um ajuste com base em dados composicionais, o qual é efetuado com sucesso.

A amostra 2 é caracterizada em função de dados de cromatografia e usando correlações e o ajuste está baseado na pressão de bolha do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub>, contendo 60 moles por cento de CO<sub>2</sub>.

### 5.1-AMOSTRA 1A

O primeiro passo no sentido de caracterizar a amostra 1A consistiu na obtenção de temperaturas médias de ebulição dos cortes da destilação **TBP** apresentados na tabela 4.1.2. Foram utilizados os seguintes métodos para prever as temperaturas médias de ebulição dos cortes P<sub>1</sub> a P<sub>12</sub>.

- (1) **VABP**, que corresponde a uma temperatura média em uma base volumétrica empregando-se um tratamento discreto<sup>(29)</sup>, usando a seguinte equação :

$$VABP = \sum_{i=1}^n X_i * T_i \quad \dots (5.1.1)$$

onde,

- X<sub>i</sub> - fração volumétrica do subcorte i.
- T<sub>i</sub> - temperatura final de ebulição do subcorte i.
- n - número de subcortes de cada pseudocomponente do petróleo.

- (2) Temperatura média em uma base volumétrica obtida através de um tratamento contínuo<sup>(30)</sup>. Foi empregado um polinômio do quinto grau, TM5(V), cujos coeficientes foram determinados por meio de um ajuste polinomial dos dados da tabela 4.1.2, resultando:

$$TM5(V) = 40.2148 + 26.41594 * V - 0.8344 * V^2 + 0.01935 * V^3 - 0.0002131 * V^4 + 8.9(E-7) * V^5 \quad \dots (5.1.2)$$

Sendo a temperatura média de ebulição dada por:

$$TbI = [1.0 / (V_i - V_{i-1})] \int_{V_{i-1}}^{V_i} TMn(v)dv \dots (5.1.3)$$

onde,

- $V_i - V_{i-1}$  = corte volumétrico da curva TBP associado com o pseudocomponente i,
- $TMn(v)$  = temperatura de ebulição em função da porcentagem de volume de líquido destilado,
- n = grau do polinômio de ajuste dos dados da tabela 4.1.2.

Os valores das temperaturas médias de ebulição dos pseudocomponentes da amostra 1A, calculados de acordo com os procedimentos acima descritos, estão resumidos na tabela 5.1.1.

**TABELA 5.1.1- TEMPERATURAS MÉDIAS DE EBULIÇÃO PARA OS CORTES DA DESTILAÇÃO FRACIONADA DE C<sub>6</sub><sup>+</sup> DA AMOSTRA 1A**

| CORTE<br>DESTILADO | TEMPERATURAS MÉDIAS DE EBULIÇÃO<br>(°F) |            |
|--------------------|-----------------------------------------|------------|
|                    | VABP                                    | TM5 (v)    |
| -                  |                                         |            |
| P <sub>1</sub>     | 146.60                                  | 134.50     |
| P <sub>2</sub>     | 234.60                                  | 232.60     |
| P <sub>3</sub>     | 315.30                                  | 313.70     |
| P <sub>4</sub>     | 392.20                                  | 378.90     |
| P <sub>5</sub>     | 445.80                                  | 437.10     |
| P <sub>6</sub>     | 500.70                                  | 493.70     |
| P <sub>7</sub>     | 567.60                                  | 551.50     |
| P <sub>8</sub>     | 615.00                                  | 609.90     |
| P <sub>9</sub>     | 672.70                                  | 667.40     |
| P <sub>10</sub>    | 731.10                                  | 727.10     |
| P <sub>11</sub>    | 809.70                                  | 790.80     |
| P <sub>12</sub>    | 860.30                                  | 852.50     |
| P <sub>13</sub>    | TAB. 5.1.2                              | TAB. 5.1.2 |

A inexistência de dados de destilação para a fração residual, já que esta não pode ser destilada, exigiu a utilização de correlações para prever a temperatura média de ebulição da mesma, partindo dos dados de peso molecular e gravidade específica levantados em laboratório e apresentados na tabela 4.1.3. Os valores das temperaturas de ebulição para a fração residual assim determinados estão apresentados na tabela 5.1.2. Nesta tabela estão ainda citadas as correlações utilizadas.

TABELA 5.1.2- TEMPERATURAS MÉDIAS DE EBULIÇÃO DA FRAÇÃO PESADA (P<sub>13</sub>)

| TEMP. MED. EBUL. (°F) | CORRELAÇÃO                       |
|-----------------------|----------------------------------|
| 1242.80               | LEE-KESLER <sup>(31)</sup>       |
| 1099.20               | KATZ-FIROOZABADI <sup>(31)</sup> |
| 1334.00               | WINN-SIM-DAUBERT <sup>(31)</sup> |
| 1101.50               | TWU <sup>(32)</sup>              |
| 1018.20               | RIAZI-DAUBERT <sup>(33)</sup>    |

Com o fim de determinar qual dos dois conjuntos de temperaturas médias de ebulição da tabela 5.1.1 seria usado na previsão das propriedades críticas da amostra 1A, foram calculados os **pesos moleculares médios** dos cortes da destilação TBP, utilizando os valores dos pesos específicos experimentais e cada um dos conjuntos de temperaturas médias de ebulição previstos de acordo com as equações 5.1.1 e 5.1.2.

Os pesos moleculares foram previstos, usando as correlações de Lee-Kesler<sup>(31)</sup> (LK), Winn-Sim-Daubert<sup>(31)</sup> (WSD), Katz-Firoozabadi<sup>(29)</sup> (KF), Twu<sup>(32)</sup> (TWU) e Curtis H. Whitson<sup>(34)</sup> (CHW). Os resultados foram comparados com os dados experimentais da tabela 4.1.2, embasando a escolha inicial do melhor conjunto de temperaturas médias de ebulição, a saber: a segunda coluna da tabela 5.1.1-TM5(v), acompanhada de uma temperatura de ebulição igual a 1242.80 °F para o resíduo da destilação (fração P<sub>13</sub>). Como mostra a tabela 5.1.2, este valor foi previsto através da correlação de Lee-Kesler<sup>(31)</sup>. A tabela 5.1.3 mostra os valores dos erros relativos médios envolvidos na previsão dos pesos moleculares dos cortes P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub>.

TABELA 5.1.3- ERROS MÉDIOS OBTIDOS NA PREVISÃO DO PESO MOLECULAR DOS CORTES DESTILADOS DA AMOSTRA 1A

| MET. DE DETERM.<br>DA T.M.E. | ERROS MÉDIOS NA DETERMINAÇÃO DO PM(%) |       |       |       |       |            |
|------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------|
|                              | EMLK                                  | EMWSD | EMKF  | EMTWU | EMCHW | N.<br>COMP |
| VABP                         | 4.46                                  | 10.10 | 15.67 | 3.84  | 6.32  | 12         |
| TM5(v)                       | 3.76                                  | 12.16 | 17.05 | 4.86  | 6.69  | 12         |

Como é conhecido que as correlações possuem limitações devido a suas naturezas intrínsecas, isto é, são resultantes de regressões que ajustam valores de dados experimentais de vários petróleos, pode-se dar outro enfoque a este procedimento: Por ter-se valores experimentais de pesos moleculares, pesos específicos e os intervalos de temperaturas de ebulição dos cortes da destilação TBP, e como esses dados são confiáveis, a contribuição com essa abordagem será, então, no sentido de indicar qual das correlações utilizadas se aplica melhor à amostra 1A em termos de previsão dos pesos moleculares médios dos cortes destilados.

As combinações que resultaram em menor erro relativo médio entre pesos moleculares previstos e experimentais foram TM5(v)-LK e VABP-TWU, veja a tabela 5.1.3. Portanto, serão usadas inicialmente temperaturas médias de ebulição do tipo TM5(v) para os cortes P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub> e a correlação de Lee-Kesler<sup>(31)</sup> para a fração P<sub>13</sub> a fim de prever as propriedades críticas dos cortes destilados da amostra 1A. O conjunto de propriedades críticas obtido por esse procedimento, associado com dados de literatura para os leves (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) e CO<sub>2</sub>, formou o banco de dados da tabela 5.1.4.

**TABELA 5.1.4- PSEUDOCOMPONENTES DETERMINADOS NA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA 1A**

| COMP.           | % MOL. | P.M.   | S.G.    | W      | TC(K)   | PC(psi) |
|-----------------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|
| CO <sub>2</sub> | 0.240  | 44.01  | 1.87E-3 | 0.2310 | 304.20  | 1070.1  |
| C <sub>1</sub>  | 33.07  | 16.00  | 6.78E-4 | 0.0072 | 190.60  | 667.4   |
| C <sub>2</sub>  | 12.70  | 30.10  | 1.28E-3 | 0.0908 | 305.40  | 708.5   |
| C <sub>3</sub>  | 5.670  | 44.10  | 1.89E-3 | 0.1454 | 369.80  | 615.9   |
| C <sub>4</sub>  | 5.980  | 58.12  | 2.52E-3 | 0.1858 | 418.20  | 542.3   |
| C <sub>5</sub>  | 4.210  | 72.15  | 0.62610 | 0.2387 | 465.60  | 490.1   |
| P1              | 6.001  | 82.00  | 0.65440 | 0.2650 | 494.20  | 439.3   |
| P2              | 4.832  | 107.00 | 0.72480 | 0.3510 | 560.10  | 406.8   |
| P3              | 3.854  | 140.00 | 0.75340 | 0.4350 | 606.60  | 350.1   |
| P4              | 3.158  | 175.00 | 0.77000 | 0.5130 | 641.10  | 306.2   |
| P5              | 3.024  | 182.00 | 0.78350 | 0.5860 | 670.70  | 271.7   |
| P6              | 2.690  | 213.00 | 0.79800 | 0.6590 | 699.30  | 244.1   |
| P7              | 2.359  | 243.00 | 0.80600 | 0.7440 | 725.70  | 213.8   |
| P8              | 2.265  | 259.00 | 0.81770 | 0.8290 | 753.20  | 190.1   |
| P9              | 1.999  | 290.00 | 0.82490 | 0.9600 | 778.20  | 166.7   |
| P10             | 1.855  | 362.00 | 0.83290 | 1.0600 | 804.00  | 145.9   |
| P11             | 1.778  | 401.00 | 0.84080 | 1.1630 | 830.90  | 126.3   |
| P12             | 1.340  | 463.00 | 0.84930 | 1.2570 | 856.70  | 110.7   |
| P13             | 2.975  | 770.00 | 0.88220 | 1.7890 | 1008.00 | 33.5    |

SG-60F/60F(G/ML)  
TC-K  
PC-ATM  
PM-G/MOL  
W- ADIMENSIONAL

Os dados da tabela 5.1.4 foram usados para prever a pressão de bolha da amostra 1A, cujo valor experimental é 2170 psi. Entretanto, o valor calculado através de um programa que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> (veja apêndice C) foi equivalente a 1456 psi (32.9% inferior ao valor experimental). Usando-se valores críticos ajustados fornecidos pela Petrobrás<sup>(12)</sup> na previsão da pressão de bolha, encontrou-se o valor de 2114 psi (apenas 2.6% inferior ao valor experimental). Por isso, procedeu-se de modo mais abrangente e calcularam-se as propriedades críticas dos cortes destilados, utilizando as seguintes correlações: Lee-Kesler<sup>(31)</sup>, Winn-Sim-Daubert<sup>(31)</sup>, Cavett<sup>(31)</sup>, Edminster<sup>(31)</sup> (para fator acêntrico), Katz e Firoozabadi<sup>(31)</sup>, Twu<sup>(32)</sup>, Riazi-Daubert<sup>(33)</sup> e Curtis H. Whitson<sup>(34)</sup>. Cada um dos conjuntos de temperaturas médias de ebulição da tabela 5.1.1 foi utilizado para prever as propriedades críticas dos cortes  $P_1$ - $P_{12}$ , sendo que, a cada um desses conjuntos foi associada uma temperatura média de ebulição da tabela 5.1.2 para a fração  $P_{13}$ , totalizando dez conjuntos de temperaturas médias de ebulição. Simplificando, tomaram-se as tabelas 5.1.1 e 5.1.2 e fizeram-se associações do tipo: VABP para  $P_1$ - $P_{12}$  e LK para  $P_{13}$ , TM5(V) para  $P_1$ - $P_{12}$  e LK para  $P_{13}$ , etc..

Utilizando as combinações descritas acima, construíram-se várias tabelas semelhantes à tabela 5.1.4, a fim de testar as propriedades críticas obtidas por diferentes correlações em termos de previsões de **pressões de bolha**. Feito isto, observou-se que as melhores propriedades críticas foram as previstas pelas correlações de Curtis H. Whitson<sup>(34)</sup> e Winn *et al*<sup>(31)</sup>, cujos valores de pressão de saturação resultaram, respectivamente, em 2054 e 2031 psi (5.30% e 6.4%, nessa ordem, inferiores ao valor experimental). A tabela 5.1.5 resume os valores de pressões de bolha para a amostra 1A.

**À luz do exposto pode-se concluir, que para o óleo em questão, não se encontrou uma correlação que forneça ao mesmo tempo boa previsão de peso molecular e de ponto de bolha.**

Só para esclarecer, a tabela 5.1.5 foi levantada do seguinte modo: para cada método de previsão de temperaturas médias de ebulição VABP e TM5(V) - tabela 5.1.1 - dos cortes  $P_1$ - $P_{12}$ , calcularam-se as propriedades críticas ( $T_c$  e  $P_c$ ) e o fator acêntrico ( $w$ ), usando as correlações indicadas na terceira coluna. A cada um desses conjuntos associaram-se as propriedades críticas para a fração  $P_{13}$ , previstas pelas correlações apontadas na quarta coluna da tabela 5.1.5. Em seguida, calcularam-se as pressões de bolha para cada conjunto.

TABELA 5.1.5- PRESSÕES DE BOLHA CALCULADAS USANDO PROPRIEDADES CRÍTICAS OBTIDAS POR VÁRIAS CORRELAÇÕES

| TEMPERATURA<br>(MET. DE ESC.) | PRESSÃO DE<br>BOLHA (psi) | CORRELAÇÕES<br>UTILIZADAS |                |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
|                               |                           | FRAÇÃO<br>ATÉ 12          | FRAÇÃO<br>RES. |
| V.A.B.P.                      | 1445                      | LK                        | LK             |
|                               | 1289                      | LK                        | WSD            |
|                               | 1767                      | LK                        | RD             |
|                               | 1666                      | LK                        | KF             |
|                               | 1873                      | WSD                       | LK             |
|                               | 1814                      | WSD                       | WSD            |
|                               | 2007                      | WSD                       | RD             |
|                               | 1962                      | WSD                       | KF             |
|                               | 1890                      | CHW                       | LK             |
|                               | 1830                      | CHW                       | WSD            |
|                               | 2032                      | CHW                       | RD             |
|                               | 1982                      | CHW                       | KF             |
| T.M.5(v)                      | 1456                      | LK                        | LK             |
|                               | 1292                      | LK                        | WSD            |
|                               | 1789                      | LK                        | RD             |
|                               | 1890                      | LK                        | KF             |
|                               | 1889                      | WSD                       | LK             |
|                               | 1828                      | WSD                       | WSD            |
|                               | 2031                      | WSD                       | RD             |
|                               | 1983                      | WSD                       | KF             |
|                               | 1907                      | CHW                       | LK             |
|                               | 1844                      | CHW                       | WSD            |
|                               | 2054                      | CHW                       | RD             |
|                               | 2004                      | CHW                       | KF             |
|                               | 1204                      | TWU                       | LK             |
|                               | 1103                      | TWU                       | WSD            |
|                               | 1408                      | TWU                       | RD             |
|                               | 1344                      | TWU                       | KF             |
| CAVETT                        | 2500                      | CAVETT                    | CAVETT         |

A tabela 5.1.6 apresenta os intervalos de erros relativos. De acordo com os dados constantes desta tabela, as correlações que melhor prevêm o ponto de bolha da amostra 1A são as de Winn-Sin-Daubert<sup>(31)</sup> e Curtis H. Whitson<sup>(34)</sup>, sendo esta última superior. Apesar dos erros mostrados serem grandes, vale ressaltar que a escolha do melhor conjunto de dados críticos foi feita considerando cada caso. Desse modo, ao observarmos as tabelas 5.1.5 e 5.1.6, notamos que existem bons conjuntos de valores críticos, com erros da ordem de 5.0% no cálculo da pressão de bolha, sendo o melhor deles aquele cujas propriedades críticas para as frações P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub> foram previstas por C. H. Whitson<sup>(34)</sup> e Riazi-Daubert<sup>(33)</sup> para P<sub>13</sub>. Grandes

erros resultaram no cálculo da pressão de bolha quando se utilizaram as correlações de Cavett<sup>(31)</sup>, Lee- kesler<sup>(31)</sup>, Twu<sup>(32)</sup> e Riazi-Daubert<sup>(33)</sup> para prever as propriedades críticas dos cortes P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub>. A correlação de Twu, por exemplo, além do erro grande na previsão do ponto de bolha, introduz uma inconsistência física nos dados da tabela 5.1.4 por prever uma pressão crítica em torno de 497 psi para o corte P<sub>1</sub>, superior, portanto, à pressão crítica da fração C<sub>5</sub>. Baseando-se nessa discussão, pode-se indicar como melhor conjunto de propriedades críticas aquele que resultou numa pressão de bolha (veja tabela 5.1.5) igual a 2054 psi, cujo erro relativo foi 5.3%.

**TABELA 5.1.6- ERROS MÉDIOS ENVOLVIDOS NO CÁLCULO DE PB E PM PARA VÁRIAS CORRELAÇÕES**

| CORR. UTILIZADA   | DESVIO EM RELAÇÃO AOS DADOS EXP. |             |             |
|-------------------|----------------------------------|-------------|-------------|
|                   | PRESSÕES DE BOLHA                |             |             |
|                   | PM                               | VABP        | TM5(V)      |
| LEE-KESLER        | 3.76                             | 40.6 - 18.6 | 40.4 - 17.6 |
| RIAZI-DAUBERT     | 7.42                             | -           | -           |
| TWU               | 4.86                             | -           | 49.2 - 35.1 |
| WINN-SIN-DAUBERT  | 12.2                             | 16.4 - 7.4  | 15.8 - 6.4  |
| CURTIS H. WHITSON | 6.69                             | 15.7 - 6.4  | 15.0 - 5.3  |
| CAVET             | -                                | 19.1        | 19.1        |

Observações sobre a tabela 5.1.6:

- (1) As temperaturas médias de ebulição utilizadas no cálculo das propriedades críticas necessárias à previsão das pressões de bolha foram TM5(V) e VABP.
- (2) Todas as correlações acima citadas, exceto a de Cavett<sup>(31)</sup>, previram pressão de bolha inferior à experimental.
- (3) A temperatura de ebulição da fração pesada foi prevista usando as correlações de RD, LK, WSD e KF.
- (4) O programa utilizado para prever as pressões de bolha é baseado na equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup>.
- (5) Os desvios médios apresentados para os pesos moleculares são obtidos da tabela 5.1.3..

A tabela 5.1.7 apresenta o novo banco de dados escolhido como melhor no sentido de previsão da pressão de bolha do óleo em análise, com temperaturas e pressões críticas das frações P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub> previstas por C. H. Whitson e Riazi-Daubert para P<sub>13</sub>. Nesta tabela, os



componentes I-C<sub>4</sub> e N-C<sub>4</sub> são representados por C<sub>4</sub> apenas, mas quando são efetuados os cálculos não se faz esta pseudonização. O mesmo vale para C<sub>5</sub>.

**TABELA 5.1.7- PSEUDOCOMPONENTES DETERMINADOS NA CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA 1A**

| COMP.           | % MOL. | P.M.   | S.G.    | w      | TC(K)  | PC(psi) |
|-----------------|--------|--------|---------|--------|--------|---------|
| CO <sub>2</sub> | 0.240  | 44.01  | 1.87E-3 | 0.2310 | 304.20 | 1070.2  |
| C <sub>1</sub>  | 33.07  | 16.00  | 6.78E-4 | 0.0072 | 190.60 | 667.4   |
| C <sub>2</sub>  | 12.70  | 30.10  | 1.28E-3 | 0.0908 | 305.40 | 708.5   |
| C <sub>3</sub>  | 5.670  | 44.10  | 1.89E-3 | 0.1454 | 369.80 | 615.9   |
| C <sub>4</sub>  | 5.980  | 58.12  | 2.52E-3 | 0.1858 | 418.20 | 542.3   |
| C <sub>5</sub>  | 4.210  | 72.15  | 0.62610 | 0.2387 | 465.60 | 490.1   |
| P1              | 6.001  | 82.00  | 0.65440 | 0.2650 | 486.20 | 496.7   |
| P2              | 4.832  | 107.00 | 0.72480 | 0.3370 | 551.60 | 429.1   |
| P3              | 3.854  | 140.00 | 0.75340 | 0.4380 | 596.80 | 363.3   |
| P4              | 3.158  | 175.00 | 0.77000 | 0.5230 | 630.60 | 316.9   |
| P5              | 3.024  | 182.00 | 0.78350 | 0.5860 | 659.90 | 282.5   |
| P6              | 2.690  | 213.00 | 0.79800 | 0.6590 | 688.50 | 255.9   |
| P7              | 2.359  | 243.00 | 0.80600 | 0.7440 | 715.20 | 228.6   |
| P8              | 2.265  | 259.00 | 0.81770 | 0.8290 | 742.90 | 207.6   |
| P9              | 1.999  | 290.00 | 0.82490 | 0.9530 | 768.10 | 187.7   |
| P10             | 1.855  | 362.00 | 0.83280 | 1.0670 | 794.70 | 170.2   |
| P11             | 1.778  | 401.00 | 0.84080 | 1.2000 | 822.20 | 153.8   |
| P12             | 1.340  | 463.00 | 0.84930 | 1.2370 | 848.40 | 141.6   |
| P13             | 2.975  | 770.00 | 0.88220 | 1.7890 | 922.40 | 117.1   |

SG-60F/60F(G/ML)

TC-K

PC-PSI

PM-G/MOL

w- ADIMENSIONAL

Para efetuar a previsão das pressões de bolha das misturas de petróleo-CO<sub>2</sub>, utilizou-se o banco de dados “eleito” como melhor e o mesmo programa baseado na equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> para calcular as pressões de bolha das oito misturas petróleo-CO<sub>2</sub> da tabela 4.1.4. Os valores das pressões de bolha calculados se afastavam bastante dos valores experimentais o que levou a introduzir-se algumas modificações na abordagem inicial. A primeira delas foi considerar não nula a interação entre C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e os demais componentes do petróleo. O cálculo dos coeficientes de interação binária foi efetuado com base nos dados da análise PNA das frações P<sub>1</sub>-P<sub>12</sub>, mostrados na tabela 4.1.3, e os valores de interação binária sugeridos por Peng-Robinson<sup>(35)</sup>, utilizando-se regras de mistura em uma base molar. Os dados da análise PNA fornecidos pela Petrobrás<sup>(12)</sup> estão transcritos de forma resumida na tabela 5.1.8, onde figuram também os valores dos coeficientes de interação binária sugeridos por Peng-Robinson<sup>(35)</sup>.



TABELA 5.1.8- ANÁLISE PNA DOS CORTES DA AMOSTRA 1A FORNECIDA PELA PETROBRÁS<sup>(11)</sup>

| CORTE<br>DESTILADO       | PORCENTAGEM MOLAR DO TIPO DE GRUPO ANALISADO    |           |           |
|--------------------------|-------------------------------------------------|-----------|-----------|
|                          | PARAFINA                                        | NAFTÊNICO | AROMÁTICO |
| P <sub>1</sub>           | 87.6                                            | 9.5       | 2.9       |
| P <sub>2</sub>           | 77.6                                            | 16.8      | 5.8       |
| P <sub>3</sub>           | 66.0                                            | 22.7      | 11.3      |
| P <sub>4</sub>           | 66.8                                            | 25.8      | 7.4       |
| P <sub>5</sub>           | 68.2                                            | 26.2      | 5.6       |
| P <sub>6</sub>           | 64.7                                            | 29.5      | 5.8       |
| P <sub>7</sub>           | 60.2                                            | 32.8      | 7.0       |
| P <sub>8</sub>           | 61.2                                            | 31.6      | 7.1       |
| P <sub>9</sub>           | 63.3                                            | 28.8      | 7.5       |
| P <sub>10</sub>          | 62.1                                            | 30.7      | 7.1       |
| P <sub>11</sub>          | 59.1                                            | 34.0      | 6.9       |
| P <sub>12</sub>          | 51.2                                            | 40.4      | 8.4       |
| P <sub>13</sub>          | NÃO PODE SER ANALISADO POR SER NÃO TRANSPARENTE |           |           |
| δ (CO <sub>2</sub> -PNA) |                                                 | 0.10      |           |
| δ (C <sub>1</sub> -A)    |                                                 | 0.05      |           |
| δ (C <sub>1</sub> -N)    |                                                 | 0.03      |           |
| δ (C <sub>2</sub> -A)    |                                                 | 0.01      |           |
| δ (C <sub>2</sub> -N)    |                                                 | 0.01      |           |
| δ (C <sub>3</sub> -A)    |                                                 | 0.01      |           |
| δ (C <sub>3</sub> -A)    |                                                 | 0.01      |           |

O passo seguinte consistiu de uma análise de sensibilidade das seguintes propriedades ajustáveis: temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e coeficientes de interação binária, tendo como finalidade verificar de que modo as variáveis críticas, alteram as propriedades de interesse (no caso, as pressões de saturação dos sistemas petróleo-CO<sub>2</sub>) ao serem variadas. Para isso montaram-se matrizes de sensibilidade, definidas de acordo com a seguinte equação<sup>(36, 37)</sup> :

$$F_{ij} = \left[ \frac{df_j}{dP_i} \right] * \left[ \frac{P_i}{f_j} \right]$$

$i = 1, NC$

$j = 1, NG$

... (5.1.4)

onde,

- f - propriedade a ser ajustada
- Pi - variáveis ajustáveis
- NG - número total de termos, cujas derivadas serão determinadas
- NC - número total de componentes da mistura

Cada coluna da matriz F representa a sensibilidade de um termo particular com respeito a uma dada variável. Os maiores termos da matriz representam os valores a serem ajustados. Deve ficar claro que se a propriedade crítica mais sensível for a de um componente já bem caracterizado, esta não pode ser alterada, devendo-se ajustar a segunda variável mais sensível. Uma boa discussão desse método é apresentada por Cardoso<sup>(17)</sup>.

Foi calculada uma sensibilidade equivalente a 0.572 para a temperatura crítica da fração pesada ( $P_{13}$ ) da mistura contendo 38.5 moles por cento de  $CO_2$ , o que resultou num ajuste de 2.89% sobre a propriedade mais sensível -  $T_c(P_{13})$ , a temperatura crítica de  $P_{13}$ . Utilizando os dados da tabela 5.1.7 com o ajuste de  $T_c(P_{13})$  para prever as pressões de bolha das oito misturas petróleo- $CO_2$ , obteve-se um erro médio igual a 0.96%, sendo os valores máximo e mínimo equivalentes a 2.23% e 0.32%. Foi ainda observada uma variação da sensibilidade da temperatura crítica de  $P_{13}$  com a composição, fato este que está apresentado na tabela 5.1.9. Esta variação resultou em diferentes ajustes para  $T_c(P_{13})$ , mas como tinha-se que utilizar apenas um ajuste para as oito misturas, escolheu-se aquele relativo à mistura contendo 38.5 moles por cento de  $CO_2$ , posto que esta mistura foi submetida a uma liberação diferencial em cujos dados experimentais (mostrados na tabela 4.1.5) apoiou-se para ajustar a equação de estado usada nesta parte do estudo.

TABELA 5.1.9- PRESSÕES DE BOLHA DAS OITO MISTURAS AMOSTRA 1A/ $CO_2$

| F.M. $CO_2$<br>(ADIM) | PB EXP.<br>(PSI) | SENSIB | AJUST.<br>(%) | PB (A.A.)<br>(PSI) | PB (D.A.)<br>(PSI) | ERRO<br>REL. |
|-----------------------|------------------|--------|---------------|--------------------|--------------------|--------------|
| .0000                 | 2170             | .3581  | 3.21          | 2145.3             | 2167.7             | .111         |
| .0705                 | 2320             | .3696  | 3.97          | 2286.0             | 2311.1             | .384         |
| .1458                 | 2500             | .3894  | 4.90          | 2452.3             | 2480.2             | .792         |
| .2147                 | 2700             | .4173  | 7.21          | 2621.2             | 2653.1             | 1.74         |
| .2692                 | 2870             | .4495  | 8.07          | 2769.6             | 2806.0             | 2.23         |
| .3128                 | 2990             | .4846  | 6.38          | 2900.3             | 2941.6             | 1.62         |
| .3550                 | 3110             | .5301  | 4.37          | 3039.6             | 3087.0             | .740         |
| .3850                 | 3200             | .5721  | 2.89          | 3148.0             | 3201.0             | .032         |

A.A. = ANTES DE AJUSTE  
D.A. = DEPOIS DE AJUSTE  
EXP. = EXPERIMENTAL  
 $ERRO\ REL. = 100 * (PB\ EXP - PBDA) / PB\ EXP$

Os valores das pressões das bolha experimentais e das calculadas, antes e depois de ajustar  $T_c(P_{13})$  em 2.89%, estão plotados nos gráficos da figura 5.1.1 para facilitar a visualização do leitor.

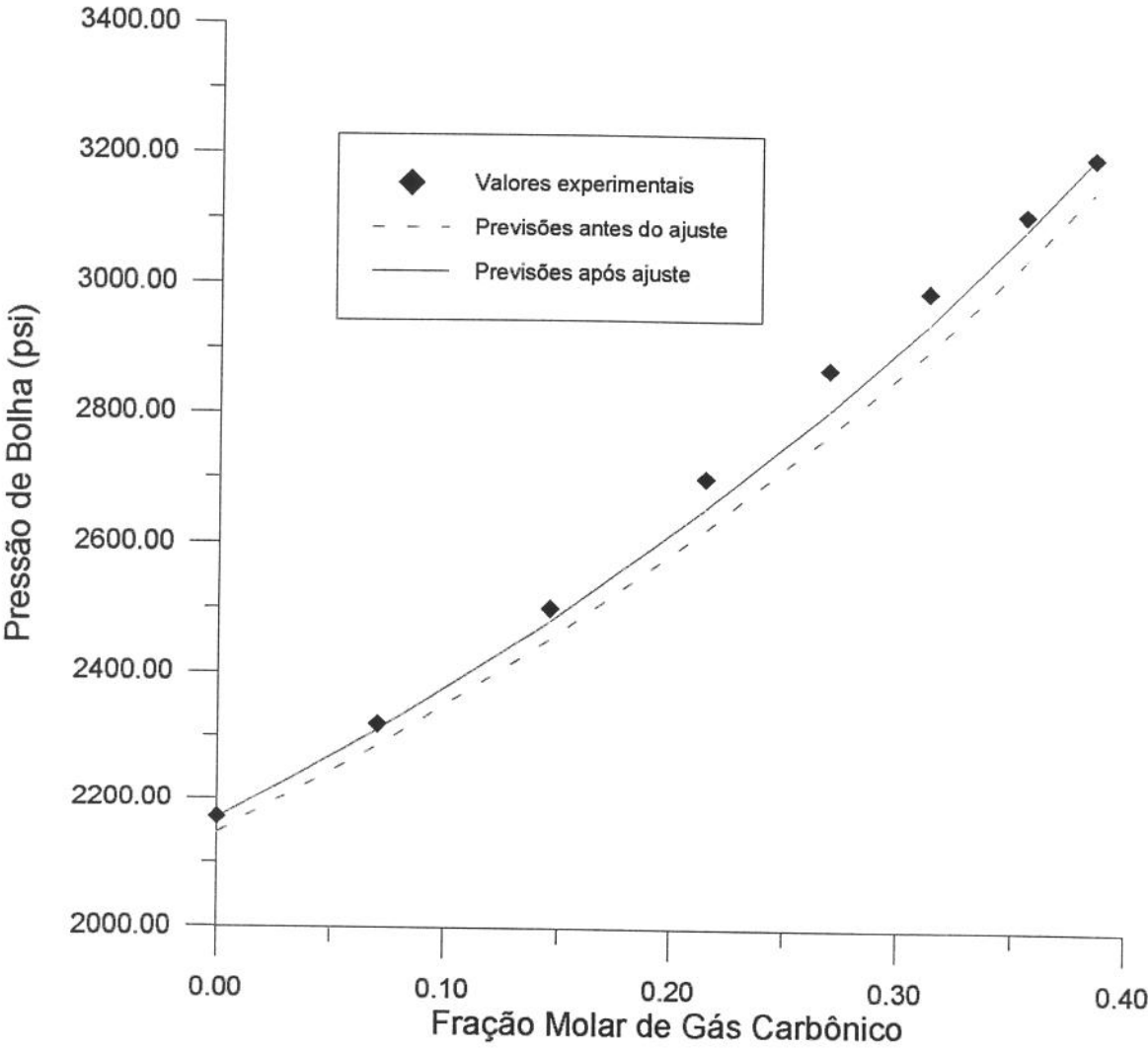


FIGURA 5.1.1 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE BOLHA COM A CONCENTRAÇÃO DE GÁS CARBÔNICO

Escolhido o melhor conjunto de dados, no sentido de previsão das pressões de bolha, o passo seguinte consistiu no cálculo das densidades das fases líquidas, utilizando um programa *flash* baseado na equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup>. Pretendeu-se com essa análise verificar como se comporta o conjunto de dados "eleito" como melhor para o cálculo da pressão de bolha, quando o objetivo for a **previsão de volumes molares**.

As previsões de porcentagens volumétricas e densidades das fases líquidas foram feitas primeiramente para o sistema contendo 38.5 moles por cento de CO<sub>2</sub>. Como já foi dito, este sistema foi submetido a uma liberação diferencial, cujos resultados experimentais estão mostrados na tabela 4.1.5. Devido ao fato de a equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> considerar o mesmo fator de compressibilidade para todas as substâncias, os volumes molares previstos são maiores que os medidos experimentalmente, à medida que aumenta o valor do fator acêntrico. Isso foi confirmado, pois os erros relativos variaram de 2.06% a 6.15% para as densidades e de 2.57% a 28.4% para as porcentagens volumétricas, o que está mostrado na tabela 5.1.10.

**TABELA 5.1.10- ERROS RELATIVOS CALCULADOS NA PREVISÃO DE PORCENTAGENS VOLUMÉTRICAS E DENSIDADES DAS FASES LÍQUIDAS DA MISTURA CO<sub>2</sub>-AMOSTRA 1A, CONTENDO 38.5 MOLES PORCENTO DE GÁS CARBÔNICO.**

| P-psi | D.EXP | D.CAL. | ERRO (%)    | VOL (%) EXP | VOL(%)CAL | ERRO(%)     |
|-------|-------|--------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| 5000  | .693  | .716   | 3.32        | 100.0       | 100.0     | -           |
| 4500  | .687  | .708   | 3.01        | 100.0       | 100.0     | -           |
| 4000  | .681  | .699   | 2.64        | 100.0       | 100.0     | -           |
| 3500  | .675  | .689   | 2.07        | 100.0       | 100.0     | -           |
| 3200  | .672  | .683   | 1.64        | 100.0       | 100.0     | -           |
| 2800  | .680  | .694   | <b>2.06</b> | 89.5        | 87.2      | <b>2.57</b> |
| 2400  | .687  | .707   | 2.91        | 88.6        | 85.2      | 3.84        |
| 2000  | .694  | .719   | 3.60        | 86.5        | 84.1      | 2.77        |
| 1600  | .699  | .731   | 4.58        | 84.5        | 81.9      | 3.08        |
| 1200  | .706  | .742   | 5.10        | 80.0        | 77.9      | 2.63        |
| 800   | .713  | .753   | 5.61        | 72.2        | 70.3      | 2.63        |
| 400   | .720  | .764   | 6.11        | 55.0        | 52.9      | 3.82        |
| 15    | .748  | .794   | <b>6.15</b> | 2.50        | 1.79      | <b>28.4</b> |

Na tentativa de prever melhor as densidades e as porcentagens das fases líquidas foram testados nove tipos de ajustes, considerando a translação de volumes sugerida por Jhavery-Youngren<sup>(38)</sup>, tais como citados adiante. Uma explanação do método de translação de volumes é apresentada a seguir.

## TRANSLAÇÃO DE VOLUMES

O método de translação de volumes foi desenvolvido por Peneloux *et ali*<sup>(39)</sup> baseados na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong<sup>(40)</sup>. Sua finalidade é aumentar a eficiência na previsão de volumes molares, principalmente para a fase líquida. A aplicação desse método à equação de estado de Soave-Redlich-Kwong<sup>(40)</sup> permitiu uma boa estimativa de volumes, exceto para componentes puros nas vizinhanças de seus pontos críticos e líquidos a altas pressões. Jhaveri e Youngren<sup>(38)</sup> estenderam este método para aplicá-lo à equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup>.

Efetuar uma translação de volumes nada mais é do que introduzir um terceiro parâmetro “c” - o fator de translação de volumes - na equação de estado de dois parâmetros sem que as condições de equilíbrio líquido-vapor, estabelecidas pela equação de estado de dois parâmetros, sejam afetadas.

A implementação do método consiste no seguinte: os volumes molares de cada fase são modificados usando os fatores de translação de volumes de cada componente do fluido.

$$V'_L = V_L - \sum c_i x_i \quad \dots (5.1.5)$$

$$V'_V = V_V - \sum c_i x_i \quad \dots (5.1.6)$$

onde,  $x_i$  é a porcentagem molar do componente ou pseudocomponente  $i$ .

Os novos volumes molares de cada fase ( $V'_V$  e  $V'_L$ ) são usados para calcular quaisquer propriedades que se relacionem ao comportamento volumétrico do fluido. O fator “c” das equações 5.1.5 e 5.1.6 é dado por

$$c_i = S_i b_i \quad \dots (5.1.7)$$

onde “S” é um parâmetro adimensional dado por

$$S_i = 1 - d/(P_{Mi}^e) \quad \dots (5.1.8)$$

sendo,

**d, e** - coeficientes de correlação do parâmetro de translação, que foram obtidos escolhendo-se algumas propriedades volumétricas da fase líquida como função de ajuste e aplicando um método de otimização.

**P<sub>Mi</sub>** - peso molecular dos pseudocomponentes do fluido.

Para componentes bem definidos os parâmetros de translação são dados na tabela 5.1.11.

TABELA 5.1.11- PARÂMETROS DE TRANSLAÇÃO DE VOLUMES PARA  
ALGUNS HIDROCARBONETOS LEVES.

| COMPONENTE | PARÂMETRO DE TRANSLAÇÃO |
|------------|-------------------------|
| METANO     | -0.15400                |
| ETANO      | -0.10020                |
| PROPANO    | -0.08501                |
| I-BUTANO   | -0.07935                |
| N-BUTANO   | -0.06413                |
| I-PENTANO  | -0.04350                |
| N-PENTANO  | -0.04183                |
| HEXANO     | -0.01478                |

Quando se trabalha com pseudocomponentes, o cálculo de  $S_i$  requer o conhecimento dos coeficientes de correlação  $d$  e  $e$  da equação 5.1.8. Estes coeficientes podem ser obtidos preferencialmente ajustando algumas densidades experimentais de frações  $C_7^+$  nas condições padrões (60 °F e 14.7 psi). Os seguintes tipos de dados podem estar disponíveis:

- (1) Quando existem dados de destilação TBP para a fração  $C_7^+$ , calcula-se sua densidade usando algumas regras de mistura e a usamos para ajustar  $d$  e  $e$ .
- (2) Alguns experimentos reportam a densidade da fração  $C_7^+$  do fluido de reservatório original bem como, no caso da liberação diferencial, a densidade da fase líquida residual. Esses dois pontos são o bastante para ajustar  $d$  e  $e$ .
- (3) Na ausência das informações acima, um dado normalmente disponível é a densidade da fração  $C_7^+$  do fluido original de reservatório. Assim, toma-se  $e = 0.2051$  (média dos valores de  $e$  da tabela 5.1.11) e ajusta-se apenas  $d$ .

Valores de  $d$  e  $e$  para componentes parafínicos, naftênicos e aromáticos foram apontados por Jhaveri e Youngren<sup>(38)</sup> e estão reproduzidos na tabela 5.1.12.

TABELA 5.1.12- COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA  
HIDROCARBONETOS MAIS PESADOS QUE O  $C_6$

| NATUREZA DO COMPONENTE | COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO |        |
|------------------------|---------------------------|--------|
|                        | $d$                       | $e$    |
| N-ALCANOS              | 2.258                     | 0.1823 |
| N-ALQUIL-CICLOHEXANOS  | 3.004                     | 0.2324 |
| N-ALQUIL-BENZENOS      | 2.516                     | 0.2008 |

Para uma mistura de  $n$  componentes, o cálculo da fração molar de vapor e das composições das fases em equilíbrio envolve um sistema de  $2n + 1$  equações:

- \* Uma equação de balanço de material,
- \*  $n$  equações de balanço de cada componente, e
- \*  $n$  condições de equilíbrio.

A equação de estado é usada somente no cálculo das fugacidades e se o fator “ $c$ ” alterasse esse cálculo, os resultados do equilíbrio poderiam ser diferentes. Uma demonstração formal do fato de que a translação de volumes não afeta o equilíbrio é apresentada por Peneloux *et ali*<sup>(39)</sup>.

## AJUSTES CONSIDERANDO A TRANSLAÇÃO DE VOLUMES

Utilizando um programa de regressão não linear, efetuaram-se as seguintes combinações de ajustes de  $d$  e  $e$  usando dados experimentais de densidade da tabela 4.1.5.

- (1) Previsão considerando apenas o ajuste de  $d$ . Foi usado  $d$  inicial de parafina e a densidade da fase líquida da mistura “7” da tabela 4.1.4 para o ajuste. O valor final de  $d$  foi 2.92.
- (2) Valores previstos considerando translação de volumes, usando  $d$  e  $e$  da literatura.
- (3) Previsão considerando ajuste de  $d$  e  $e$ , usando onze dos treze valores de pressão-densidade da tabela 4.1.5. Foi utilizado  $d$  inicial médio para PNA e  $e$  inicial de parafinas. Os valores finais de  $d$  e  $e$  são respectivamente: 0.290531 e -0.22648.
- (4) Valores de  $d$  e  $e$  ajustados usando a densidade da fração  $C_6^+$  obtida dos cortes da destilação TBP, tal como indicado na opção 1 do método sugerido por Jhaveri e Youngren, página 66. Os limites usados na regressão foram os apontados pelos autores. Utilizando os limites de -10 a 10, obtivemos diferentes valores para  $d$  e  $e$ , mas esta nova combinação forneceu valores de densidades e porcentagens de volumes da fase líquida muito próximos dos valores previstos usando a primeira combinação.
- (5) Valores de  $d$  e  $e$  ajustados com regressão usando a opção 2 do método citado, página 66.
- (6) Ajuste usando três pares de pressão-densidade da tabela 4.1.5 (o primeiro, o quinto e o último) e limites -10 e 10. Foram usados  $d$  e  $e$  da literatura para parafinas como valores iniciais obtendo:  $d = 0.566241$  e  $e = -0.109255$ .



- (7) Valores de **d** e **e** ajustados usando os três primeiros pares de pressão-densidade da tabela 4.1.5 na regressão e limites de -10 a 10. Os valores de **d** e **e** iniciais foram os de parafina resultando: **d** = 2.708 e **e** = 0.1823.
- (8) Semelhante a (7), mas usando os três últimos pares de pressão-densidade. **d**=3.033 e **e**=0.182205.
- (9) Semelhante a (3), mas usando **d** e **e** para parafinas, **d** = 0.472 e **e** = -0.14

Os resultados dessas previsões, incluindo os dados experimentais e erros relativos médios estão apontados na tabela 5.1.13 para densidades e 5.1.14 para porcentagens volumétricas de líquido.

**TABELA 5.1.13- DENSIDADES DAS FASES LÍQUIDAS. VALORES EXP. OBTIDOS DA TABELA 4.1.5.**

| P-psi | D.EXP | ( 1 ) | ( 2 ) | ( 3 ) | ( 4 ) | ( 5 ) | ( 6 ) | ( 7 ) | ( 8 ) | ( 9 ) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5000  | .693  | .665  | .779  | .700  | .675  | .652  | .693  | .700  | .648  | .698  |
| 4500  | .687  | .658  | .769  | .693  | .668  | .645  | .686  | .693  | .642  | .690  |
| 4000  | .681  | .651  | .759  | .684  | .660  | .638  | .678  | .684  | .635  | .682  |
| 3500  | .675  | .642  | .748  | .675  | .651  | .630  | .669  | .675  | .627  | .673  |
| 3200  | .672  | .637  | .740  | .669  | .646  | .625  | .663  | .669  | .621  | .667  |
| 2800  | .680  | .650  | .761  | .676  | .660  | .637  | .671  | .684  | .634  | .675  |
| 2400  | .687  | .666  | .785  | .684  | .676  | .652  | .682  | .703  | .648  | .685  |
| 2000  | .694  | .681  | .809  | .692  | .692  | .666  | .691  | .720  | .662  | .694  |
| 1600  | .699  | .695  | .833  | .700  | .707  | .680  | .701  | .737  | .676  | .703  |
| 1200  | .706  | .709  | .856  | .706  | .721  | .693  | .709  | .754  | .689  | .712  |
| 800   | .713  | .723  | .880  | .713  | .736  | .706  | .718  | .771  | .701  | .720  |
| 400   | .720  | .738  | .906  | .720  | .751  | .719  | .726  | .788  | .715  | .728  |
| 15    | .748  | .780  | .979  | .733  | .795  | .758  | .747  | .839  | .753  | .747  |
| ERM   | -     | 3.18  | 16.9  | 0.48  | 2.91  | 4.19  | 0.59  | 3.95  | 4.64  | 0.54  |

D EXP.: DENSIDADE EXPERIMENTAL ( G/ML)  
( 1 ) - ( 9 ): DENSIDADES CALCULADAS COMO EXPLICADO EM ( 1 ) - ( 9 ) ACIMA  
ERM: ERROS RELATIVOS MÉDIOS



**TABELA 5.1.14- FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS DE LÍQUIDO (%) - VALORES EXPERIMENTAIS  
OBTIDOS DA TABELA 4.1.5.**

| P-psi | VOL.EXP.(%) | ( 1 ) | ( 2 ) | ( 3 ) | ( 4 ) | ( 5 ) | ( 6 ) | ( 7 ) | ( 8 ) | ( 9 ) |
|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 5000  | 100.0       | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  |
| 4500  | 100.0       | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  |
| 4000  | 100.0       | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  |
| 3500  | 100.0       | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  |
| 3200  | 100.0       | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  | 100.  |
| 2800  | 89.5        | 86.9  | 85.6  | 87.6  | 86.8  | 87.0  | 87.4  | 86.5  | 87.1  | 87.4  |
| 2400  | 88.6        | 85.7  | 83.5  | 85.8  | 85.0  | 85.3  | 85.7  | 84.6  | 85.4  | 85.7  |
| 2000  | 86.5        | 84.2  | 82.2  | 84.9  | 84.0  | 84.4  | 84.7  | 83.6  | 84.5  | 84.7  |
| 1600  | 84.5        | 82.1  | 79.6  | 82.7  | 81.9  | 82.3  | 82.5  | 81.3  | 82.4  | 82.5  |
| 1200  | 80.0        | 78.2  | 75.1  | 78.9  | 77.9  | 78.5  | 78.7  | 77.2  | 78.6  | 78.7  |
| 800   | 72.2        | 70.8  | 66.8  | 71.6  | 70.4  | 71.2  | 71.3  | 69.5  | 71.3  | 71.3  |
| 400   | 55.0        | 53.6  | 48.6  | 54.5  | 53.4  | 54.2  | 54.2  | 52.0  | 54.5  | 54.2  |
| 15    | 2.50        | 1.80  | 1.45  | 1.93  | 1.78  | 1.87  | 1.90  | 1.70  | 1.90  | 1.90  |
| ERM   | -           | 3.6   | 6.8   | 2.7   | 3.8   | 3.2   | 3.0   | 4.6   | 3.0   | 2.8   |

VOL. EXP. (%) : PORCENTAGENS VOLUMÉTRICAS DA FASE L.EXPERIMENTAL

( 1 ) - ( 9 ) : FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS CALCULADOS DE ACORDO COM ( 1 ) - ( 9 ) ACIMA

ERM: ERROS RELATIVOS MÉDIOS.

Como pode ser visto na tabela 5.1.13, os melhores resultados estão nas colunas 3, 6 e 9. Como dito anteriormente, nos ajustes que geraram os dados das colunas 3 e 9 foram usados 11 pares de pressão-densidade da tabela 4.1.5. Já para os valores da coluna 6 apenas três pares foram utilizados; os demais são previsões. Portanto, o ajuste de **d** e **e** que gerou os resultados da coluna 6 é apontado até o momento como superior por envolver um erro relativo médio pequeno e por necessitar de menor número de pares pressão-densidade. Os valores das densidades da tabela 5.1.13 estão mostrados nos gráficos das figuras 5.1.2, 5.1.3 e 5.1.4, com a finalidade de propiciar um acompanhamento visual dos resultados compilados.

Os resultados previstos para porcentagens volumétricas de fases líquidas, considerando o melhor ajuste, '6', quando foi usada a opção de translação de volumes, as porcentagens de fases líquidas experimentais e a previsão sem a translação de volumes, estão plotados nos gráficos da figura 5.1.5.

Neste ponto é bom que fique claro que o ajuste de 2.89% para a temperatura crítica da fração pesada não está embutido nos cálculos que originaram os valores das tabelas 5.1.13 e 5.1.14. Previsões usando esse ajuste foram feitas para o caso (6). Ao que tudo indica, o ajuste sugerido pela análise de sensibilidade para pressão de bolha não é o mais adequado para previsões de porcentagens volumétricas das fases. As tabelas 5.1.15 e 5.1.16 mostram as previsões de densidades e porcentagens de volumes das fases líquidas para a amostra 1A. Para cada um dos casos, realizaram-se previsões com e sem ajuste da temperatura crítica da fração P<sub>13</sub>.

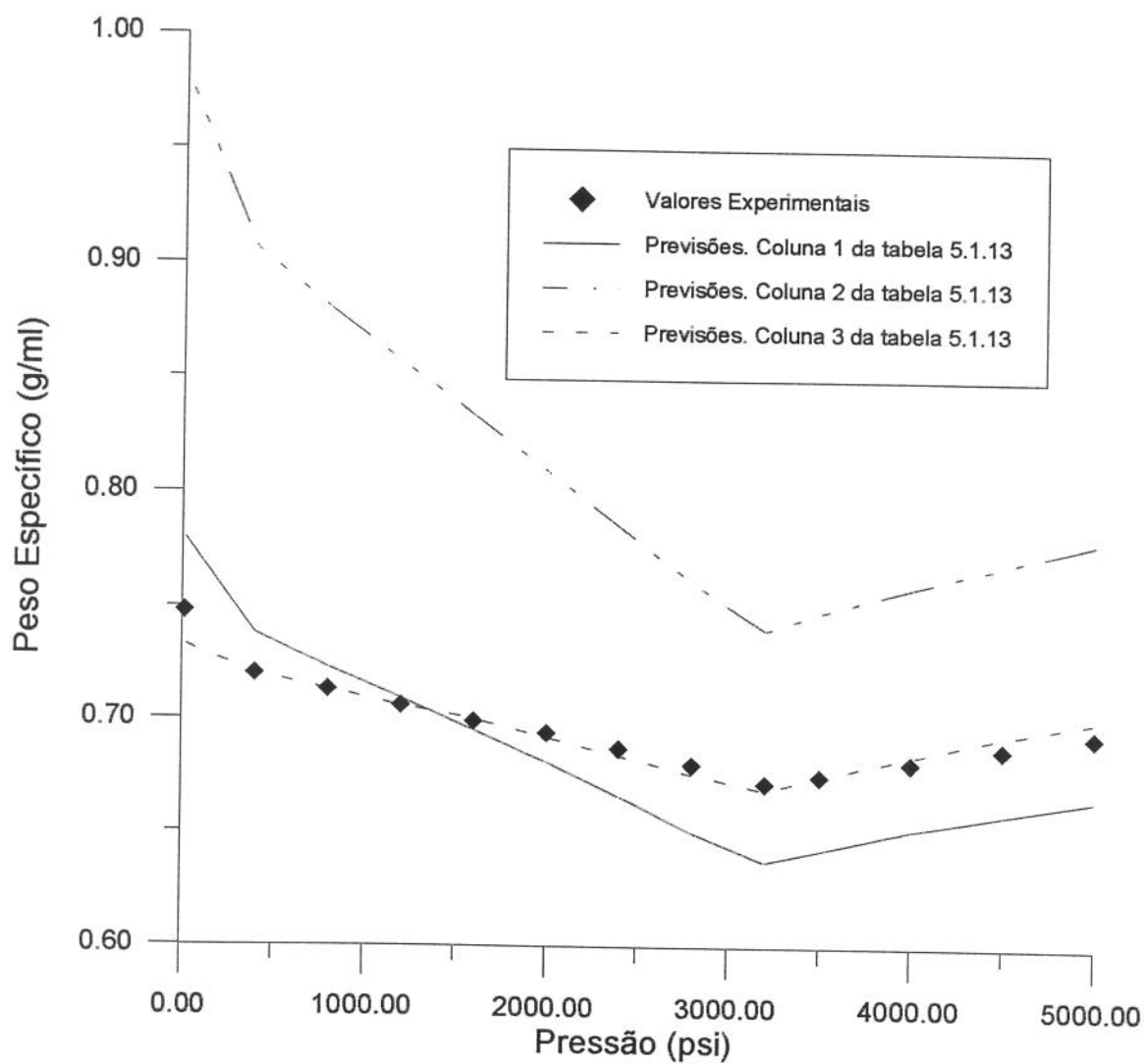


FIGURA 5.1.2 - PREVISÃO DO PESO ESPECÍFICO DA FASE LIQ. DA MISTURA AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub> . FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>=0.385. TEMPERATURA DO TESTE = 226 °F.

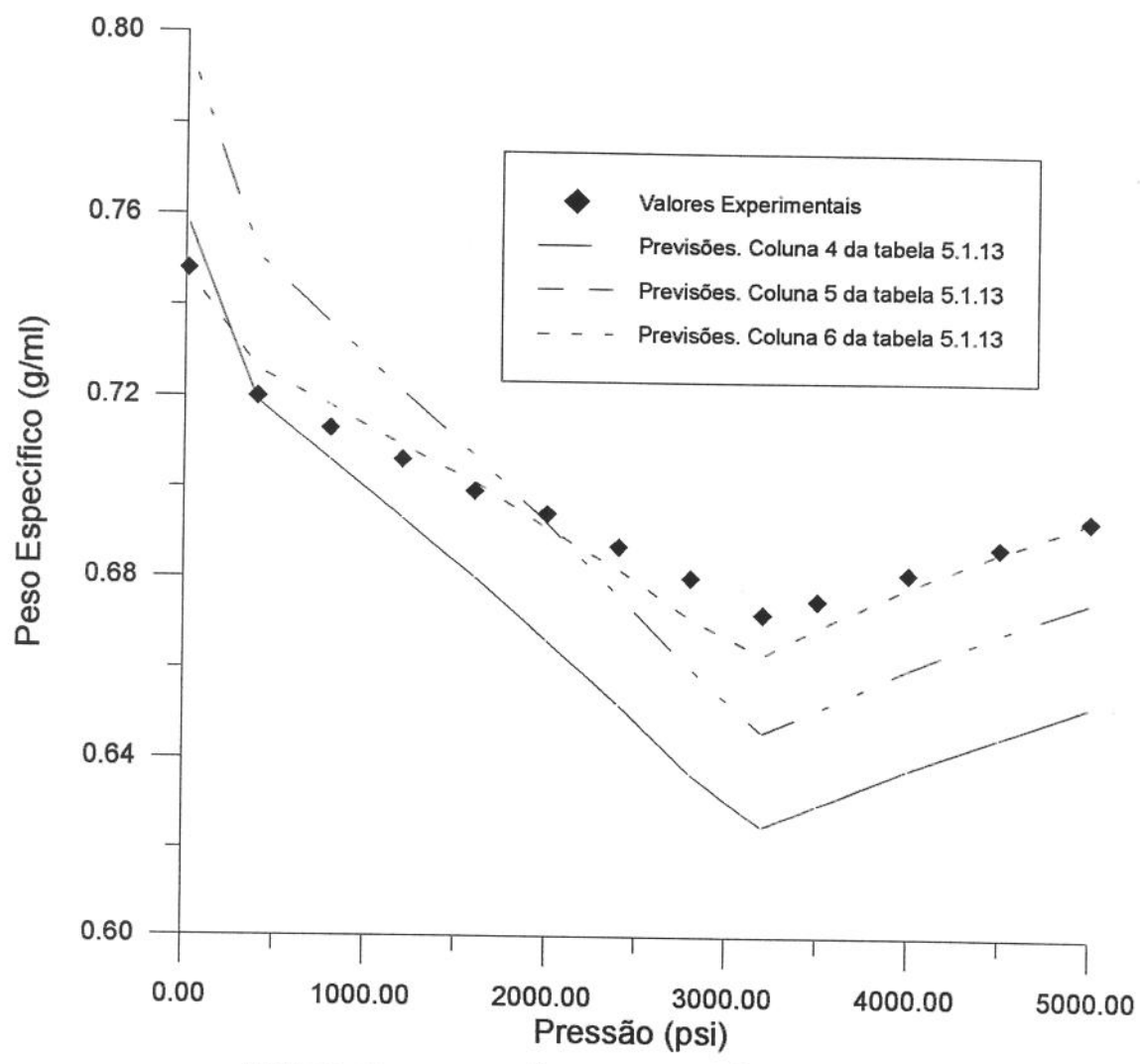


FIGURA 5.1.3 - PREVISÃO PESO ESPECÍFICO DA FASE LIQ. DA MISTURA AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub>. FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>= 0.385. TEMPERATURA DO TESTE = 226 °F.

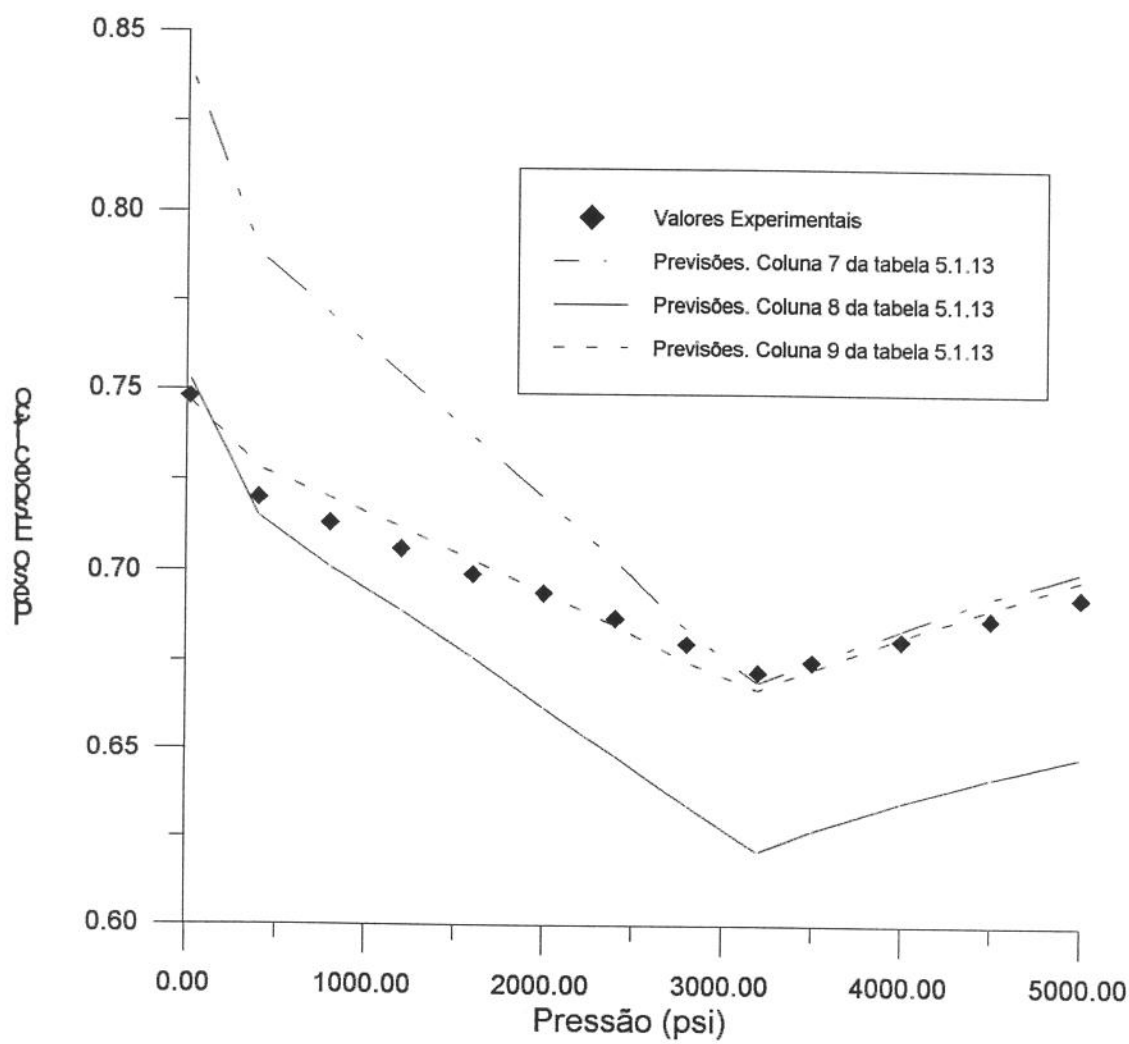


FIGURA 5.1.4 - PREVISÃO PESO ESPECÍFICO DA FASE LIQ. DA MISTURA AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub>. FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>=0.385. TEMPERATURA DO TESTE = 226 °F.

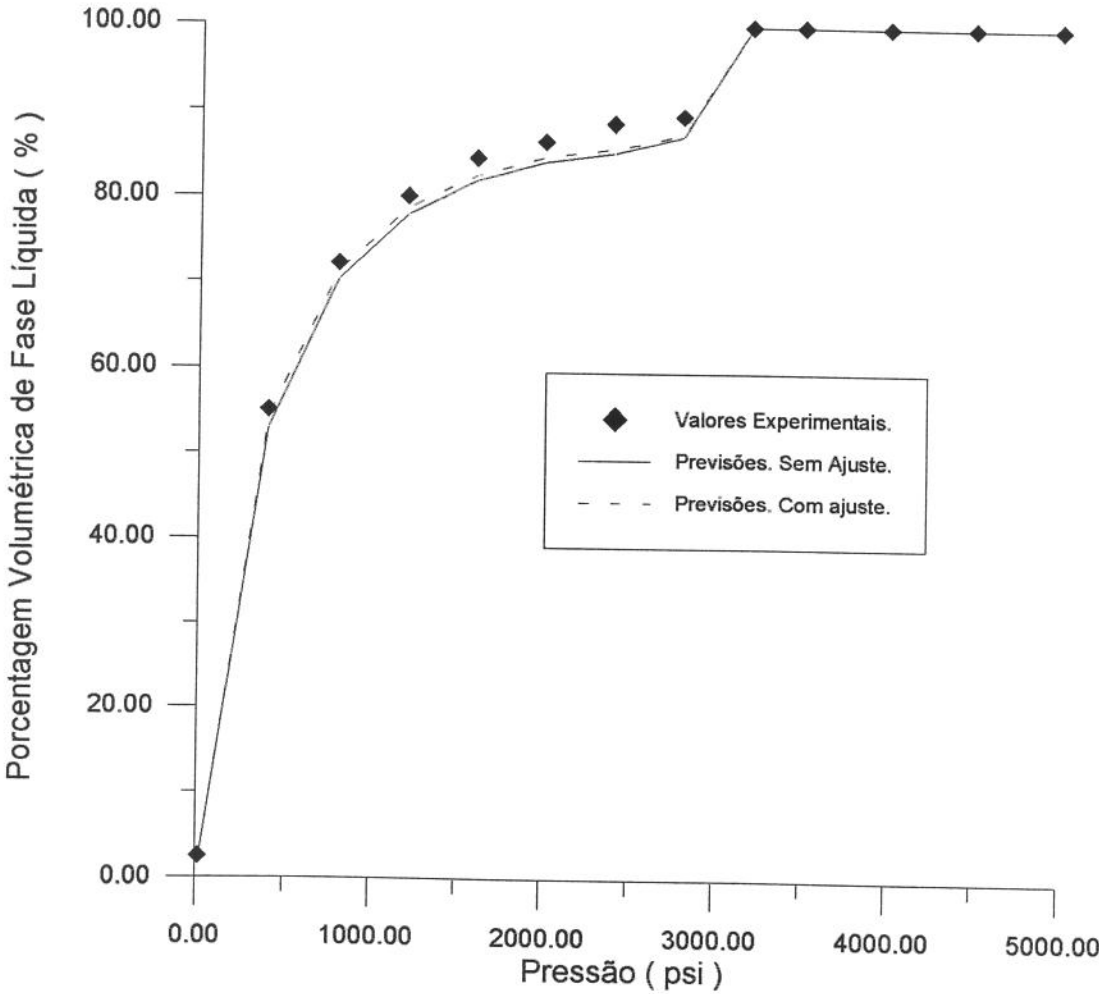


FIGURA 5.1.5 - PREVISÃO DAS PORCENTAGENS VOLUMÉTRICAS DA FASE LÍQ. DA MISTURA AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub> . FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub> = 0.385. TEMPERATURA DO TESTE = 226 °F.

TABELA 5.1.15- DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÕES PARA LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DA MISTURA AMOSTRA 1A-CO<sub>2</sub> CONTENDO 38.5 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> A 226 °F.

| DENS. EXP.          | PREVISÕES |      |      |      | ERROS RELATIVOS(%) |      |      |      |
|---------------------|-----------|------|------|------|--------------------|------|------|------|
| g/ml                | 1         | 2    | 3    | 4    | 1                  | 2    | 3    | 4    |
| .693                | .716      | .714 | .693 | .691 | 3.32               | 3.03 | 0.00 | 0.29 |
| .687                | .708      | .706 | .686 | .684 | 3.06               | 2.77 | 0.15 | 0.44 |
| .681                | .699      | .698 | .678 | .676 | 2.64               | 2.50 | 0.44 | 0.73 |
| .675                | .689      | .688 | .669 | .667 | 2.07               | 1.93 | 0.89 | 1.19 |
| .672                | .683      | .682 | .663 | .661 | 1.64               | 1.49 | 1.33 | 1.64 |
| .680                | .694      | .695 | .671 | .671 | 2.06               | 2.21 | 1.32 | 1.32 |
| .687                | .707      | .707 | .682 | .681 | 2.91               | 2.91 | 0.73 | 0.87 |
| .694                | .719      | .718 | .691 | .690 | 3.60               | 3.46 | 0.43 | 0.58 |
| .699                | .731      | .729 | .701 | .699 | 4.57               | 4.29 | 0.29 | 0.00 |
| .706                | .742      | .740 | .709 | .707 | 5.10               | 4.82 | 0.42 | 0.14 |
| .713                | .753      | .750 | .718 | .715 | 5.61               | 5.19 | 0.70 | 0.28 |
| .720                | .764      | .761 | .726 | .723 | 6.11               | 5.69 | 0.83 | 0.42 |
| .748                | .794      | .789 | .747 | .742 | 6.15               | 5.48 | 0.13 | 0.80 |
| ERRO RELATIVO MÉDIO |           |      |      |      | 3.76               | 3.66 | 0.59 | 0.67 |

( 1 ) SEM TRANSLAÇÃO DE VOL. E SEM AJUSTE DE TC  
( 2 ) SEM TRANSLAÇÃO DE VOL. E COM AJUSTE DE TC  
( 3 ) COM TRANSLAÇÃO DE VOL. E SEM AJUSTE DE TC  
( 4 ) COM TRANSLAÇÃO DE VOL. E COM AJUSTE DE TC  
AJUSTE DE TC DA FRAÇÃO RESÍDUO = 2.89%.

TABELA 5.1.16- DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÕES PARA LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DA MISTURA AMOSTRA 1A-CO<sub>2</sub> CONTENDO 38.5 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> A 226 °F.

| V.EXP               | PREVISÕES |      |      |      | ERROS RELATIVOS(%) |      |      |      |
|---------------------|-----------|------|------|------|--------------------|------|------|------|
| (%)                 | 1         | 2    | 3    | 4    | 1                  | 2    | 3    | 4    |
| 100                 | 100       | 100  | 100  | 100  | 0.00               | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 100                 | 100       | 100  | 100  | 100  | 0.00               | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 100                 | 100       | 100  | 100  | 100  | 0.00               | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 100                 | 100       | 100  | 100  | 100  | 0.00               | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 100                 | 100       | 100  | 100  | 100  | 0.00               | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 89.5                | 87.0      | 85.8 | 87.4 | 86.2 | 2.79               | 4.13 | 2.34 | 3.68 |
| 88.6                | 85.2      | 85.7 | 85.7 | 86.1 | 3.84               | 3.27 | 3.27 | 2.71 |
| 86.5                | 84.1      | 84.5 | 84.7 | 85.1 | 2.77               | 2.31 | 2.08 | 1.62 |
| 84.5                | 81.9      | 82.3 | 82.5 | 82.9 | 3.08               | 2.60 | 2.37 | 1.89 |
| 80.0                | 77.9      | 78.2 | 78.7 | 79.0 | 2.63               | 1.38 | 1.63 | 1.25 |
| 72.2                | 70.3      | 70.7 | 71.3 | 71.7 | 2.63               | 2.08 | 1.25 | 0.69 |
| 55.0                | 52.9      | 53.5 | 54.2 | 54.6 | 3.82               | 3.09 | 1.45 | 0.72 |
| 2.50                | 1.79      | 1.81 | 1.90 | 1.92 | 28.4               | 27.6 | 24.0 | 23.2 |
| ERRO RELATIVO MÉDIO |           |      |      |      | 3.80               | 3.61 | 3.00 | 2.72 |

VIDE OBSERVAÇÕES DA TABELA 5.1.15.

Como pode ser visto na tabela 5.1.15, o erro relativo médio (ERM) na previsão das densidades diminuiu notavelmente, quando se utilizou a translação de volumes - compare a coluna 1 com a 3 e a coluna 2 com a 4. Confrontando os valores das colunas 1 e 2, vê-se que o ajuste na temperatura crítica de  $P_{13} - T_c(P_{13})$  - influencia pouco a previsão das densidades das fases, **de onde podemos concluir que o ajuste de  $T_c(P_{13})$  para diminuir o erro na previsão de pontos de bolha não necessariamente resulta numa boa previsão de densidades**. De fato, esse ajuste piora, ainda que pouco, a previsão das densidades. Comparando as colunas 3 e 4, observa-se que o ajuste de  $T_c(P_{13})$ , aumenta levemente o erro relativo médio na previsão das densidades, ao mesmo tempo em que diminui o ERM envolvido no cálculo das porcentagens volumétricas das fases líquidas, como mostra a tabela 5.1.16. A comparação das colunas 1 e 2 com 3 e 4 da tabela 5.1.16 mostra que o cálculo das porcentagens volumétricas das fases líquidas é pouco afetado pela translação de volumes, confirmando que a divisão das fases é função das condições impostas ao equilíbrio independentemente dos volumes específicos de cada "componente" do petróleo.

Ainda de acordo com a tabela 5.1.15, ao comparar-se as colunas 1 com 3 e 2 com 4, vê-se que o ERM diminui por fatores de seis e quatro vezes, respectivamente. Fazendo uma comparação análoga entre as colunas da tabela 5.1.16, notamos que esses erros são 1.27 para as colunas 1 e 3 e 1.33 para as colunas 2 e 4.

**Podemos então concluir que o ajuste pode estar atrelado ao objetivo de cálculo. Assim, quando se deseja calcular pontos de bolha, é suficiente um ajuste de  $T_c(P_{13})$ , mas quando se deseja prever densidades, necessita-se ajustar os valores dos parâmetros “d” e “e”, tal como mostrado. Vê-se ainda que a translação de volumes para ajuste de densidades pouco afeta a previsão de porcentagens volumétricas de fases.**

Outro fato importante a ser ressaltado é que a previsão da porcentagem volumétrica da fase líquida residual, veja a tabela 5.1.16, da liberação diferencial não é boa, apresentando erros relativos entre 20.0 % e 30.0 %. Como isto, porém, ocorre a uma pressão de uma atmosfera e estamos interessados em pressões bem acima desta, consideram-se boas as previsões de porcentagens de fases. Além disso, observe que um erro dessa ordem foi também encontrado pela Petrobrás<sup>(12)</sup>. As previsões dos valores de densidades e porcentagens volumétricas das fases líquidas fornecidas pela Petrobrás<sup>(12)</sup> estão resumidas na tabela 5.1.17.

Comparando os erros nas previsões das densidades das fases líquidas das tabelas 5.1.15 e 5.1.16 com a tabela 5.1.17, observa-se que os resultados reportados nesse trabalho são

ligeiramente superiores aos da Petrobrás<sup>(12)</sup>, enquanto que para as porcentagens de fases líquidas os erros são aproximadamente iguais.

**TABELA 5.1.17- DADOS EXPERIMENTAIS E PREVISÕES PARA LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DA MISTURA AMOSTRA 1A- CO<sub>2</sub> CONTENDO 38.5 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> A 226 °F.**

| DENSIDADES (g/ml) |           |          | PORCENTAGENS VOL. LÍQ. |           |          |
|-------------------|-----------|----------|------------------------|-----------|----------|
| EXP.              | PREVISÕES | ERRO (%) | EXP.                   | PREVISÕES | ERRO (%) |
| .693              | .715      | 3.17     | 100                    | 100       | 0.00     |
| .687              | .708      | 3.06     | 100                    | 100       | 0.00     |
| .681              | .699      | 2.64     | 100                    | 100       | 0.00     |
| .675              | .690      | 2.22     | 100                    | 100       | 0.00     |
| .672              | .683      | 1.49     | 100                    | 100       | 0.00     |
| .680              | .695      | 2.21     | 89.5                   | 86.1      | 3.80     |
| .687              | .706      | 2.77     | 88.6                   | 85.0      | 4.06     |
| .694              | .717      | 3.31     | 86.5                   | 84.1      | 2.85     |
| .699              | .728      | 4.15     | 84.5                   | 82.0      | 2.96     |
| .706              | .737      | 4.39     | 80.0                   | 78.2      | 2.25     |
| .713              | .747      | 4.77     | 72.2                   | 70.8      | 1.94     |
| .720              | .756      | 5.00     | 55.0                   | 53.6      | 2.55     |
| .748              | .770      | 2.94     | 2.50                   | 1.80      | 28.0     |
| ERM               | -         | 3.24     | ERM                    | -         | 3.72     |

RESULTADOS PREVISTOS PELA PETROBRÁS<sup>(37)</sup>

Dando seguimento à previsão de propriedades obtidas experimentalmente para a mistura contendo 38.5 moles por cento de CO<sub>2</sub> e a fim de testar o ajuste, apresentam-se agora os valores de volumes relativos previstos com e sem ajuste da temperatura crítica da fração P<sub>13</sub>. Só para melhor situar o leitor, o volume relativo é dado pela equação abaixo:

$$V_R = V/V_{SAT}$$

(5.1.9)

onde,

- \* V - volume total da mistura numa dada pressão,
- \* V<sub>SAT</sub> - volume total da mistura na pressão de saturação.

A tabela 5.1.18 mostra os valores de volumes relativos previstos e experimentais considerando dois casos; um com ajuste de T<sub>C</sub>(P<sub>13</sub>) e outro sem ajuste. Os valores de volumes relativos obtidos experimentalmente estão listados na tabela 4.1.6. A tabela 5.1.18 mostra que essas previsões apresentam erros relativos bastante próximos daqueles fornecidos pela Petrobrás<sup>(12)</sup>.



Com a finalidade de promover um acompanhamento visual das previsões compiladas na tabela 5.1.18, os valores de volumes relativos com e sem ajuste de  $T_c(P_{13})$  estão plotados no gráfico da figura 5.1.6, juntamente com os dados experimentais.

Até o momento pode-se concluir que para prever as pressões de bolha das oito misturas de petróleo-CO<sub>2</sub> da tabela 4.1.4, as densidades e as porcentagens de fase líquida da tabela 4.1.5 e os volumes relativos da tabela 4.1.6 com apenas um banco de dados, deve-se utilizar as propriedades críticas da tabela 5.1.7, a translação de volumes com valores de *d* e *e* dados em (6) e ajuste de  $T_c(P_{13})$  igual a 2.8 9%.

**TABELA 5.1.18- PREVISÃO DE VOLUMES RELATIVOS OBTIDOS NA EXPANSÃO A COMP. CONSTANTE DA MISTURA AMOSTRA 1A- CO<sub>2</sub> CONTENDO 38.5 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> A 226 °F**

| EXPERIMENTAIS |                | PETROBRÁS |        | SEM AJUSTE |        | COM AJUSTE |        |
|---------------|----------------|-----------|--------|------------|--------|------------|--------|
| P(psi)        | V <sub>R</sub> | PREV.     | ER (%) | PREV.      | ER (%) | PREV.      | ER (%) |
| 5000          | .9694          | .9560     | 1.38   | .9559      | 1.39   | .9565      | 1.33   |
| 4500          | .9774          | .9670     | 1.06   | .9662      | 1.15   | .9667      | 1.09   |
| 4000          | .9861          | .9780     | 0.82   | .9778      | 0.84   | .9781      | 0.81   |
| 3500          | .9950          | .9900     | 0.50   | .9910      | 0.40   | .9912      | 0.38   |
| 3200          | 1.000          | 1.000     | 0.00   | 1.000      | 0.00   | 1.000      | 0.00   |
| 2990          | 1.026          | 1.033     | 0.68   | 1.023      | 0.29   | 1.028      | 0.19   |
| 2820          | 1.051          | 1.064     | 1.24   | 1.051      | 0.00   | 1.055      | 0.38   |
| 2630          | 1.085          | 1.107     | 2.02   | 1.090      | 0.46   | 1.094      | 0.83   |
| 2340          | 1.153          | 1.191     | 3.30   | 1.169      | 1.39   | 1.172      | 1.65   |
| 1980          | 1.289          | 1.342     | 4.11   | 1.316      | 2.09   | 1.319      | 2.33   |
| 1550          | 1.562          | 1.645     | 5.31   | 1.617      | 3.52   | 1.617      | 3.52   |
| 1090          | 2.145          | 2.292     | 6.85   | 2.269      | 5.78   | 2.271      | 5.87   |
| 760           | 3.011          | 3.302     | 9.66   | 3.294      | 9.40   | 3.293      | 9.37   |
| 590           | 3.872          | 4.295     | 10.9   | 4.306      | 11.1   | 4.303      | 11.1   |
| ERM           |                | 3.42      |        | 2.70       |        | 2.78       |        |

USANDO TRANSLAÇÃO DE VOLUMES PARA AJUSTE DAS DENSIDADES. OS VALORES DE “d” E “e” SÃO OS MESMOS USADOS NO AJUSTE DAS DENSIDADES DAS FASES LÍQUIDAS DA LIBERAÇÃO DIFERENCIAL DESSE MESMO SISTEMA PETRÓLEO-CO<sub>2</sub>.

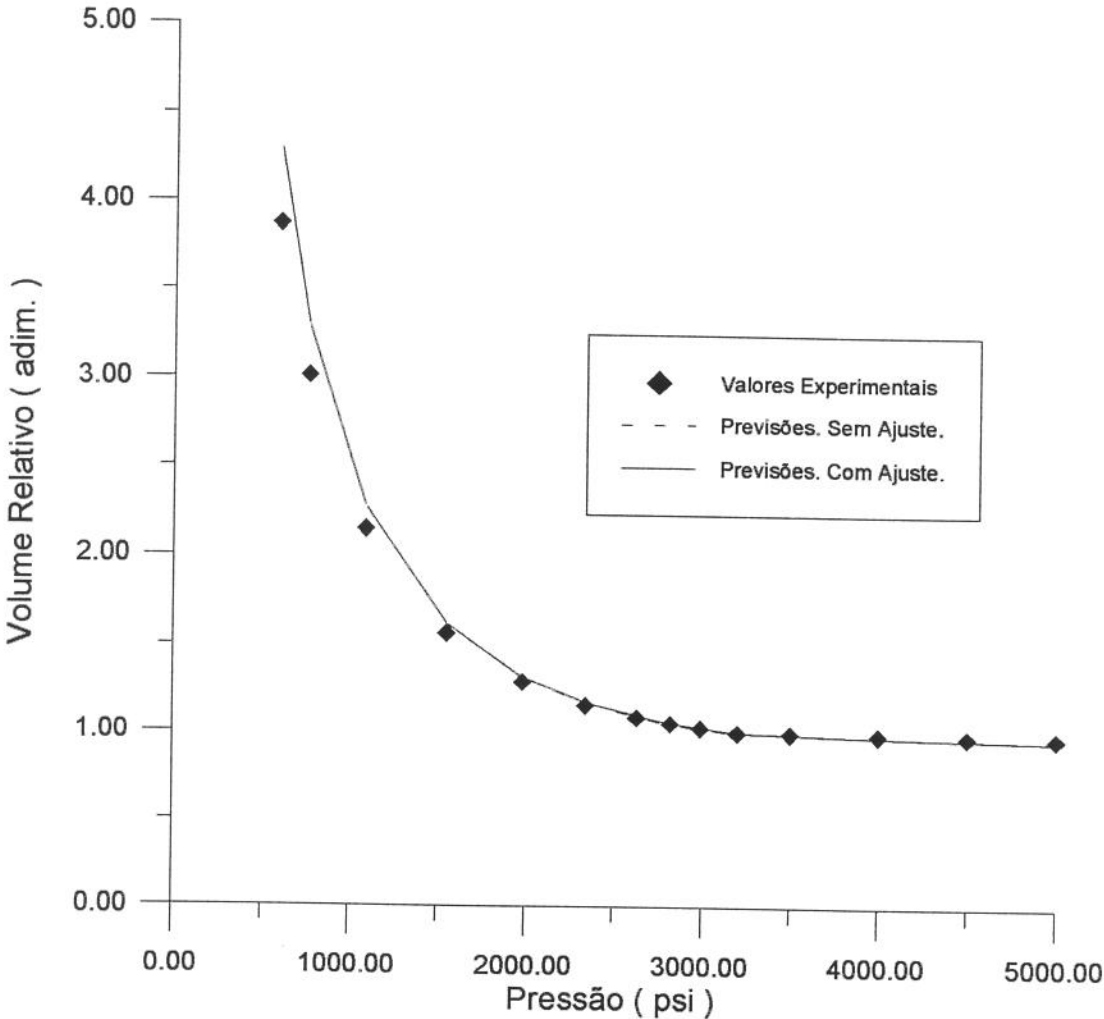


FIGURA 5.1.6 - PREVISÕES DE VOLUMES RELATIVOS RESULTANTES DA EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE DA MISTURA AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub>. FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub> = 0.385. TEMPERATURA DO TESTE = 226 °F.

Dando seguimento à previsão de propriedades PVT dos sistemas petróleo- $\text{CO}_2$ , mostram-se a seguir os resultados dos volumes relativos e porcentagens volumétricas das fases líquidas experimentais e calculados para a amostra 1A sem adição de gás carbônico, cujos dados experimentais são mostrados na tabela 4.1.7. A tabela 5.1.19 contém os resultados das previsões com o ajuste apontado para a temperatura crítica da fração  $P_{13}$ , enquanto que a tabela 5.1.20 aponta os valores calculados sem ajuste de  $T_C(P_{13})$ . Observando as duas tabelas, conclui-se que o ajuste de  $T_C(P_{13})$  melhora levemente a previsão dos dados da tabela 4.1.7. Vê-se pela comparação das tabelas 5.1.19 e 5.1.20, que a previsão com ajuste fornece melhores valores de volumes relativos e porcentagens de fases líquidas. Apesar de obter-se erros na mesma ordem de grandeza e muito próximos para ambos os casos, nota-se que o caso onde se considerou o ajuste apresenta valores de qualidade superior.

TABELA 5.1.19- PREVISÃO DAS PROPRIEDADES PVT DA TABELA 4.1.7 COM AJUSTE DE TC.

| PRESSÃO<br>(psi) | VOLUME RELATIVO |        |          | VOL. DE FASE LÍQ.(%) |       |          |
|------------------|-----------------|--------|----------|----------------------|-------|----------|
|                  | EXP.            | PREV.  | ERRO (%) | EXP.                 | PREV. | ERRO (%) |
| 4986             | .9642           | .9576  | .685     | 100                  | 100   | .000     |
| 4486             | .9687           | .9634  | .547     | 100                  | 100   | .000     |
| 4041             | .9732           | .9691  | .421     | 100                  | 100   | .000     |
| 3551             | .9787           | .9760  | .276     | 100                  | 100   | .000     |
| 3056             | .9852           | .9836  | .162     | 100                  | 100   | .000     |
| 2531             | .9934           | .9928  | .060     | 100                  | 100   | .000     |
| 2321             | .9971           | .9969  | .020     | 100                  | 100   | .000     |
| 2231             | .9987           | .9987  | .000     | 100                  | 100   | .000     |
| 2175             | 1.000           | .9998  | .020     | 100                  | 100   | .000     |
| 2167.7           | -               | 1.000  | PBC      | -                    | 100   | PBC      |
| 2161             | 1.0011          | 1.0012 | .001     | 99.78                | 99.81 | .030     |
| 2151             | 1.0029          | 1.0030 | .001     | 99.55                | 99.49 | .060     |
| 2136             | 1.0054          | 1.0059 | .050     | 99.16                | 99.02 | .141     |
| 2106             | 1.0110          | 1.0118 | .079     | 98.20                | 98.07 | .132     |
| 2066             | 1.0185          | 1.0201 | .157     | 97.12                | 96.79 | .340     |
| 1966             | 1.0358          | 1.0356 | .019     | 95.90                | 94.52 | 1.44     |
| 1891             | 1.0571          | 1.0619 | .454     | 92.65                | 91.01 | 1.77     |
| 1712             | 1.1077          | 1.1168 | .821     | 87.12                | 84.70 | 2.78     |
| 1557             | 1.1640          | 1.1778 | 1.19     | 81.90                | 78.86 | 3.71     |
| 1377             | 1.2491          | 1.2706 | 1.72     | 75.17                | 71.56 | 4.80     |
| 1232             | 1.3400          | 1.3700 | 2.23     | 69.15                | 65.23 | 5.81     |
| 1123             | 1.4274          | 1.4651 | 2.64     | 63.80                | 90.18 | 5.67     |
| 983              | 1.5714          | 1.6243 | 3.37     | 57.71                | 53.33 | 7.59     |
| 884              | 1.7058          | 1.7723 | 3.90     | 52.46                | 48.24 | 8.04     |
| -                | ERM             | -      | .818     | -                    | -     | 1.84     |

PBC (PRESSÃO DE BOLHA CALCULADA) = 2167.7 PSI.

SISTEMA: ÓLEO + 0.0 % CO<sub>2</sub> / TEMPERATURA: 226 °F

PRESSÃO DE BOLHA EXP. = 2170 PSI.

**TABELA 5.1.20- PREVISÃO DAS PROPRIEDADES PVT DA TABELA 4.1.7 SEM AJUSTE DE TEMP. CRÍTICA**

| PRESSÃO<br>(psi) | VR      |        |          | V.F. L. (%) |       |          |
|------------------|---------|--------|----------|-------------|-------|----------|
|                  | EXP.    | PREV.  | ERRO (%) | EXP.        | PREV. | ERRO (%) |
| 4986             | .9642   | .9564  | .809     | 100         | 100   | .000     |
| 4486             | .9687   | .9623  | .661     | 100         | 100   | .000     |
| 4041             | .9732   | .9681  | .524     | 100         | 100   | .000     |
| 3551             | .9787   | .9751  | .368     | 100         | 100   | .000     |
| 3056             | .9852   | .9829  | .233     | 100         | 100   | .000     |
| 2531             | .9934   | .9922  | .121     | 100         | 100   | .000     |
| 2321             | .9971   | .9964  | .070     | 100         | 100   | .000     |
| 2231             | .9989   | .9982  | .070     | 100         | 100   | .000     |
| 2175             | 1.000   | .9994  | .060     | 100         | 100   | .000     |
| 2161             | 1.0011  | .9997  | .140     | 99.78       | 100   | .220     |
| 2151             | 1.0029  | .9999  | .299     | 99.55       | 100   | .452     |
| 2145.3           | -       | 1.0000 | PBC      | -           | 100   | PBC      |
| 2136             | 1.0054  | 1.0017 | .368     | 99.16       | 99.72 | .565     |
| 2106             | 1.0110  | 1.0077 | .326     | 98.20       | 98.75 | .560     |
| 2066             | 1.0185  | 1.0159 | .255     | 97.12       | 97.44 | .329     |
| 1966             | 1.0358  | 1.0315 | .415     | 95.90       | 95.12 | .813     |
| 1891             | 1.0571  | 1.0579 | .076     | 92.65       | 91.54 | 1.20     |
| 1712             | 1.1077  | 1.1129 | .469     | 87.12       | 85.13 | 2.28     |
| 1557             | 1.1640  | 1.1741 | .868     | 81.90       | 79.20 | 3.29     |
| 1377             | 1.2491  | 1.2671 | 1.44     | 75.17       | 71.80 | 4.48     |
| 1232             | 1.3400  | 1.3667 | 1.99     | 69.15       | 65.40 | 5.42     |
| 1123             | 1.4274  | 1.4621 | 2.43     | 63.80       | 60.31 | 5.47     |
| 983              | 1.5714  | 1.6216 | 3.19     | 57.71       | 53.41 | 7.45     |
| 884              | 1.70586 | 1.7702 | 3.78     | 52.46       | 48.28 | 7.97     |
| -                | ERM     | -      | .824     | -           | -     | 1.76     |

PRESSÃO DE BOLHA CALCULADA = 2145.3 PSI .

SISTEMA: ÓLEO + 0.0 % CO<sub>2</sub> TEMPERATURA: 226 °F

VR = VOLUME RELATIVO

V.F. L. (%) = PORCENTAGEM VOL. DE FASE LIQ.

PRESSÃO DE BOLHA EXP. = 2170 PSI

5.2-AMOSTRA 1B

Apesar de serem as amostras 1A e 1B provenientes do mesmo poço, estas foram recombinadas em diferentes proporções de gás e óleo, resultando em composições distintas - veja a tabela 5.2.1. Como a amostra 1A já está caracterizada, substituiu-se a fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> de 1B pela fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> de 1A. Este procedimento de normalização está apresentado no apêndice D e o resultado está compilado na tabela 5.2.2.

TABELA 5.2.1- COMPOSIÇÕES GLOBAIS DAS AMOSTRAS 1A E 1B EM PORCENTAGENS MOLARES

| COMPONENTE                   | AMOSTRA 1B | COMPONENTE       | AMOSTRA 1A |
|------------------------------|------------|------------------|------------|
| N <sub>2</sub>               | 0.94       | N <sub>2</sub>   | -          |
| CO <sub>2</sub>              | 0.10       | CO <sub>2</sub>  | 0.24       |
| C <sub>1</sub>               | 34.01      | C <sub>1</sub>   | 33.07      |
| C <sub>2</sub>               | 9.02       | C <sub>2</sub>   | 12.70      |
| C <sub>3</sub>               | 5.24       | C <sub>3</sub>   | 5.67       |
| I-C <sub>4</sub>             | 2.24       | I-C <sub>4</sub> | 2.45       |
| N-C <sub>4</sub>             | 3.31       | N-C <sub>4</sub> | 3.53       |
| I-C <sub>5</sub>             | 1.62       | I-C <sub>5</sub> | 1.81       |
| N-C <sub>5</sub>             | 2.20       | N-C <sub>5</sub> | 2.40       |
| C <sub>6</sub>               | 3.09       | P <sub>1</sub>   | 6.00       |
| C <sub>7</sub>               | 3.12       | P <sub>2</sub>   | 4.83       |
| C <sub>8</sub>               | 3.18       | P <sub>3</sub>   | 3.85       |
| C <sub>9</sub>               | 2.67       | P <sub>4</sub>   | 3.16       |
| C <sub>10</sub>              | 2.33       | P <sub>5</sub>   | 3.02       |
| C <sub>11</sub>              | 1.97       | P <sub>6</sub>   | 2.69       |
| C <sub>12</sub>              | 1.91       | P <sub>7</sub>   | 2.36       |
| C <sub>13</sub>              | 1.60       | P <sub>8</sub>   | 2.27       |
| C <sub>14</sub>              | 1.66       | P <sub>9</sub>   | 2.00       |
| C <sub>15</sub>              | 1.37       | P <sub>10</sub>  | 1.85       |
| C <sub>16</sub>              | 1.20       | P <sub>11</sub>  | 1.78       |
| C <sub>17</sub>              | 1.21       | P <sub>12</sub>  | 1.34       |
| C <sub>18</sub>              | 0.98       | P <sub>13</sub>  | 2.98       |
| C <sub>19</sub>              | 0.90       |                  |            |
| C <sub>20</sub> <sup>+</sup> | 14.13      |                  |            |

PORCENTAGEM TOTAL DE C<sub>6</sub><sup>+</sup> DA AMOSTRA 1A = 38.13  
PORCENTAGEM TOTAL DE C<sub>6</sub><sup>+</sup> DA AMOSTRA 1B = 41.32

**TABELA 5.2.2- PROPRIEDADES CRÍTICAS DA AMOSTRA 1B. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA**

| COMP.            | P <sub>M</sub> | FR. MOLAR | T <sub>C</sub> | P <sub>C</sub> | w      |
|------------------|----------------|-----------|----------------|----------------|--------|
| N <sub>2</sub>   | 028.0000       | .0094     | 126.00         | 33.500         | 0.3900 |
| CO <sub>2</sub>  | 044.0100       | .0010     | 304.20         | 72.800         | 0.2310 |
| C <sub>1</sub>   | 016.0430       | .3401     | 190.60         | 45.400         | 0.0072 |
| C <sub>2</sub>   | 030.0700       | .0902     | 305.40         | 48.200         | 0.0908 |
| C <sub>3</sub>   | 044.0940       | .0524     | 369.80         | 41.900         | 0.1454 |
| I-C <sub>4</sub> | 058.1240       | .0224     | 408.20         | 36.000         | 0.1830 |
| N-C <sub>4</sub> | 058.1240       | .0331     | 425.20         | 37.500         | 0.1990 |
| I-C <sub>5</sub> | 072.1510       | .0162     | 433.80         | 33.400         | 0.2400 |
| N-C <sub>5</sub> | 072.1510       | .0220     | 469.70         | 33.300         | 0.2510 |
| P1               | 084.7000       | .0650     | 486.242        | 32.790         | 0.2650 |
| P2               | 107.0000       | .0524     | 551.594        | 29.190         | 0.3370 |
| P3               | 140.0000       | .0418     | 596.759        | 24.705         | 0.4380 |
| P4               | 175.0000       | .0342     | 630.608        | 21.559         | 0.5230 |
| P5               | 181.0000       | .0328     | 659.958        | 19.220         | 0.5860 |
| P6               | 213.0000       | .0292     | 688.532        | 17.409         | 0.6590 |
| P7               | 243.0000       | .0256     | 715.210        | 15.549         | 0.7440 |
| P8               | 259.0000       | .0245     | 742.920        | 14.120         | 0.8290 |
| P9               | 290.0000       | .0217     | 768.441        | 12.767         | 0.9530 |
| P10              | 362.0000       | .0201     | 794.709        | 11.584         | 1.0670 |
| P11              | 401.0000       | .0193     | 822.205        | 10.459         | 1.2000 |
| P12              | 463.0000       | .0145     | 848.378        | 9.627          | 1.2730 |
| P13              | 770.0000       | .0322     | 922.404        | 7.973          | 1.7890 |

P.M.- PESO MOLECULAR

T.C. - TEMPERATURA CRÍTICA (K)

P.C. - PRESSÃO CRÍTICA (ATM)

W- FATOR ACÊNTRICO

Utilizando os dados da tabela 5.2.2, previram-se pontos de bolha para o sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>, primeiramente sem ajustar nenhuma propriedade. Essa previsão resultou num erro relativo igual a 3.84% (a pressão de bolha calculada foi 3920 psi). Em seguida, realizou-se um ajuste baseado na análise de sensibilidade do ponto de bolha. Esta análise apontou um ajuste de -4.11% para a temperatura crítica da fração P<sub>13</sub>, o que resultou numa pressão de bolha igual a 3783 psi - o valor experimental é 3775 psi. Refinando ainda mais esse ajuste por tentativa e erro, calculou-se exatamente a pressão de bolha ajustando em -4.35% a temperatura crítica de P<sub>13</sub>.

Para verificar a influência do tipo de caracterização de um petróleo, utilizaram-se as correlações que deram melhores resultados para a amostra 1A e calcularam-se as propriedades críticas baseando-se em dados composicionais obtidos através de cromatografia gasosa. A amostra 1B caracterizada dessa maneira foi chamada de amostra 2B (refira-se ao apêndice E para melhor entendimento dessa caracterização). A pressão de bolha do sistema amostra

2B/CO<sub>2</sub> (contendo 53,6 moles por cento de CO<sub>2</sub>) foi calculada e isso resultou num erro relativo igual a 34.7%

**Do exposto acima, conclui-se que uma caracterização mais completa, onde porcentagens molares das frações P-N-A são fornecidas juntamente com valores de peso molecular e peso específico de cada corte destilado, resulta em melhores previsões de pontos de bolha.**

O passo seguinte consistiu na previsão das composições das fases líquida e gasosa da mistura amostra 1B mais 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>. Esta mistura foi equilibrada a 2300 psi e 227 °F. Foram analisados dois casos. Um com ajuste de -4.35% da temperatura crítica de P<sub>13</sub> e outro sem ajuste.

Os resultados estão listados na tabela 5.2.3 para fins de comparação, sendo que os resultados experimentais são dados na tabela 4.2.1.



**TABELA 5.2.3- PREVISÃO COMPOSICIONAL DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR DO SISTEMA AMOSTRA 1B-CO<sub>2</sub>**

| COMP             | EXPERIMENT. |       | SEM AJUSTE |       | COM AJUSTE |       | ERROS (%) |       |
|------------------|-------------|-------|------------|-------|------------|-------|-----------|-------|
|                  | L           | V     | L          | V     | L          | V     | L         | V     |
| N <sub>2</sub>   | 0.23        | 0.68  | 0.16       | 0.73  | 0.17       | 0.75  | 26.1      | 10.3  |
| CO <sub>2</sub>  | 43.20       | 64.36 | 42.41      | 65.81 | 42.83      | 65.43 | 0.9       | 2.3   |
| C <sub>1</sub>   | 10.74       | 23.43 | 10.82      | 21.15 | 10.97      | 21.20 | 2.1       | 9.5   |
| C <sub>2</sub>   | 4.22        | 4.79  | 3.97       | 4.42  | 3.99       | 4.41  | 5.5       | 7.9   |
| C <sub>3</sub>   | 2.91        | 2.22  | 2.74       | 2.10  | 2.74       | 2.09  | 5.8       | 5.9   |
| I-C <sub>4</sub> | 1.34        | 0.81  | 1.29       | 0.76  | 1.29       | 0.76  | 3.7       | 6.2   |
| N-C <sub>4</sub> | 2.11        | 1.07  | 1.20       | 1.04  | 1.98       | 1.03  | 6.2       | 3.7   |
| I-C <sub>5</sub> | 1.11        | 0.44  | 1.00       | 0.49  | 0.99       | 0.48  | 10.8      | 9.1   |
| N-C <sub>5</sub> | 1.54        | 0.55  | 1.46       | 0.54  | 1.45       | 0.54  | 5.8       | 1.8   |
| P <sub>1</sub>   | 5.13        | 0.48  | 4.47       | 1.44  | 4.43       | 1.43  | 13.6      | 197.9 |
| P <sub>2</sub>   | 4.13        | 0.38  | 4.02       | 0.71  | 3.96       | 0.71  | 4.1       | 86.8  |
| P <sub>3</sub>   | 3.30        | 0.31  | 3.40       | 0.36  | 3.35       | 0.35  | 1.5       | 12.9  |
| P <sub>4</sub>   | 2.70        | 0.25  | 2.88       | 0.19  | 2.83       | 0.19  | 4.8       | 24.0  |
| P <sub>5</sub>   | 2.59        | 0.24  | 2.81       | 0.12  | 2.77       | 0.12  | 6.9       | 50.0  |
| P <sub>6</sub>   | 2.30        | -     | 2.54       | 0.07  | 2.50       | 0.07  | 8.7       | -     |
| P <sub>7</sub>   | 2.02        | -     | 2.25       | 0.04  | 2.21       | 0.04  | 9.4       | -     |
| P <sub>8</sub>   | 1.94        | -     | 2.17       | 0.02  | 2.13       | 0.02  | 9.8       | -     |
| P <sub>9</sub>   | 1.71        | -     | 1.93       | 0.01  | 1.89       | 0.01  | 10.5      | -     |
| P <sub>10</sub>  | 1.59        | -     | 1.79       | 0.00  | 1.76       | 0.00  | 10.7      | -     |
| P <sub>11</sub>  | 1.52        | -     | 1.72       | 0.00  | 1.69       | 0.00  | 11.2      | -     |
| P <sub>12</sub>  | 1.15        | -     | 1.29       | 0.00  | 1.27       | 0.00  | 10.4      | -     |
| P <sub>13</sub>  | 2.54        | -     | 2.87       | 0.00  | 2.82       | 0.00  | 11.0      | -     |

FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>: 0.536

L: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE LÍQUIDA

V: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE GASOSA

ERROS: SÃO RELATIVOS AOS CÁLCULOS COM AJUSTE

MISTURA EQUILIBRADA A 2300 PSI E 227 °F.

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE L: 8.2

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE V: 30.6

Como pode ser visto na tabela 5.2.3, não existem grandes diferenças nas previsões para os casos com e sem ajuste. Observe que as previsões das fases vapor são piores que das fases líquidas, apresentando erros bastante maiores. Além disso, quando o objetivo for o cálculo composicional, o ajuste indicado para melhorar a previsão do ponto de bolha do sistema estudado não é adequado, pois os erros são grandes. Por isso, executou-se uma análise de sensibilidade para ver quais variáveis afetavam mais as composições das fases em equilíbrio. Dois casos foram considerados:

\* Ajuste 1: Análise de sensibilidade em relação à composição da fase gasosa, e

\* Ajuste 2: Análise de sensibilidade em relação à constante de equilíbrio

Para o cálculo dos ajustes necessitou-se uma equação similar à equação 5.1.4, só que ao invés de pressões de bolha, usaram-se as constantes de equilíbrio para o ajuste 2 e as concentrações dos componentes da fase gasosa para o ajuste 1. Os ajustes resultantes dessas análises de sensibilidade estão mostrados na tabela 5.2.4.. Os resultados dos cálculos composicionais obtidos considerando esses dois casos estão resumidos nas tabelas 5.2.5 e 5.2.6.

**TABELA 5.2.4- AJUSTES CALCULADOS ATRAVÉS DE ANÁLISE DE SENSIBILIDADE**

| COMP.           | (2)AJUSTE EM REL. AOS K's         |           | (1)AJUSTE EM REL. AOS Y's         |           |
|-----------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
|                 | VARIÁVEL                          | VALOR( %) | VARIÁVEL                          | VALOR( %) |
| P <sub>1</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>1</sub> )  | 17.99     | T <sub>C</sub> (P <sub>1</sub> )  | 21.09     |
| P <sub>2</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>2</sub> )  | 09.46     | T <sub>C</sub> (P <sub>2</sub> )  | 10.46     |
| P <sub>3</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>3</sub> )  | 01.57     | T <sub>C</sub> (P <sub>3</sub> )  | 02.20     |
| P <sub>4</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>4</sub> )  | -05.58    | T <sub>C</sub> (P <sub>4</sub> )  | -04.69    |
| P <sub>5</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>5</sub> )  | -13.60    | T <sub>C</sub> (P <sub>5</sub> )  | -12.07    |
| P <sub>6</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>6</sub> )  | 10.84     | T <sub>C</sub> (P <sub>6</sub> )  | 11.19     |
| P <sub>7</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>7</sub> )  | 09.65     | T <sub>C</sub> (P <sub>7</sub> )  | 09.87     |
| P <sub>8</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>8</sub> )  | 08.60     | T <sub>C</sub> (P <sub>8</sub> )  | 08.75     |
| P <sub>9</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>9</sub> )  | 07.53     | T <sub>C</sub> (P <sub>9</sub> )  | 07.63     |
| P <sub>10</sub> | T <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) | -         | T <sub>C</sub> (P <sub>10</sub> ) | 06.73     |
| P <sub>11</sub> | T <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) | -         | T <sub>C</sub> (P <sub>11</sub> ) | 05.88     |
| P <sub>12</sub> | T <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) | -         | T <sub>C</sub> (P <sub>12</sub> ) | 05.36     |
| P <sub>13</sub> | T <sub>C</sub> (CO <sub>2</sub> ) | -         | T <sub>C</sub> (P <sub>13</sub> ) | 03.59     |

K: CONSTANTES DE EQUILÍBRIO  
Y: COMPOSIÇÃO DA FASE VAPOR

**TABELA 5.2.5- PREVISÃO COMPOSICIONAL UTILIZANDO AJUSTES BASEADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO ÀS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E À CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR**

| COMP             | EXP.  |       | AJUSTE 1 |        | AJUSTE 2 |        | ERROS % |      |
|------------------|-------|-------|----------|--------|----------|--------|---------|------|
|                  | L     | V     | L        | V      | L        | V      | L       | V    |
| N <sub>2</sub>   | 0.23  | 0.68  | 0.143    | 0.737  | 0.154    | 0.738  | 37.8    | 8.4  |
| CO <sub>2</sub>  | 43.20 | 64.36 | 41.110   | 66.512 | 41.888   | 66.220 | 4.8     | 3.3  |
| C <sub>1</sub>   | 10.74 | 23.43 | 10.299   | 21.406 | 10.606   | 21.314 | 4.1     | 9.0  |
| C <sub>2</sub>   | 4.22  | 4.79  | 3.918    | 4.459  | 3.949    | 4.437  | 7.2     | 6.9  |
| C <sub>3</sub>   | 2.91  | 2.22  | 2.744    | 2.110  | 2.739    | 2.103  | 5.7     | 5.0  |
| I-C <sub>4</sub> | 1.34  | 0.81  | 1.307    | 0.765  | 1.298    | 0.769  | 2.5     | 5.6  |
| N-C <sub>4</sub> | 2.11  | 1.07  | 2.024    | 1.035  | 2.004    | 1.035  | 4.1     | 3.3  |
| I-C <sub>5</sub> | 1.11  | 0.44  | 1.011    | 0.485  | 1.001    | 0.495  | 8.9     | 10.2 |
| N-C <sub>5</sub> | 1.54  | 0.55  | 1.495    | 0.534  | 1.479    | 0.538  | 5.6     | 2.9  |
| P <sub>1</sub>   | 5.13  | 0.48  | 5.289    | 0.683  | 5.099    | 0.789  | 3.1     | 42.3 |
| P <sub>2</sub>   | 4.13  | 0.38  | 4.392    | 0.419  | 4.277    | 0.457  | 6.3     | 10.3 |
| P <sub>3</sub>   | 3.30  | 0.31  | 3.545    | 0.292  | 3.459    | 0.314  | 7.4     | 5.8  |
| P <sub>4</sub>   | 2.70  | 0.25  | 2.899    | 0.240  | 2.664    | 0.435  | 7.3     | 4.0  |
| P <sub>5</sub>   | 2.59  | 0.24  | 2.728    | 0.284  | 2.643    | 0.323  | 5.3     | 18.3 |
| P <sub>6</sub>   | 2.30  | -     | 2.654    | 0.021  | 2.599    | 0.024  | 15.4    | -    |
| P <sub>7</sub>   | 2.02  | -     | 2.334    | 0.011  | 2.287    | 0.013  | 15.5    | -    |
| P <sub>8</sub>   | 1.94  | -     | 2.239    | 0.006  | 2.193    | 0.007  | 15.4    | -    |
| P <sub>9</sub>   | 1.71  | -     | 1.986    | 0.003  | 1.946    | 0.003  | 16.1    | -    |
| P <sub>10</sub>  | 1.59  | -     | 1.840    | 0.001  | 1.802    | 0.003  | 15.7    | -    |
| P <sub>11</sub>  | 1.52  | -     | 1.768    | 0.000  | 1.732    | 0.001  | 16.3    | -    |
| P <sub>12</sub>  | 1.15  | -     | 1.328    | 0.000  | 1.302    | 0.000  | 15.5    | -    |
| P <sub>13</sub>  | 2.54  | -     | 2.950    | 0.000  | 2.891    | 0.000  | 16.1    | -    |

SISTEMA: AMOSTRA 1-B / CO<sub>2</sub>  
FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>: 0.536  
L: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE LÍQUIDA  
V: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE GASOSA  
ERROS: SÃO RELATIVOS AOS CÁLCULOS COM AJUSTE 1  
MISTURA EQUILIBRADA A 2300 PSI E 227 °F.  
AJUSTE 1: EM RELAÇÃO À COMPOSIÇÃO DA FASE GASOSA  
AJUSTE 2: EM RELAÇÃO ÀS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO  
ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE L: 10.7  
ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE V: 9.7

**TABELA 5.2.6- PREVISÃO COMPOSICIONAL UTILIZANDO AJUSTES BASEADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO ÀS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO E À CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR**

| COMP             | EXP.  |       | AJUSTE 1 |        | AJUSTE 2 |        | ERROS % |      |
|------------------|-------|-------|----------|--------|----------|--------|---------|------|
|                  | L     | V     | L        | V      | L        | V      | L       | V    |
| N <sub>2</sub>   | 0.23  | 0.68  | 0.143    | 0.737  | 0.154    | 0.738  | 33.0    | 8.5  |
| CO <sub>2</sub>  | 43.20 | 64.36 | 41.110   | 66.512 | 41.888   | 66.220 | 3.0     | 2.9  |
| C <sub>1</sub>   | 10.74 | 23.43 | 10.299   | 21.406 | 10.606   | 21.314 | 1.2     | 9.0  |
| C <sub>2</sub>   | 4.22  | 4.79  | 3.918    | 4.459  | 3.949    | 4.437  | 6.4     | 7.4  |
| C <sub>3</sub>   | 2.91  | 2.22  | 2.744    | 2.110  | 2.739    | 2.103  | 5.9     | 5.2  |
| I-C <sub>4</sub> | 1.34  | 0.81  | 1.307    | 0.765  | 1.298    | 0.769  | 3.1     | 5.8  |
| N-C <sub>4</sub> | 2.11  | 1.07  | 2.024    | 1.035  | 2.004    | 1.035  | 5.0     | 3.3  |
| I-C <sub>5</sub> | 1.11  | 0.44  | 1.011    | 0.485  | 1.001    | 0.495  | 9.8     | 12.5 |
| N-C <sub>5</sub> | 1.54  | 0.55  | 1.495    | 0.534  | 1.479    | 0.538  | 4.4     | 2.2  |
| P <sub>1</sub>   | 5.13  | 0.48  | 5.289    | 0.683  | 5.099    | 0.789  | 0.6     | 64.4 |
| P <sub>2</sub>   | 4.13  | 0.38  | 4.392    | 0.419  | 4.277    | 0.457  | 3.5     | 20.3 |
| P <sub>3</sub>   | 3.30  | 0.31  | 3.545    | 0.292  | 3.459    | 0.314  | 4.8     | 1.3  |
| P <sub>4</sub>   | 2.70  | 0.25  | 2.899    | 0.240  | 2.664    | 0.435  | 1.3     | 74.0 |
| P <sub>5</sub>   | 2.59  | 0.24  | 2.728    | 0.284  | 2.643    | 0.323  | 2.0     | 34.6 |
| P <sub>6</sub>   | 2.30  | -     | 2.654    | 0.021  | 2.599    | 0.024  | 13.0    | -    |
| P <sub>7</sub>   | 2.02  | -     | 2.334    | 0.011  | 2.287    | 0.013  | 13.2    | -    |
| P <sub>8</sub>   | 1.94  | -     | 2.239    | 0.006  | 2.193    | 0.007  | 13.0    | -    |
| P <sub>9</sub>   | 1.71  | -     | 1.986    | 0.003  | 1.946    | 0.003  | 13.8    | -    |
| P <sub>10</sub>  | 1.59  | -     | 1.840    | 0.001  | 1.802    | 0.003  | 13.3    | -    |
| P <sub>11</sub>  | 1.52  | -     | 1.768    | 0.000  | 1.732    | 0.001  | 13.9    | -    |
| P <sub>12</sub>  | 1.15  | -     | 1.328    | 0.000  | 1.302    | 0.000  | 13.2    | -    |
| P <sub>13</sub>  | 2.54  | -     | 2.950    | 0.000  | 2.891    | 0.000  | 13.8    | -    |

SISTEMA: AMOSTRA 1-B / CO<sub>2</sub>

FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>: 0.536

L: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE LÍQUIDA

V: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE GASOSA

ERROS: SÃO RELATIVOS AOS CÁLCULOS COM AJUSTE 2

MISTURA EQUILIBRADA A 2300 PSI E 227 °F.

AJUSTE 1: EM RELAÇÃO À COMPOSIÇÃO DA FASE GASOSA

AJUSTE 2: EM RELAÇÃO ÀS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE L: 8.7

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE V: 18.0

Comparando os valores das composições calculadas após os ajustes 1 e 2, vê-se que a análise de sensibilidade em relação à composição da fase gasosa resulta em ajustes que conduzem a resultados muito próximos daqueles obtidos quando a análise de sensibilidade for em relação às constantes de equilíbrio. Na tabela 5.2.5, mostram-se os erros relativos apenas para o ajuste 1, enquanto que os erros relativos para o caso com o ajuste 2 estão mostrados na tabela 5.2.6. Note ainda que os ajustes das tabelas 5.2.5 e 5.2.6 também resultaram em erros grandes. Por isso foi feito um ajuste por tentativa e erro. Neste ponto reconhece-se que o ideal seria utilizar um programa de regressão não linear multivariável, mas isto implicaria num

tratamento matemático muito mais elaborado, o que foge ao objetivo imediato deste tabalho. Os valores dos ajustes por tentativa e erro estão apresentados na tabela 5.2.7 a seguir.

**TABELA 5.2.7- AJUSTES CALCULADOS POR TENTATIVA E ERRO. SISTEMA AMOSTRA 1B-CO<sub>2</sub>. FM(CO<sub>2</sub>)= 0.536**

| COMPONENTE      | VARIAVEL AJUSTADA                 | VALOR DO AJUSTE (%) |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------|
| P <sub>1</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>1</sub> )  | 29.8                |
| P <sub>2</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>2</sub> )  | 11.9                |
| P <sub>3</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>3</sub> )  | 0.3                 |
| P <sub>4</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>4</sub> )  | -06.5               |
| P <sub>5</sub>  | T <sub>C</sub> (P <sub>5</sub> )  | -10.7               |
| P <sub>13</sub> | T <sub>C</sub> (P <sub>13</sub> ) | -02.18              |

Os valores de concentrações dos componentes nas fases líquida e gasosa, bem como das constantes de equilíbrio, utilizando os ajustes apontados na tabela 5.2.7, são mostrados na tabela 5.2.8, onde são comparados com os dados experimentais. Ajustando também as propriedades críticas de acordo com os valores da tabela 5.2.7, calculou-se a pressão de bolha do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> (53.5 moles por cento de CO<sub>2</sub>), cujo resultado foi 3775.16 psi - a pressão de bolha experimental é 3775 psi. **Isso mostra que os ajustes de propriedades críticas para melhorar a previsão das composições das fases líquida e vapor também resulta numa boa previsão de pontos de bolha.**

**TABELA 5.2.8- PREVISÃO COMPOSICIONAL UTILIZANDO AJUSTES CALCULADOS POR TENTATIVA E ERRO**

| COMP.            | VALORES EXPERIM. |       |       | CALC. COM AJUSTE |       |        | ERROS % |      |      |
|------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------|--------|---------|------|------|
|                  | L                | V     | K     | L                | V     | K      | L       | V    | K    |
| N <sub>2</sub>   | 0.23             | 0.68  | 2.960 | .164             | .766  | 4.6693 | 28.7    | 13.2 | 57.7 |
| CO <sub>2</sub>  | 43.20            | 64.36 | 1.490 | 42.9             | 66.6  | 1.5531 | 0.69    | 3.48 | 4.29 |
| C <sub>1</sub>   | 10.74            | 23.43 | 2.180 | 10.9             | 21.6  | 1.9748 | 1.49    | 7.81 | 9.41 |
| C <sub>2</sub>   | 4.22             | 4.79  | 1.140 | 4.00             | 4.42  | 1.1050 | 5.50    | 7.72 | 3.07 |
| C <sub>3</sub>   | 2.91             | 2.22  | 0.760 | 2.74             | 2.06  | 0.7531 | 5.84    | 7.21 | 0.91 |
| I-C <sub>4</sub> | 1.34             | 0.81  | 0.600 | 1.29             | 0.74  | 0.5748 | 3.73    | 8.64 | 4.20 |
| N-C <sub>4</sub> | 2.11             | 1.07  | 0.510 | 1.98             | 1.00  | 0.5057 | 6.16    | 6.54 | 0.84 |
| I-C <sub>5</sub> | 1.11             | 0.44  | 0.400 | 0.99             | 0.47  | 0.4728 | 10.8    | 6.82 | 18.2 |
| N-C <sub>5</sub> | 1.54             | 0.55  | 0.360 | 1.44             | 0.51  | 0.3558 | 6.49    | 7.27 | 1.17 |
| P <sub>1</sub>   | 5.13             | 0.48  | .0935 | 5.11             | 0.48  | 0.0933 | 0.39    | 0.00 | 0.21 |
| P <sub>2</sub>   | 4.13             | 0.38  | .0920 | 4.13             | 0.38  | 0.0918 | 0.00    | 0.00 | 0.22 |
| P <sub>3</sub>   | 3.30             | 0.31  | .0941 | 3.29             | 0.31  | 0.0945 | 0.30    | 0.00 | 0.43 |
| P <sub>4</sub>   | 2.70             | 0.25  | .0926 | 2.69             | 0.26  | 0.0948 | 0.37    | 4.00 | 2.38 |
| P <sub>5</sub>   | 2.59             | 0.24  | .0928 | 2.58             | 0.24  | 0.0921 | 0.39    | 0.00 | 0.75 |
| P <sub>6</sub>   | 2.30             | -     | -     | 2.43             | 0.059 | 0.0241 | 5.65    | -    | -    |
| P <sub>7</sub>   | 2.02             | -     | -     | 2.14             | 0.031 | 0.0144 | 5.94    | -    | -    |
| P <sub>8</sub>   | 1.94             | -     | -     | 2.06             | 0.017 | 0.0080 | 6.19    | -    | -    |
| P <sub>9</sub>   | 1.71             | -     | -     | 1.83             | 0.007 | 0.0038 | 7.02    | -    | -    |
| P <sub>10</sub>  | 1.59             | -     | -     | 1.70             | 0.003 | 0.0017 | 6.91    | -    | -    |
| P <sub>11</sub>  | 1.52             | -     | -     | 1.64             | 0.001 | 0.0007 | 7.89    | -    | -    |
| P <sub>12</sub>  | 1.15             | -     | -     | 1.23             | 0.000 | 0.0000 | 6.96    | -    | -    |
| P <sub>13</sub>  | 2.54             | -     | -     | 2.73             | 0.000 | 0.000  | 7.48    | -    | -    |

SISTEMA: AMOSTRA 1-B / CO<sub>2</sub>

FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub>: 0.536

L: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE LÍQUIDA

V: PORCENTAGEM MOLAR DE UM DADO COMPONENTE NA FASE GASOSA

K: CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

ERROS: SÃO RELATIVOS AOS CÁLCULOS COM AJUSTE 1

MISTURA EQUILIBRADA A 2300 PSI E 227 °F.

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE L: 5.68

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA A FASE V: 5.19

ERRO RELATIVO MÉDIO PARA AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO: 7.36

Utilizando a equação de estado ajustada para a amostra 1B fizeram-se ainda previsões de volumes relativos e porcentagens volumétricas das fases líquidas do sistema amostra 1B/CO<sub>2</sub> cujos dados experimentais são apresentados na tabela 4.2.2. Os resultados estão compilados na tabela 5.2.9. Observe que as previsões são bastante boas apresentando um erro máximo igual a 5.0 % para os cálculos de volumes relativos, sendo que o erro relativo médio foi 0.647. Já para as porcentagens de fases líquidas obteve-se um erro relativo máximo equivalente a 5.25 % e um erro relativo médio igual a 0.962 %. **Disto conclui-se que um ajuste baseado em dados composicionais, acoplado à translação de volumes, funciona muito bem na previsão de volumes relativos e porcentagens volumétricas de fases, além das pressões de bolha.**

**TABELA 5.2.9- COMPARAÇÃO ENTRE VOLUMES RELATIVOS E PORCENTAGENS DE FASES LÍQUIDAS CALCULADOS E EXPERIMENTAIS.**

| VOLUME RELATIVO |        |          | VOL. DE FASE LIQ. (%) |       |          |
|-----------------|--------|----------|-----------------------|-------|----------|
| EXP.            | PREV.  | ERRO (%) | EXP.                  | PREV. | ERRO (%) |
| .9793           | .9775  | .184     | 100                   | 100   | .000     |
| .9868           | .9856  | .122     | 100                   | 100   | .000     |
| .9927           | .9920  | .071     | 100                   | 100   | .000     |
| .9955           | .9951  | .040     | 100                   | 100   | .000     |
| .9978           | .9975  | .030     | 100                   | 100   | .000     |
| .9995           | .9995  | .000     | 100                   | 100   | .000     |
| 1.000           | 1.0000 | .000     | 100                   | 100   | .000     |
| 1.0012          | 1.0019 | .070     | 98.96                 | 99.01 | .050     |
| 1.0039          | 1.0046 | .070     | 97.42                 | 97.72 | .308     |
| 1.0114          | 1.0121 | .069     | 94.10                 | 94.54 | .465     |
| 1.0239          | 1.0245 | .059     | 89.60                 | 90.26 | .737     |
| 1.0438          | 1.0442 | .038     | 84.32                 | 85.04 | .854     |
| 1.0722          | 1.0725 | .028     | 78.53                 | 79.45 | 1.17     |
| 1.1015          | 1.1006 | .082     | 74.15                 | 75.12 | 1.31     |
| 1.1614          | 1.1609 | .043     | 67.07                 | 68.01 | 1.27     |
| 1.2365          | 1.2338 | .218     | 60.79                 | 61.58 | 1.30     |
| 1.2567          | 1.2533 | .271     | 59.13                 | 60.12 | 1.67     |
| 1.3835          | 1.3724 | .802     | 51.53                 | 52.71 | 2.29     |
| 1.5427          | 1.5143 | 1.84     | 44.92                 | 46.16 | 2.76     |
| 1.7335          | 1.6767 | 3.28     | 38.48                 | 40.50 | 5.25     |
| 1.9355          | 1.8386 | 5.00     | 36.40                 | 36.12 | .769     |
| ERM             | -      | .647     | -                     | -     | .962     |

SISTEMA AMOSTRA 1B-CO<sub>2</sub>, CONTENDO 53.6 MOLES PORCENTO DE GÁS CARBÔNICO.



5.3-AMOSTRA 2

O primeiro passo no tratatamento da amostra 2 foi a caracterização da mesma. Para esta amostra também não se dispõe de dados completos de destilação e sim de valores de massa específica e peso molecular da fração  $C_{12}^{+}$ . Com esses dados calculou-se a temperatura média de ebulição da fração  $C_{12}^{+}$ , utilizando a correlação de Lee-Kesler<sup>(31)</sup>. Dispõe-se ainda de uma análise cromatográfica (tabela 4.3.2). Para esta distribuição composicional, utilizaram-se as temperaturas médias de ebulição, os pesos específicos e pesos moleculares indicados por Katz-Firoozabadi<sup>(31)</sup> a fim de prever as propriedades variáveis críticas das frações  $C_6$  até  $C_{12}^{+}$ . Essas propriedades críticas foram previstas utilizando as seguintes correlações: Lee-Kesler<sup>(31)</sup>, Win-Sim-Daubert<sup>(31)</sup>, Curtis H. Whitson<sup>(34)</sup> e Twu<sup>(32)</sup>. Os valores críticos obtidos estão listados a seguir, sendo que o fator acêntrico para cada fração foi calculado através da correlação de Lee-Kesler<sup>(31)</sup>.

TABELA 5.3.1- PROPRIEDADES CRÍTICAS OBTIDAS ATRAVÉS DA CORRELAÇÃO DE CURTIS H. WHITSON

| P <sub>c</sub> (atm) | T <sub>c</sub> (K) | P <sub>M</sub> (g/mol) | COMPONENTE                   |
|----------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|
| 35.753               | 500.178            | 88.113                 | C <sub>6</sub>               |
| 32.965               | 536.422            | 100.787                | C <sub>7</sub>               |
| 30.500               | 562.722            | 112.114                | C <sub>8</sub>               |
| 27.673               | 590.574            | 126.393                | C <sub>9</sub>               |
| 25.638               | 612.471            | 138.621                | C <sub>10</sub>              |
| 23.651               | 633.412            | 151.969                | C <sub>11</sub>              |
| 8.524                | 893.123            | 442.325                | C <sub>12</sub> <sup>+</sup> |

TABELA 5.3.2- PROPRIEDADES CRÍTICAS OBTIDAS USANDO A CORRELAÇÃO DE LEE-KESLER

| PC(atm) | TC(K)   | w     | PM(g/mol) | COMPONENTE                   |
|---------|---------|-------|-----------|------------------------------|
| 32.744  | 505.988 | .268  | 84.200    | C <sub>6</sub>               |
| 30.937  | 543.328 | .312  | 99.967    | C <sub>7</sub>               |
| 29.087  | 570.686 | .349  | 112.984   | C <sub>8</sub>               |
| 26.757  | 599.648 | .396  | 128.629   | C <sub>9</sub>               |
| 24.988  | 622.250 | .437  | 141.940   | C <sub>10</sub>              |
| 23.153  | 643.748 | .504  | 156.394   | C <sub>11</sub>              |
| 6.189   | 900.936 | 1.395 | 508.719   | C <sub>12</sub> <sup>+</sup> |



TABELA 5.3.3- PROPRIEDADES CRÍTICAS OBTIDAS USANDO A CORRELACAO DE TWU

| P <sub>C</sub> (atm) | T <sub>C</sub> (K) | V <sub>C</sub> (l/g.mol) | P <sub>M</sub> (g/ml) | COMPONENTE                   |
|----------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------------|
| 28.850               | 502.507            | .380                     | 83.273                | C <sub>6</sub>               |
| 22.668               | 542.940            | .518                     | 97.296                | C <sub>7</sub>               |
| 19.416               | 571.937            | .629                     | 109.184               | C <sub>8</sub>               |
| 16.850               | 602.365            | .752                     | 123.695               | C <sub>9</sub>               |
| 15.090               | 626.046            | .862                     | 136.266               | C <sub>10</sub>              |
| 13.755               | 648.482            | .966                     | 149.800               | C <sub>11</sub>              |
| 4.105                | 912.069            | 3.168                    | 538.527               | C <sub>12</sub> <sup>+</sup> |

TABELA 5.3.4- PROPRIEDADES CRÍTICAS OBTIDAS USANDO A CORRELAÇÃO DE WIN,SIM E DAUBERT

| P <sub>C</sub> (atm) | T <sub>C</sub> (K) | P <sub>M</sub> (g/mol) | COMPONENTE                   |
|----------------------|--------------------|------------------------|------------------------------|
| 33.825               | 506.428            | 72.758                 | C <sub>6</sub>               |
| 31.443               | 542.140            | 85.306                 | C <sub>7</sub>               |
| 29.227               | 568.396            | 96.478                 | C <sub>8</sub>               |
| 26.618               | 596.526            | 110.568                | C <sub>9</sub>               |
| 24.728               | 618.803            | 122.769                | C <sub>10</sub>              |
| 22.858               | 640.306            | 136.112                | C <sub>11</sub>              |
| 8.339                | 919.101            | 443.036                | C <sub>12</sub> <sup>+</sup> |

Como pode ser observado nas tabelas 5.3.1 a 5.3.4, os valores de temperaturas e pressões críticas dos pseudocomponentes de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub><sup>+</sup> não variam muito para as diferentes correlações. Por já haver-se utilizado a correlação de Lee-Kesler para prever a temperatura média de ebulição da fração C<sub>12</sub><sup>+</sup>, e por ser essa correlação usada para prever fatores acêntricos, usaram-se as propriedades críticas obtidas com a correlação de Lee-kesler. Associando essas propriedades críticas com dados de literatura para os hidrocarbonetos leves e os gases inorgânicos CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, obtiveram-se os dados da tabela 5.3.5, compilada a seguir.

TABELA 5.3.5- PROPRIEDADES CRÍTICAS DA AMOSTRA 2

| COMP.                        | P <sub>M</sub> | F.MOLAR | T <sub>C</sub> (K) | P <sub>C</sub> (psi) | w      |
|------------------------------|----------------|---------|--------------------|----------------------|--------|
| N <sub>2</sub>               | 028.0000       | .0022   | 0126.2000          | 467.4                | 0.0390 |
| CO <sub>2</sub>              | 044.0100       | .0022   | 0304.2000          | 1035.2               | 0.2310 |
| C <sub>1</sub>               | 016.0430       | .1794   | 0190.6000          | 645.6                | 0.0072 |
| C <sub>2</sub>               | 030.0700       | .0602   | 0305.4000          | 685.4                | 0.0908 |
| C <sub>3</sub>               | 044.0940       | .0795   | 0369.8000          | 595.8                | 0.1454 |
| I-C <sub>4</sub>             | 058.1240       | .0273   | 0408.2000          | 511.9                | 0.1830 |
| N-C <sub>4</sub>             | 058.1240       | .0511   | 0425.2000          | 533.3                | 0.1990 |
| I-C <sub>5</sub>             | 072.1510       | .0267   | 0433.8000          | 474.9                | 0.2400 |
| N-C <sub>5</sub>             | 072.1510       | .0348   | 0469.7000          | 473.5                | 0.2510 |
| C <sub>6</sub>               | 084.0000       | .0550   | 0505.9880          | 465.6                | 0.2500 |
| C <sub>7</sub>               | 096.0000       | .0620   | 0543.3280          | 440.4                | 0.2800 |
| C <sub>8</sub>               | 107.0000       | .0654   | 0570.6860          | 413.6                | 0.3120 |
| C <sub>9</sub>               | 121.0000       | .0489   | 0599.6480          | 380.5                | 0.3480 |
| C <sub>10</sub>              | 134.0000       | .0404   | 0622.2500          | 355.3                | 0.3850 |
| C <sub>11</sub>              | 147.0000       | .0300   | 0643.7480          | 329.2                | 0.4190 |
| C <sub>12</sub> <sup>+</sup> | 509.0000       | .2350   | 0900.9360          | 88.0                 | 1.3950 |

De posse dos dados da tabela 5.3.5, calcularam-se os pontos de bolha das misturas da tabela 4.3.3. Os resultados obtidos apresentaram um erro relativo médio igual a 20.7 %, sendo que os valores mínimo e máximo corresponderam a 17.7 % e 24.8 %. Como esses erros são grandes, decidiu-se ajustar algumas das propriedades críticas. A análise de sensibilidade indicou a temperatura crítica da fração C<sub>12</sub><sup>+</sup> como a variável mais sensível ao cálculo do ponto de bolha. Um ajuste de 15.7% para a temperatura crítica de C<sub>12</sub><sup>+</sup> foi obtido por tentativa e erro, o que conduziu a um erro quase desprezível na previsão da pressão de bolha da mistura contendo 60 moles por cento de CO<sub>2</sub>, como mostra a tabela 5.3.6. Observe que o erro relativo médio foi reduzido de 20.7 % para 8.9 %, quando se ajustou a temperatura crítica da fração C<sub>12</sub><sup>+</sup>.

TABELA 5.3.6- PRESSÕES DE BOLHA PREVISTAS PARA SISTEMAS AMOSTRA 2-CO<sub>2</sub> E DADOS EXPERIMENTAIS.

| MOLES (CO <sub>2</sub> ) | P.B.EXP. | P.B. S/A | ERRO% | P.B.C/A | ERRO% |
|--------------------------|----------|----------|-------|---------|-------|
| 0.00                     | 870      | 716.4    | 17.7  | 777.1   | 10.7  |
| 20.00                    | 1280     | 1043.3   | 18.5  | 1133.9  | 11.4  |
| 40.00                    | 1890     | 1477.0   | 21.9  | 1641.3  | 13.2  |
| 60.00                    | 3000     | 2255.0   | 24.8  | 3003.5  | 0.12  |
| ERRO RELATIVO MÉDIO      |          | 20.7     |       | 8.9     |       |

VALORES EM PSI.

Comparando os erros nas previsões das pressões de bolha das tabelas 5.3.6 e 5.1.9, vê-se que esta última apresenta erros relativos que são bastante inferiores aos da primeira. **Isso reforça a conclusão de que uma caracterização mais completa conduz à obtenção de propriedades críticas e fatores acêntricos muito mais apropriadas ao cálculo de propriedades físicas do petróleo.** Os valores dos erros relativos envolvidos na previsão de pontos de bolha dos sistemas amostra 1A-CO<sub>2</sub> e amostra 2-CO<sub>2</sub> antes de qualquer ajuste estão apresentados na tabela 5.3.7 a seguir.

**TABELA 5.3.7- COMPARAÇÃO ENTRE OS ERROS RELATIVOS NAS PREVISÕES DAS PRESSÕES DE BOLHA DOS SISTEMAS AMOSTRA 1A/CO<sub>2</sub> E AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub> SUBMETIDOS A DIFERENTES CARACTERIZAÇÕES.**

| AMOSTRA 1A |         | AMOSTRA 2 |         |
|------------|---------|-----------|---------|
| FMCO2      | ERRO(%) | FMCO2     | ERRO(%) |
| 0.000      | 1.14    | 0.00      | 17.7    |
| 0.7050     | 1.47    | 0.20      | 18.5    |
| 0.1428     | 1.91    | 0.40      | 21.9    |
| 0.2147     | 2.92    | 0.60      | 24.8    |
| 0.2692     | 3.50    | -         | -       |
| 0.3128     | 3.00    | -         | -       |
| 0.3550     | 2.26    | -         | -       |
| 0.3850     | 1.63    | -         | -       |

Utilizando o ajuste de  $T_C(C_{12}^+)$  para melhorar as previsões das pressões de bolha mostradas na tabela 5.3.6, fizeram-se os cálculos das porcentagens molares de fase vapor e volumes relativos para a mistura contendo 60 moles por cento de CO<sub>2</sub>, cujos dados experimentais são mostrados nas tabelas 4.3.4 e 4.3.5, respectivamente. Os resultados obtidos estão compilados na tabela 5.3.8, onde são confrontados com dados experimentais. Aqui percebe-se mais uma vez a influência de uma boa caracterização, pois os erros relativos para este caso são muito superiores àqueles envolvidos nas previsões de volumes relativos dos sistemas amostra 1A/CO<sub>2</sub> e amostra 1B/CO<sub>2</sub>, cujos resultados são apresentados nas tabelas 5.1.18, 5.1.19 e 5.2.9.

**TABELA 5.3.8-** COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE VOLUMES RELATIVOS E PORCENTAGENS MOLARES DE FASES VAPOR CALCULADOS E EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>, CONTENDO 60 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub>.

| VOLUME RELATIVO |       |         | MOLES DE FASE VAPOR (%) |       |         |
|-----------------|-------|---------|-------------------------|-------|---------|
| EXP.            | PREV. | ERRO(%) | EXP.                    | PREV. | ERRO(%) |
| .9921           | .9924 | 6.86    | -                       | 0.00  | -       |
| 1.000           | .9998 | 0.02    | -                       | 0.04  | -       |
| 1.003           | 1.003 | 0.00    | -                       | 2.61  | -       |
| 1.008           | 1.007 | 0.10    | -                       | 5.19  | -       |
| 1.024           | 1.017 | 0.68    | 14.38                   | 10.36 | 27.96   |
| 1.046           | 1.031 | 1.43    | 18.60                   | 15.52 | 16.56   |
| 1.083           | 1.051 | 2.95    | 23.64                   | 20.67 | 12.56   |
| 1.142           | 1.084 | 5.08    | 29.65                   | 25.86 | 12.78   |
| 1.230           | 1.136 | 7.64    | 36.71                   | 31.23 | 14.93   |
| 1.359           | 1.216 | 10.52   | 44.43                   | 36.85 | 17.06   |
| 1.541           | 1.334 | 13.43   | 52.40                   | 42.63 | 18.64   |
| ERM             | -     | 4.43    | ERM                     | -     | 17.21   |

Para finalizar esse capítulo, apresenta-se um resumo das diretrizes adotadas na solução desta parte do trabalho. Com respeito à caracterização e ao ajuste das propriedades críticas do petróleo sugerem-se os seguintes cuidados:

(1) Que seja executada uma destilação fracionada da fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> do óleo e reportados os valores dos intervalos de temperatura de cada fração destilada. Para cada corte devem ser medidos valores de densidade e peso molecular médio, além da distribuição parafina-naftênico-aromático. Esta sugestão está baseada nas pressões de bolha previstas para as amostras 1A e 1B. Como se vê, foram obtidos melhores valores de pressões de bolha para os sistemas amostra 1A/CO<sub>2</sub>, o que foi atribuído ao fato da amostra 1A estar caracterizada de modo mais completo que a amostra 1B.

(2) De posse dos dados experimentais apontados em (1), que sejam calculadas as temperaturas médias de ebulição de cada fração destilada utilizando algumas das correlações disponíveis na literatura. Para a fração resíduo, a qual não é destilável, a temperatura média de ebulição é calculada através de correlações usando os dados de peso molecular médio e densidade do corte.

(3) Com os valores obtidos em (2) utilize correlações para calcular as propriedades críticas e o fator acêntrico de cada fração destilada. As propriedades críticas para os leves são extraídas diretamente da literatura. Para obter os coeficientes de interação binária pode-se

utilizar os valores sugeridos por Peng-Robinson<sup>(35)</sup> para naftênicos, parafinas e aromáticos e alguma regra de mistura.

(4) Calcule o ponto de bolha do petróleo e, se necessário, faça ajuste de alguma propriedade crítica ajustável usando uma análise de sensibilidade para decidir qual a variável mais sensível à previsão do ponto de bolha.

(5) Ajustada a equação de estado confirme a adequação do ajuste em termos de previsão de outras propriedades volumétricas do óleo como a densidade. Caso o ajuste em termos de cálculo de densidade não seja bom, execute a translação de volumes.

(6) Quando existirem dados composicionais, estes devem ser utilizados preferencialmente para realizar o ajuste. Como se viu, um ajuste baseado em dados composicionais resulta em boa previsão de pressões de bolha, volumes relativos e densidades, se acoplado também à translação de volumes.

## CAPÍTULO VI

### **SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS PETRÓLEO/CO<sub>2</sub> - PREVISÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE (PMM)**

Antes de apresentarem-se os resultados de simulações do comportamento de fases de misturas petróleo-CO<sub>2</sub>, serão citadas as principais suposições consideradas neste trabalho. A primeira delas é admitir a existência de estados de equilíbrio termodinâmico entre o CO<sub>2</sub> e o petróleo do reservatório. São também desprezados efeitos capilares e a presença de água.

Como já foi dito, o CO<sub>2</sub> ao ser injetado em um reservatório contendo petróleo, influencia o equilíbrio das fases gás e líquido presentes. O gás pode extrair seletivamente componentes da fase petróleo, assim como o petróleo pode absorver parte do gás injetado. Com o andamento da injeção de CO<sub>2</sub> uma única fase mais móvel que o fluido original pode ser obtida. Esses contatos petróleo-CO<sub>2</sub> podem ser simulados em laboratório do seguinte modo: o sistema é dividido em um número de células a temperatura e pressão constantes. O primeiro contato é realizado na primeira célula e o vapor da mistura equilibrada naquela condição é extraído da célula e posto em contato com o petróleo original. O vapor gerado no segundo contato é isolado e novamente contactado com petróleo e assim por diante. É ainda de interesse conhecer o comportamento do petróleo que fica estagnado. Por isso, efetuam-se também contatos entre a fase petróleo resultante da primeira interação com CO<sub>2</sub> puro. A fase líquida resultante dessa operação é novamente contactada com CO<sub>2</sub> puro e assim por diante. Nesse tipo de investigação, existem três opções para mover o petróleo:

- (1) Petróleo estagnado - todo o líquido produzido permanece na célula de contato, enquanto que o gás é injetado na célula seguinte. Devido ao inchamento e à extração, o volume da célula não é constante.
- (2) Excesso de petróleo móvel - além de transferir-se todo o gás, transfere-se também o excesso de petróleo de modo a manter constante o volume da célula.
- (3) Mobilidade de fase - o volume da célula mantém-se constante através da simulação, transferindo-se todo o excesso de volume para a célula seguinte. Se duas fases estão presentes, gás e líquido são transferidos de acordo com suas mobilidades que são calculadas a partir de dados de permeabilidade e viscosidade para cada fase.

A miscibilidade pode ser desenvolvida como um resultado de qualquer um dos mecanismos adiante. Miscibilidade através do primeiro contato, que ocorre quando o gás injetado e o petróleo são miscíveis em todas as proporções em dada condição de pressão e temperatura; miscibilidade desenvolvida por intermédio de vaporização de gás, onde alguns componentes do petróleo são incorporados à fase gasosa. Isto pode ser estudado utilizando o modelo de petróleo estagnado. Neste caso a miscibilidade só será atingida a certa distância do ponto de injeção. A miscibilidade pode ser também desenvolvida por meio de condensação de gás na fase petróleo. Neste caso, a fase petróleo, que se move mais lentamente que o gás, enriquece em componentes desse gás até desenvolver ou não miscibilidade. Isto pode também ser estudado através do modelo de petróleo estagnado, só que usando um gás novo para contactar a fase petróleo resultante do contato anterior e assim por diante.

Essa investigação se propõe a estudar o desenvolvimento de miscibilidade através de múltiplos contatos via mecanismo de vaporização de gás, ou seja, o enriquecimento do gás injetado por componentes presentes na fase petróleo. Nessa simulação, de um modo geral, misturaram-se petróleo e  $\text{CO}_2$  em proporções variadas.

Esses contatos são realizados de modo a atingir uma composição tal onde apenas uma fase esteja presente. Nesse ponto, contactam-se gás e petróleo numa concentração de gás superior àquela utilizada no último contato. Os pontos obtidos nesses últimos contatos podem indicar tanto um fechamento da curva binodal num diagrama ternário, como uma tendência a abrir. Isto será discutido durante a apresentação dos diagramas ternários. A figura 6.1 representa um esboço dos múltiplos contatos simulados para facilitar o entendimento do processo.

Neste capítulo, apresentam-se os resultados das simulações do comportamento de fases dos sistemas amostra 1B- $\text{CO}_2$  e amostra 2- $\text{CO}_2$  utilizando-se diagramas ternários. São mostrados os efeitos da pressão sobre a área da região bifásica, durante contatos simples e múltiplos. É demonstrada a importância da simulação de contatos múltiplos ao invés de contatos simples para o cálculo da pressão mínima de miscibilidade. A proximidade das curvas simuladas, com relação aos valores experimentais das composições das fases líquida e vapor para dois sistemas amostra 1B- $\text{CO}_2$ , reforça a confiança no ajuste.

Admitindo-se satisfatório o ajuste, determina-se a pressão de fechamento das curvas binodais para os casos com e sem ajuste. Em seguida, é feita uma demonstração qualitativa



do desenvolvimento da miscibilidade e investigado o comportamento de fases das amostras nas condições de reservatório.

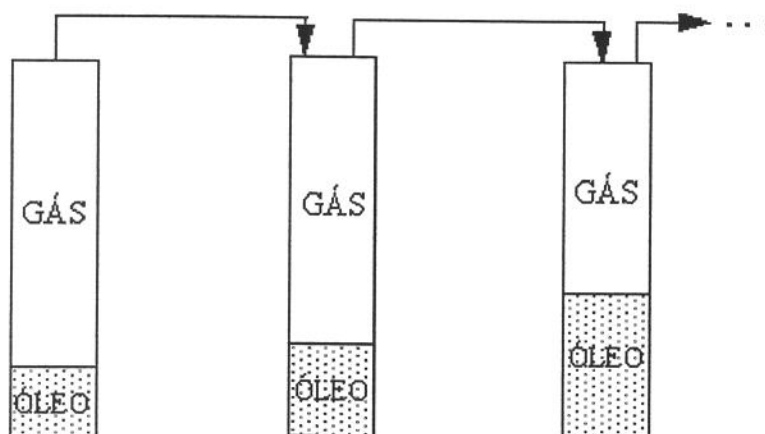


FIG. 6.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE CONTATOS MÚLTIPLOS ENTRE A FASE VAPOR QUE SE DESLOCA E O PETRÓLEO DE RESERVATÓRIO

### 6.1 - SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO DE FASES DE MISTURAS AMOSTRA 1B/CO<sub>2</sub>. CÁLCULO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

Apresentam-se agora os resultados de simulações de múltiplos contatos de misturas petróleo-CO<sub>2</sub>. Essas simulações utilizaram um programa baseado na equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> ajustada por tentativa e erro usando os dados composicionais da mistura amostra 1B-CO<sub>2</sub>, contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>. Realizaram-se simulações para os casos com e sem ajuste para mostrar a influência do ajuste.

Para determinar a pressão mínima de miscibilidade e estudar o comportamento de fases de misturas petróleo/CO<sub>2</sub> a várias pressões e na temperatura de reservatório utilizaram-se os diagramas ternários. Nestes, os componentes e os pseudocomponentes do petróleo foram agrupados do seguinte modo: CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> até C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub><sup>+</sup>.

Inicialmente estudaram-se alguns casos, todos com ajuste, realizando contatos simples a três pressões diferentes, tal como pode ser visto na figura 6.1.1. Os contatos simples foram realizados do seguinte modo: Misturam-se CO<sub>2</sub> e petróleo em proporções variadas. Nesse estudo simularam-se misturas onde a porcentagem de gás decresceu de célula para



célula. Cada mistura foi analisada por um programa **flash** para verificar a quantidade de fases presentes. Os componentes de cada fase foram agrupados tal como dito acima e os valores foram utilizados na construção das curvas de líquido e vapor apresentadas nos diagramas ternários que seguem. Observe o encolhimento da região bifásica à medida que aumenta a pressão. Nestes casos não houve fechamento das curvas binodais nem mesmo na pressão alta de 4500 psi, indicando a impossibilidade de miscibilidade ao primeiro contato.

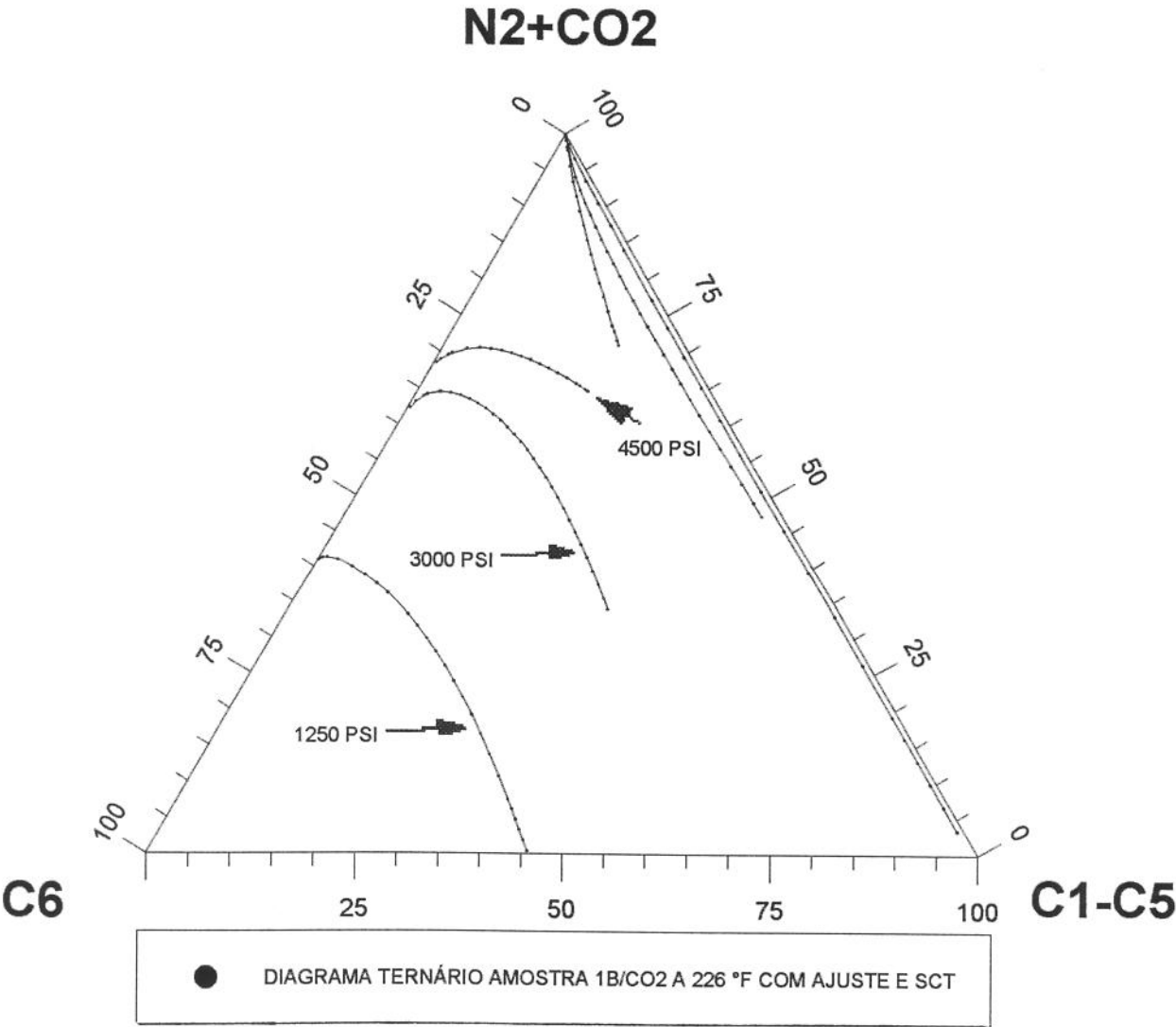


FIGURA 6.1.1 - CONTATOS SIMPLES AMOSTRA 1B/ CO<sub>2</sub>

A fim de verificar o efeito das extrações de componentes do petróleo pelo CO<sub>2</sub>, promoveram-se contatos múltiplos entre a amostra 1B e o vapor gerado em cada contato. As mesmas pressões foram utilizadas para permitir a comparação entre contatos simples e múltiplos. Note que a curva binodal para o caso a 4500 psi aparece agora fechada, indicando a existência de um ponto crítico de mistura. A figura 6.1.2 mostra os resultados aqui discutidos.

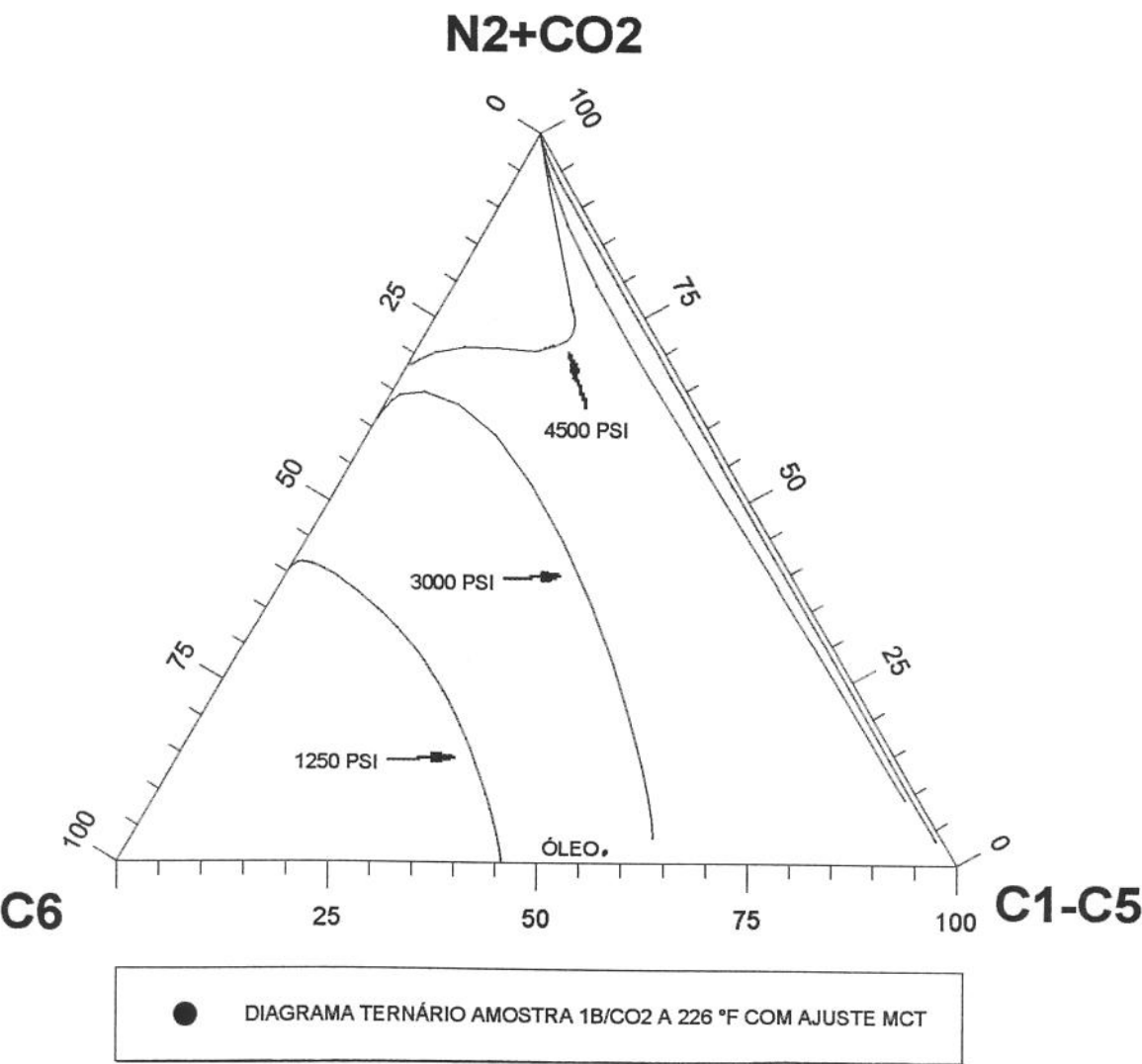


FIGURA 6.1.2 - MÚLTIPLOS CONTATOS AMOSTRA 1B/VAPOR DO CONTATO ANTERIOR.

Para uma melhor observação da diferença que existe entre realizar contatos simples ou múltiplos a figura 6.1.3 mostra a comparação entre esses tipos de contatos na pressão de 4500 psi. Veja que para o caso onde múltiplos contatos foram realizados, existe fechamento da curva binodal, em contraste com a curva obtida via contatos simples. Portanto, se a pessoa deseja determinar a pressão mínima de miscibilidade desse sistema, deve simular contatos múltiplos, pois só assim existe o aparecimento do ponto crítico de mistura.

Do exposto acima conclui-se que existem diferentes comportamentos das curvas de bolha e orvalho dentro de um diagrama ternário, dependendo do tipo de contato realizado. Havendo apenas contatos simples, esse sistema não desenvolve um ponto crítico de mistura, pois as curvas de bolha e orvalho divergem e a miscibilidade nunca é atingida. Ocorrendo contatos múltiplos, as curvas de bolha e orvalho convergem para o ponto crítico de mistura, podendo ocorrer o desenvolvimento de miscibilidade.

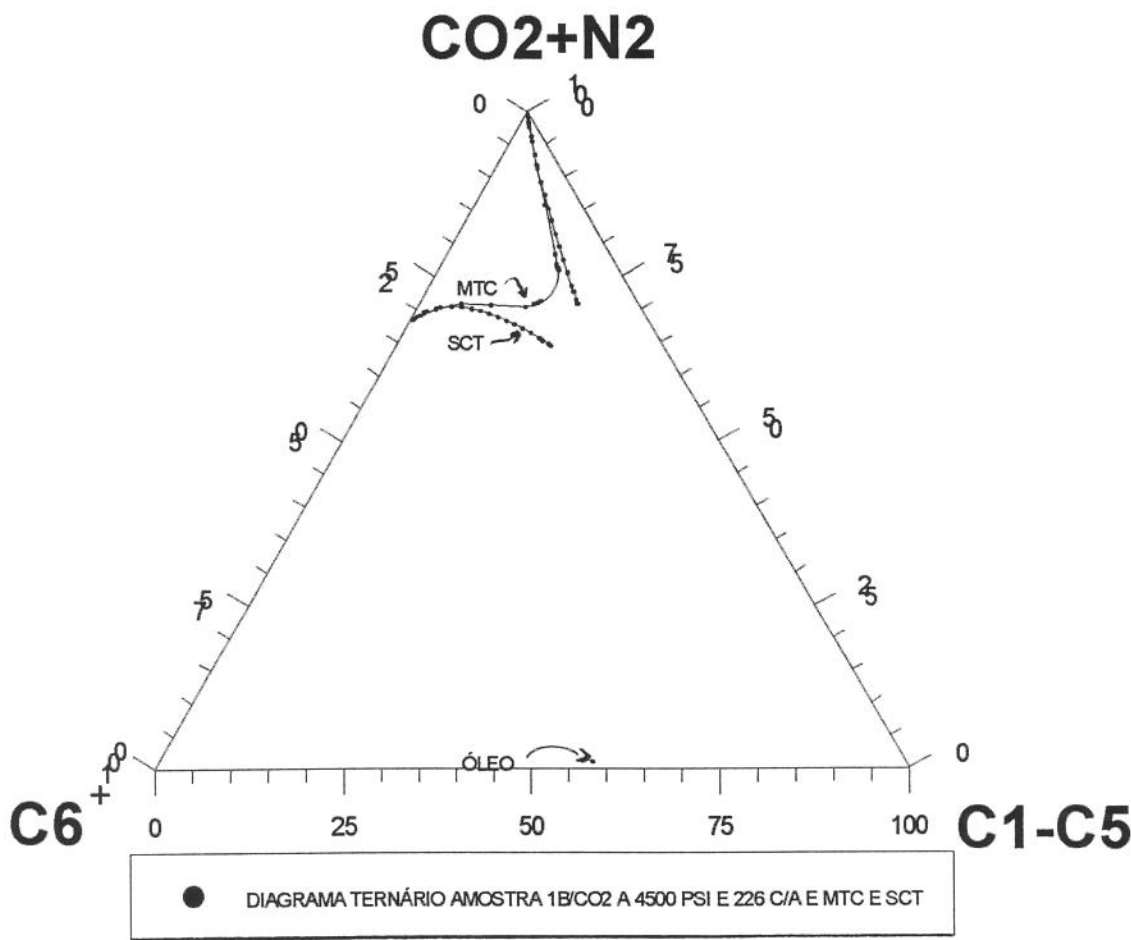


FIGURA 6.1.3 - COMPARAÇÃO ENTRE CONTATOS SIMPLES E MÚLTIPLOS A 4500 PSI.

A comparação com valores experimentais foi possível devido à existência dos dados apresentados na tabela 4.2.1, para o sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub>, contendo 53.6 % de CO<sub>2</sub> a 2300 psi e 226 °F, e na tabela 4.2.3, para o mesmo sistema contendo 82.4 % de CO<sub>2</sub> a 3500 psi e 226 °F. Como pode ser visto nas figuras 6.1.4 e 6.1.5, existe boa concordância entre valores previstos e experimentais.

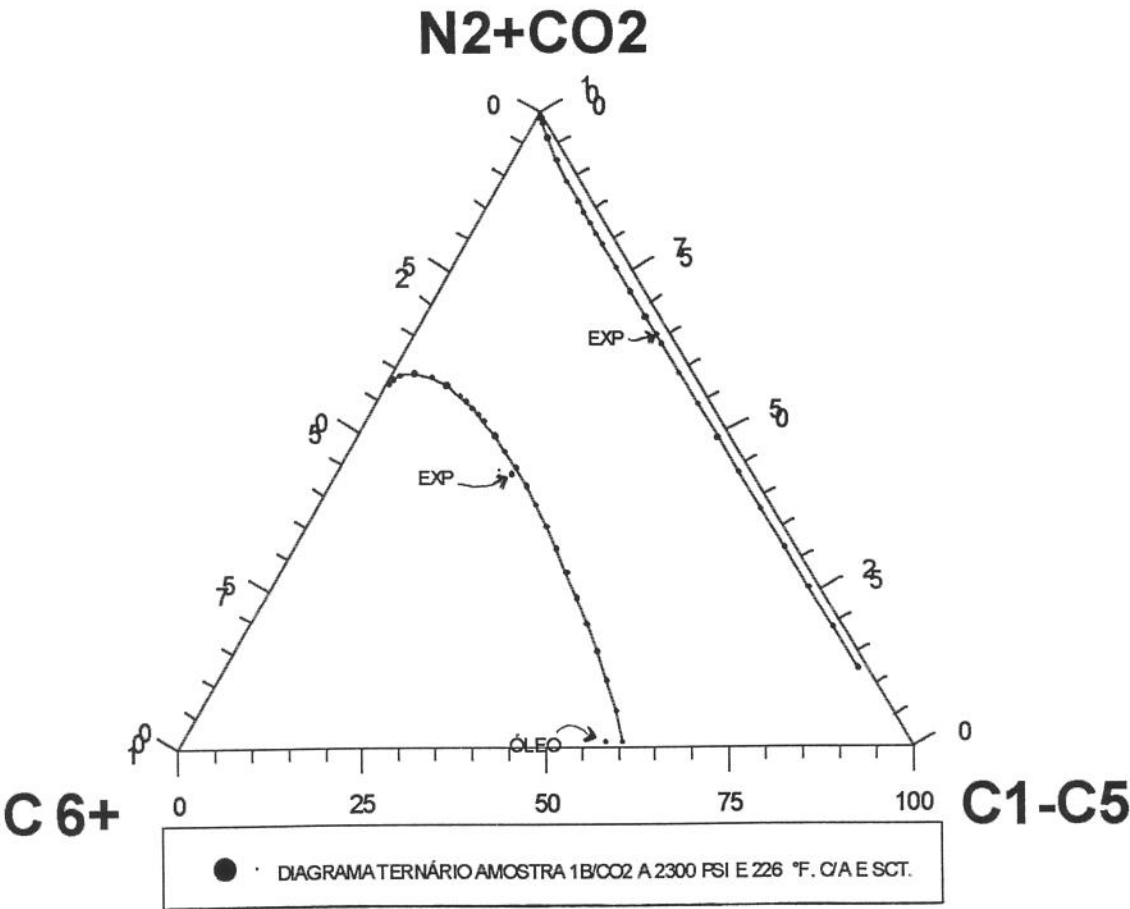


FIGURA 6.1.4 - CONTATOS SIMPLES PARA COMPARAÇÃO COM PONTOS EXPERIMENTAIS.

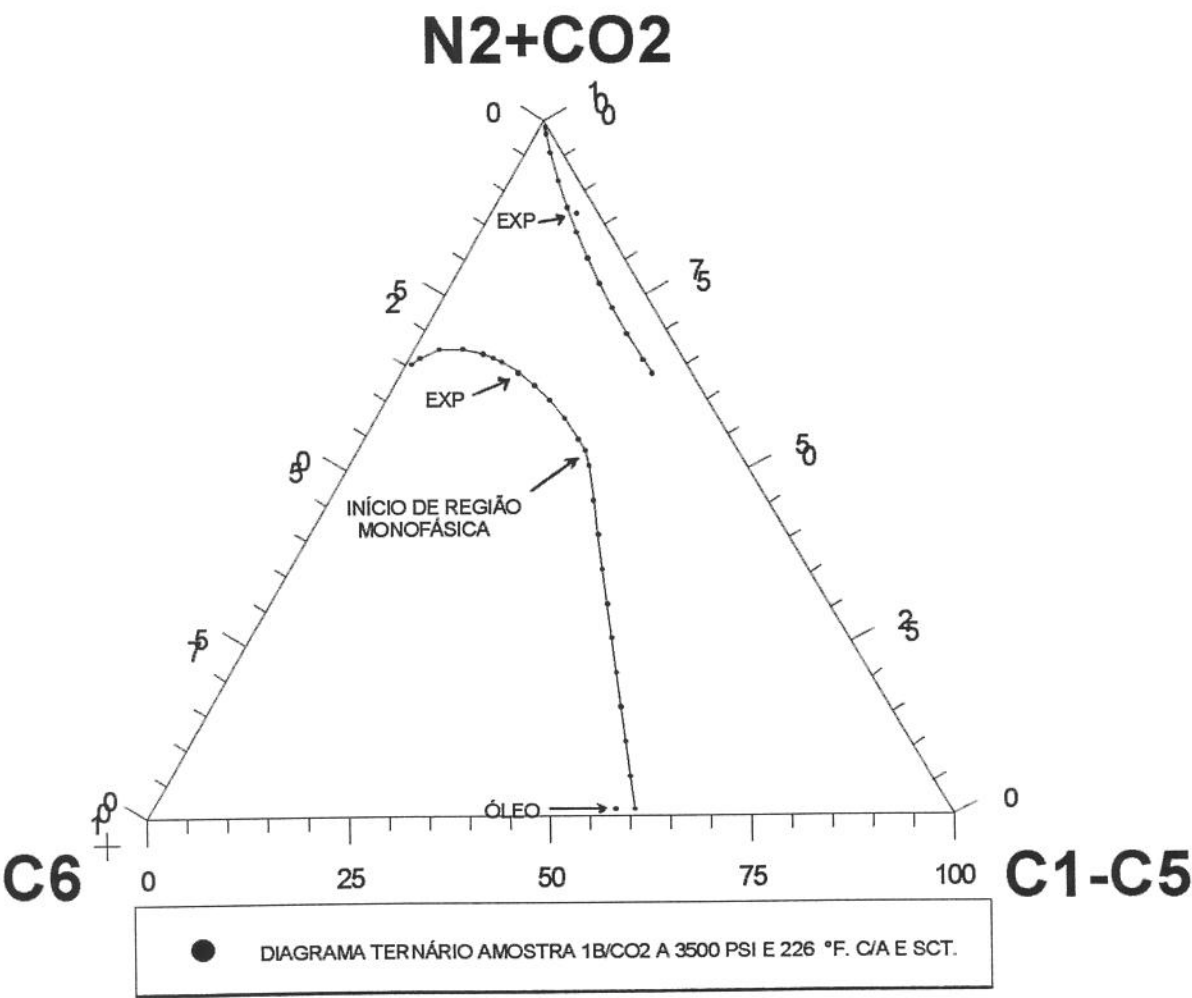


FIGURA 6.1.5 - CONTATOS SIMPLES PARA COMPARAÇÃO COM PONTOS EXPERIMENTAIS.

Dada a boa concordância entre valores experimentais e previstos, iniciou-se o processo de localizar a pressão mínima na qual ocorria o fechamento da curva binodal. A figura 6.1.6 mostra os casos para as pressões de 3950 e 3900 psi. Observe que na pressão igual a 3900 psi as curvas de líquido e vapor se distanciam cada vez mais à medida que nos aproximamos de 0.0 % de CO<sub>2</sub>. Já na pressão de 3950 psi, existe um fechamento da curva binodal. Mais adiante será mostrado como os múltiplos contatos resultam em dois fluidos miscíveis, pois apenas o fato de a curva binodal estar fechada não implica em miscibilidade. Deve-se levar em conta ainda o posicionamento do ponto crítico de mistura em relação aos pontos onde estão localizados o petróleo e o gás injetado.

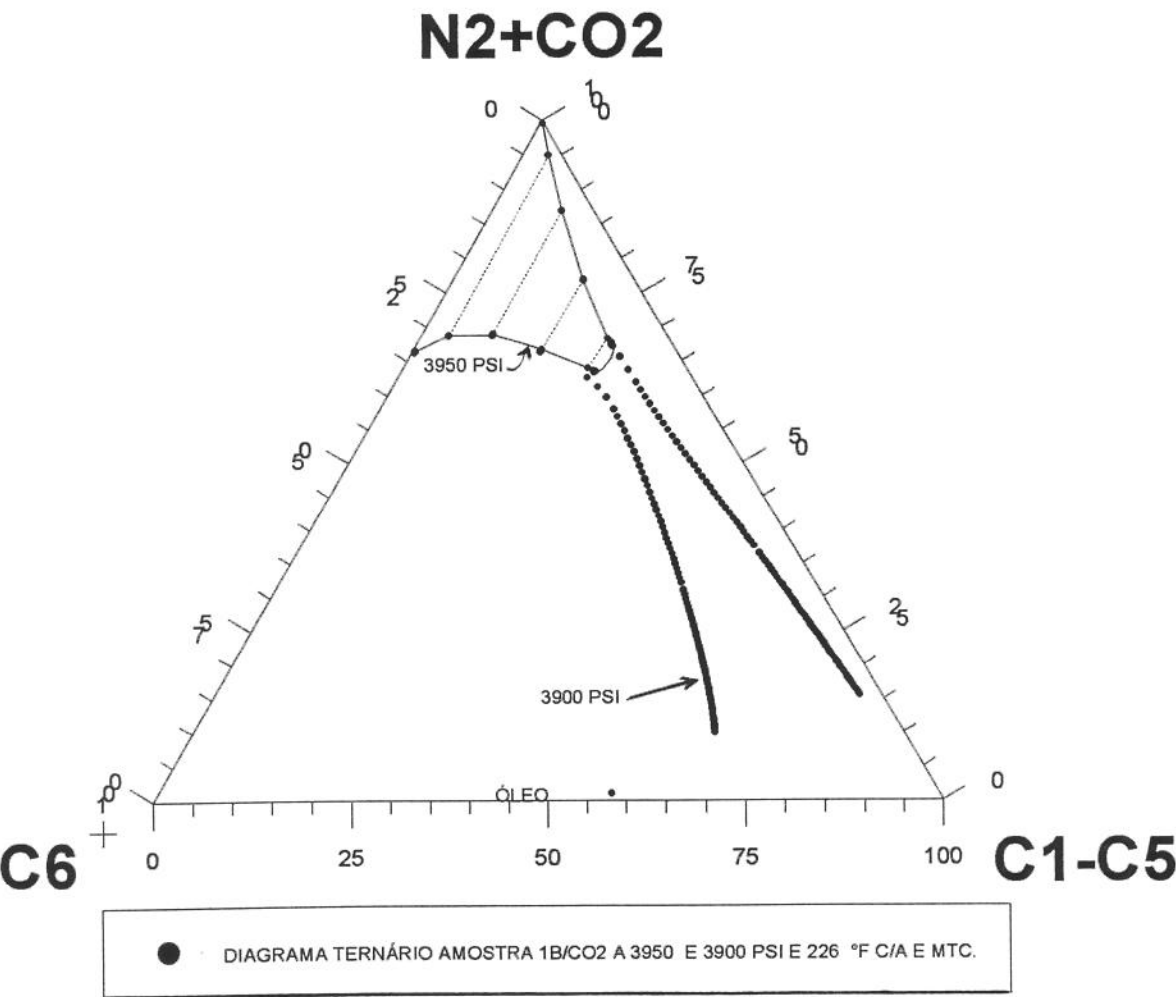


FIGURA 6.1.6 - MENOR PRESSÃO ONDE EXISTE FECHAMENTO DA CURVA BINODAL.

Com o intuito de analisar a influência do ajuste no cálculo da pressão mínima de miscibilidade, construíram-se diagramas ternários a partir de dados de contatos múltiplos entre a amostra 1B e o CO<sub>2</sub> para alguns casos onde não houve ajuste. Como já se tem certeza de que a menor pressão onde há fechamento da curva binodal para o caso com ajuste é 3950 psi, escolheu-se a pressão de 4000 psi a fim de comparar os dois casos. A figura 6.1.7 confronta os resultados. Note que para o caso onde foi considerado o ajuste existe o fechamento da curva binodal, em contraste com os resultados gerados sem ajuste. Para este caso, a curva binodal fecha a 4300 psi, o que pode ser visto na figura 6.1.8. Poderia-se argumentar a existência de uma curva fechada entre 4200 e 4300 psi. Por isso, tomou-se o cuidado de construir um diagrama ternário a 4250 psi, o qual está mostrado na figura 6.1.9. Como se vê na figura, não existe fechamento da curva binodal nesta pressão.

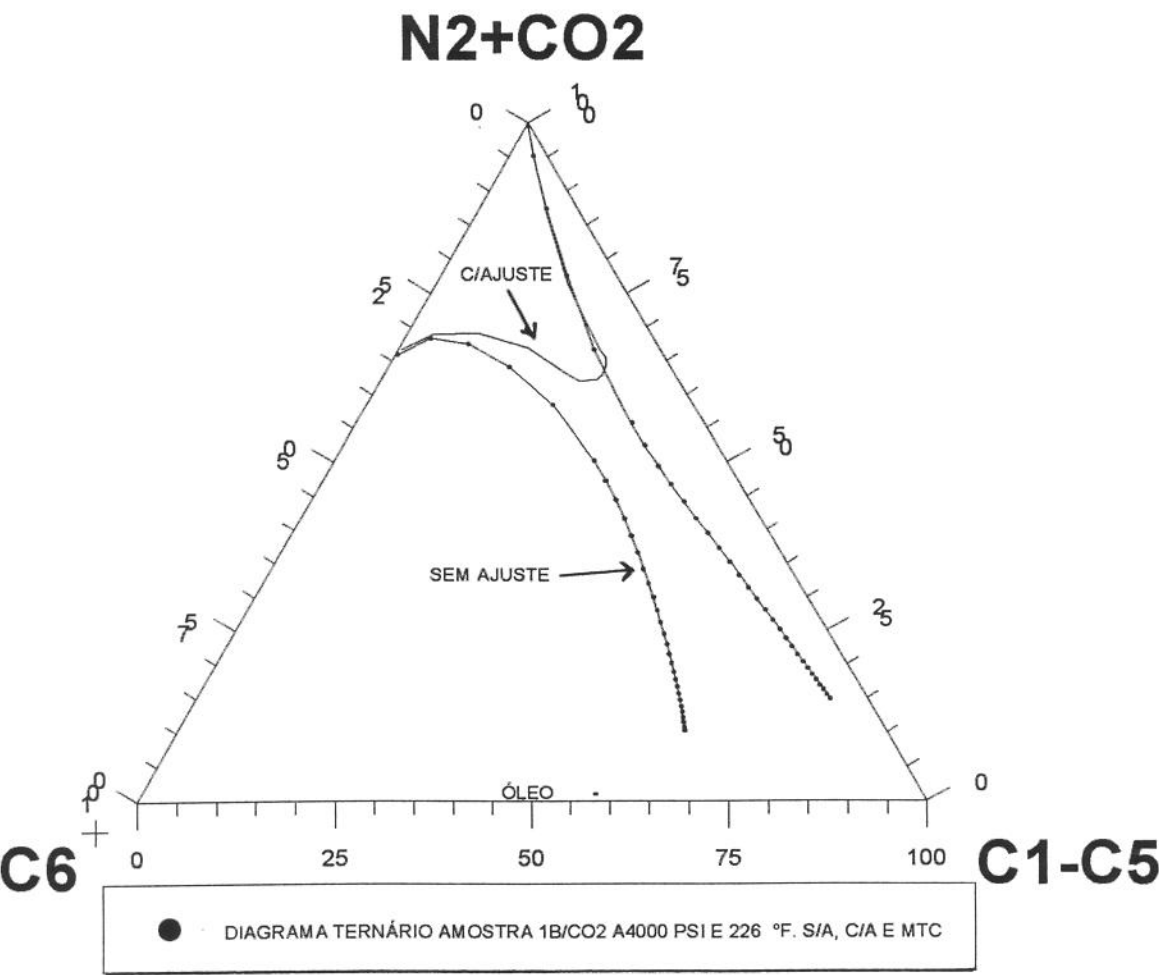


FIGURA 6.1.7 - COMPARAÇÃO ENTRE MÚLTIPLOS CONTATOS PARA OS CASOS COM E SEM AJUSTE.

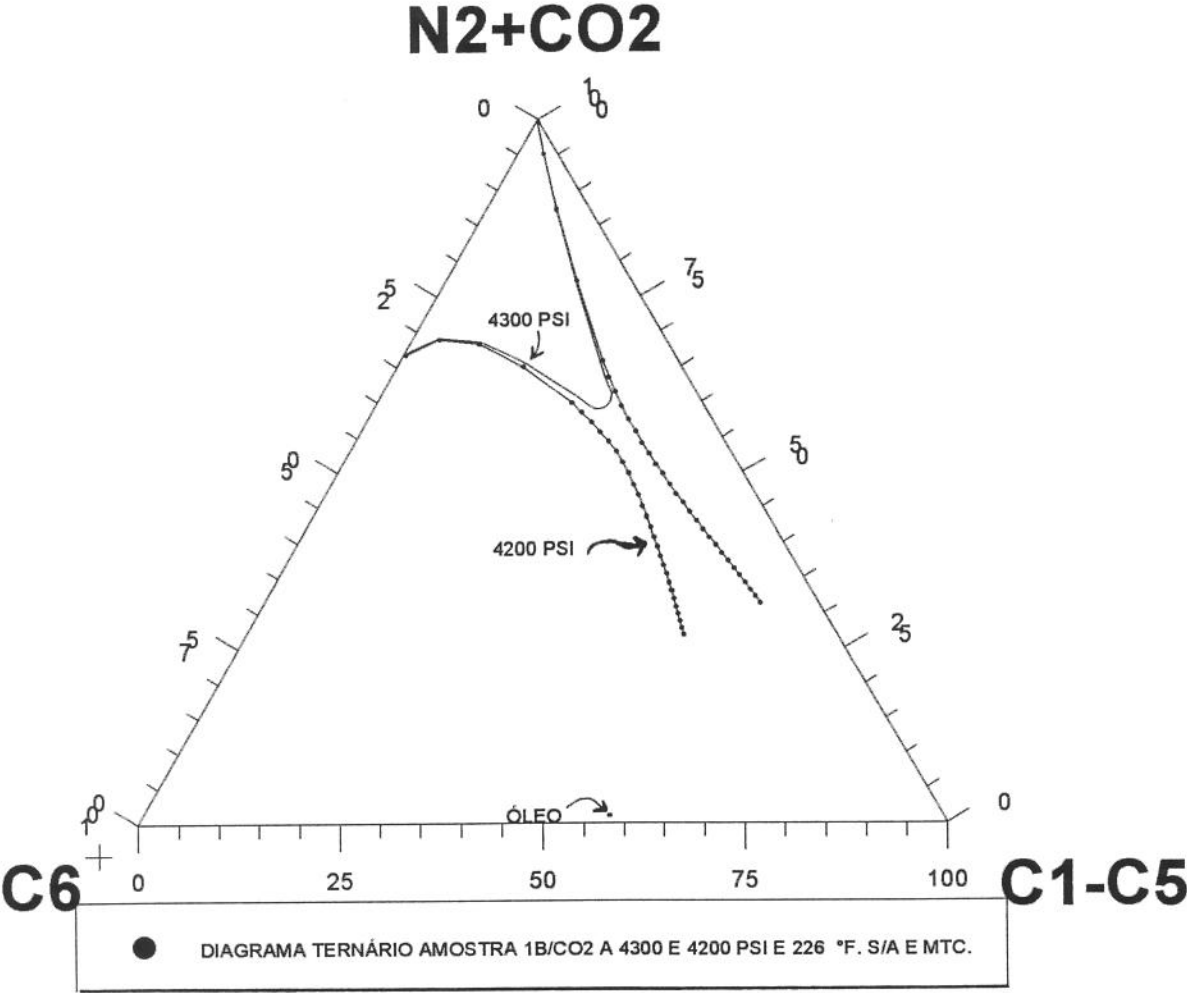


FIGURA 6.1.8 - FECHAMENTO DA CURVA BINODAL PARA O CASO SEM AJUSTE.



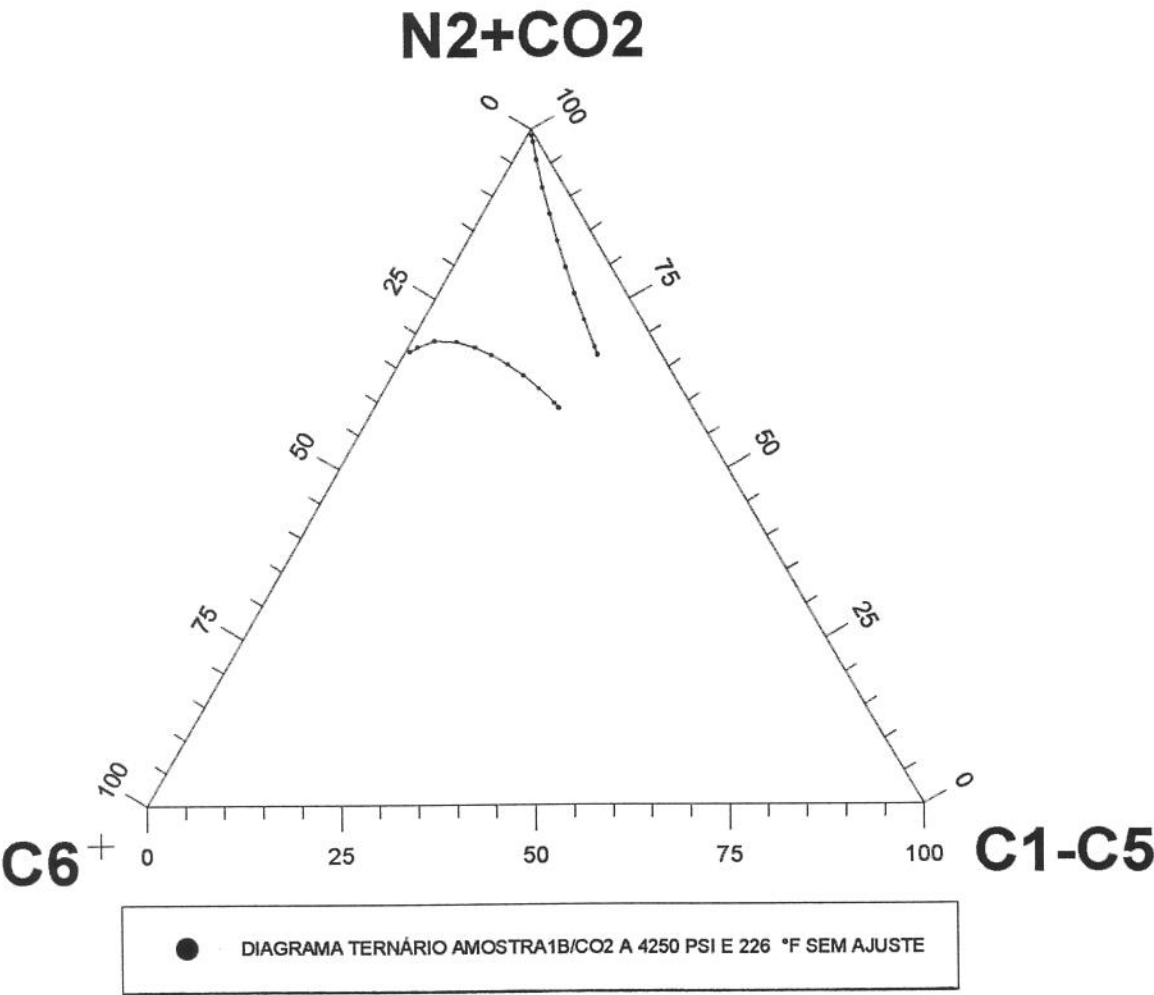


FIGURA 6.1.9 - DIAGRAMA TERNÁRIO OBTIDO POR CONTATOS MÚLTIPLOS  
A 4250 PSI PARA O CASO SEM AJUSTE.

O efeito do ajuste pode ser ainda bem observado na figura 6.1.10, onde se mostram duas curvas binodais fechadas. Uma a 3950 psi, para o caso com ajuste, e outra a 4300 psi, para o caso sem ajuste. Veja que sem ajustar inicialmente as propriedades críticas de alguns pseudocomponentes da amostra 1B estaria-se calculando uma pressão mínima de miscibilidade aproximadamente 9.0 % superior àquela obtida para o caso com ajuste.

A pressão mínima de miscibilidade determinada experimentalmente para esse sistema é 3200 psia. Desse modo, para o caso com ajuste cometeu-se um erro de 23.4 % (o que está dentro dos erros obtidos por Enick<sup>(13)</sup> em previsões de pressões mínimas de miscibilidade). Já para o caso onde não foi considerado o ajuste, o erro é igual a 34.4 %. Isso mostra que um ajuste baseado em dados composicionais leva a menores erros na previsão da pressão mínima de miscibilidade.

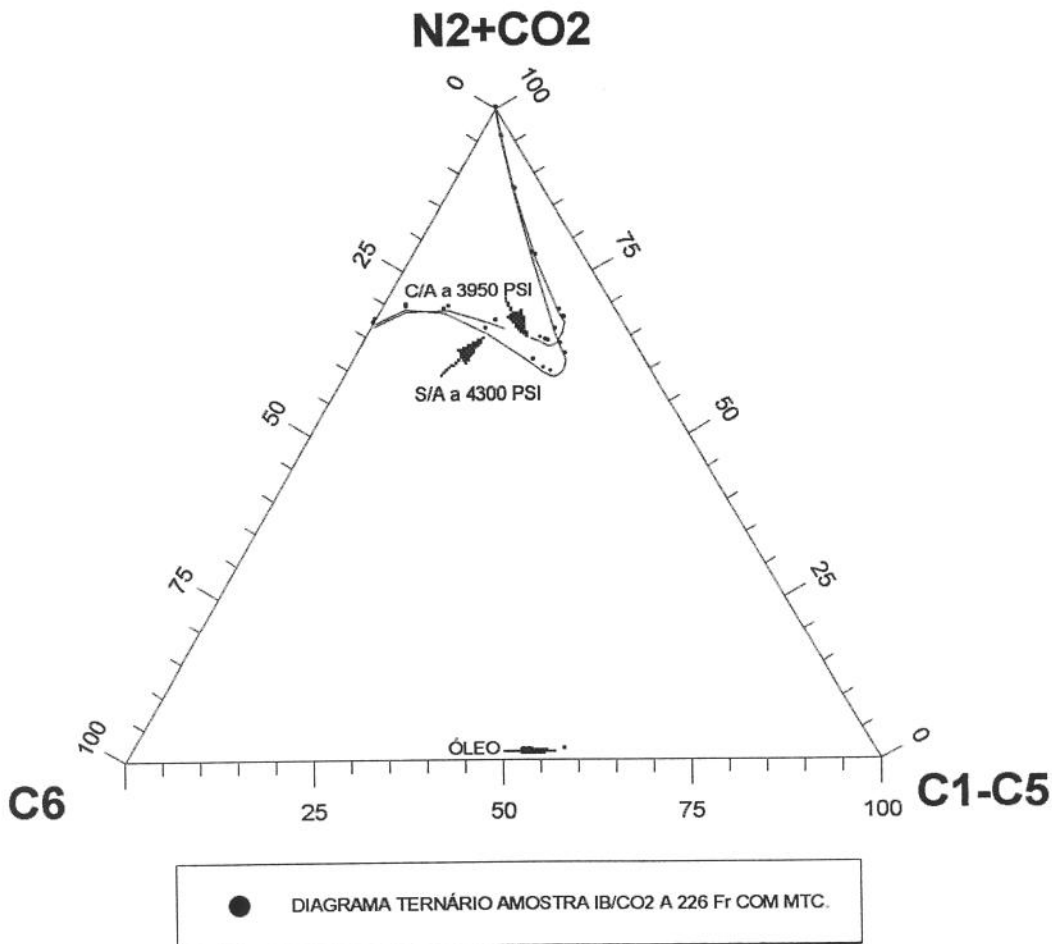


FIGURA 6.1.10 - COMPARAÇÃO ENTRE CURVAS BINODAIS PARA OS CASOS COM E SEM AJUSTE.

Gostaria-se ainda de mostrar como se desenvolve a miscibilidade do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub>, baseando-se no uso dos diagramas ternários. Como já foi dito, para estudar os múltiplos contatos entre o petróleo e o vapor, fizeram-se contatos de modo a utilizar sempre um petróleo novo e o vapor gerado no contato anterior. A teoria que está por trás do estudo de comportamento de fases através do uso de diagramas ternários, afirma que ao contactar-se um vapor com um petróleo, ou seja, ao ligar-se o ponto que representa o vapor ao ponto que representa o petróleo dentro de um diagrama, podem dar-se duas situações. Se entre os pontos contactados não há região bifásica, dá-se miscibilidade ao primeiro contato. Quando existe uma região bifásica entre os pontos que representam petróleo e vapor, estes não são miscíveis ao primeiro contato. Ao atravessar a região bifásica, a linha que liga a composição do petróleo à do vapor cruza as linhas de união das composições gás-líquido, dividindo-se nestas duas fases. Em seguida, contacta-se o vapor gerado ao petróleo original. Graficamente, isto é o mesmo que ligar o ponto que representa o vapor formado no último contato com o ponto onde se localiza o petróleo. Essa linha cruzará nova linha de união gerando novamente duas fases, uma fase vapor e uma fase líquida. A figura 6.1.11 é um esboço gráfico deste processo. É claro que existem infinitas linhas de união dentro do plano delimitado pela curva binodal, mas se optou por usar um número pequeno dessas linhas a fim de representar o fenômeno em discussão. Observe que o contato entre o vapor v6 e o petróleo atravessa só uma pequena faixa da região bifásica. Se seguimos ligando vapores ao petróleo obviamente chegaremos a um ponto da curva de vapor, onde não atravessamos a região bifásica. Isto indica que o sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> é miscível através de múltiplos contatos na pressão de 3950 psi.

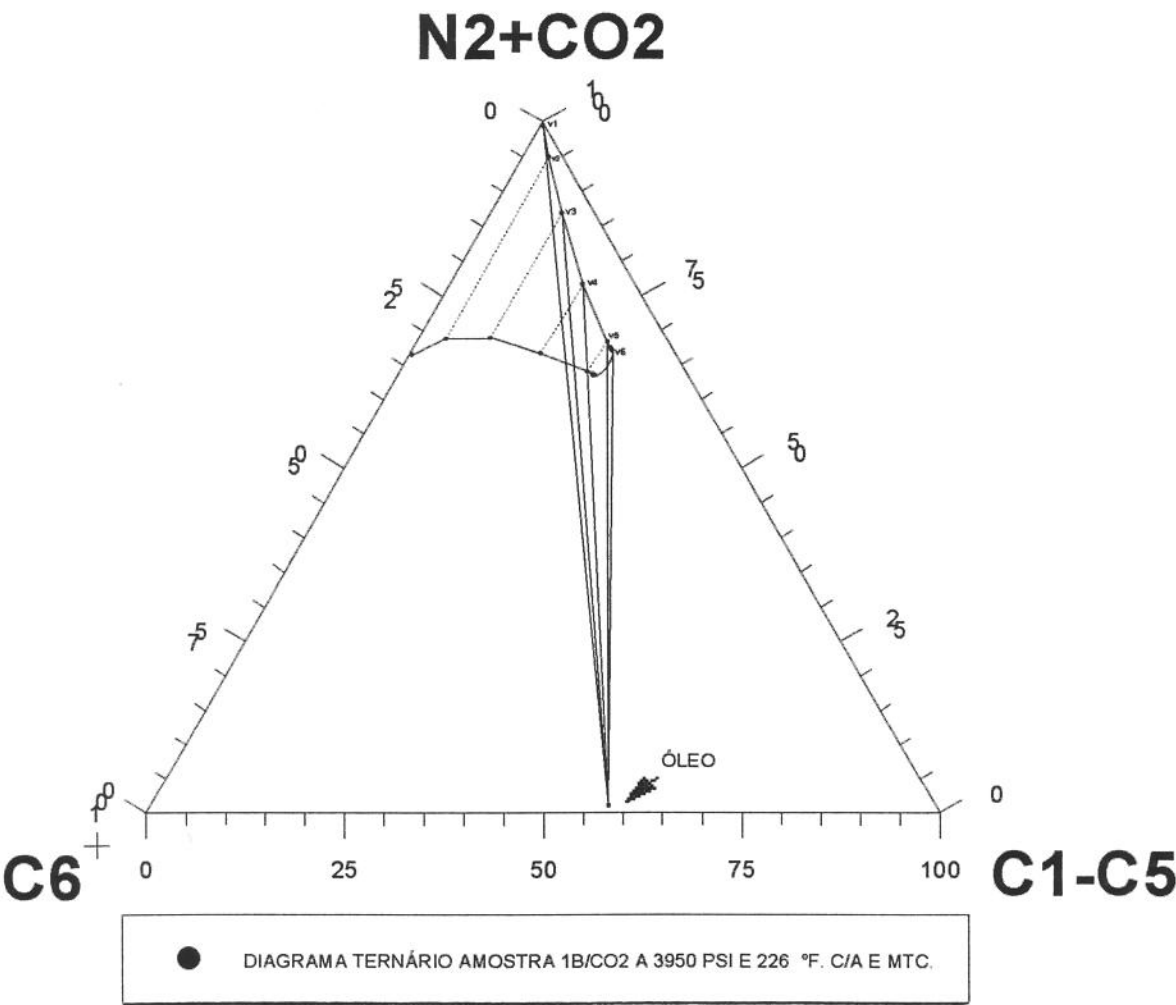


FIGURA 6.1.11 - DEMONSTRAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA MISCIBILIDADE ENTRE A AMOSTRA 1B E O CO<sub>2</sub> ATRAVÉS DE MÚLTIPLOS CONTATOS A 226 °F E 3950 PSI.

Finalmente apresenta-se o comportamento do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> na pressão de 1351 psi e temperatura de 226 °F, as quais representam as condições de reservatório na época em que a amostragem foi realizada - 1980. Isto está mostrado na figura 6.1.12. Observe que nessas condições o petróleo original já se encontra separado em duas fases, o que era esperado dado que a pressão de bolha desse petróleo equivale a 2170 psi.

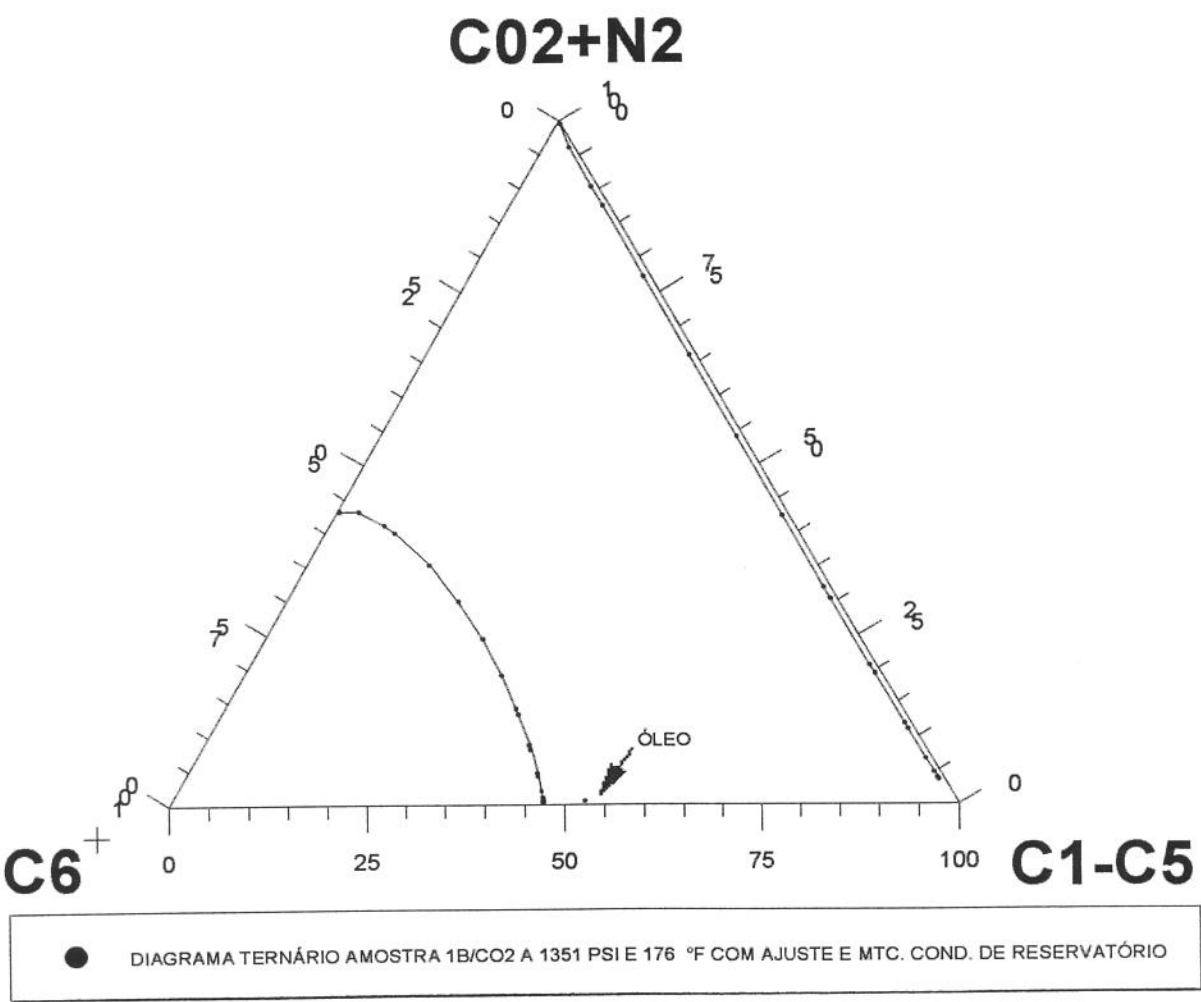


FIGURA 6.1.12- DIAGRAMA TERNÁRIO DE FASE DA AMOSTRA 1B/CO2 NAS CONDIÇÕES DE RESEVATÓRIO.

6.2- SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO DE FASES DE MISTURAS AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub> - CÁLCULO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

Para calcular a pressão mínima de miscibilidade do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub>, seguiram-se os passos adotados para o caso anterior. A figura 6.2.1 mostra o efeito de encolhimento da região bifásica com o aumento da pressão, até o fechamento da curva binodal a 4000 psi.

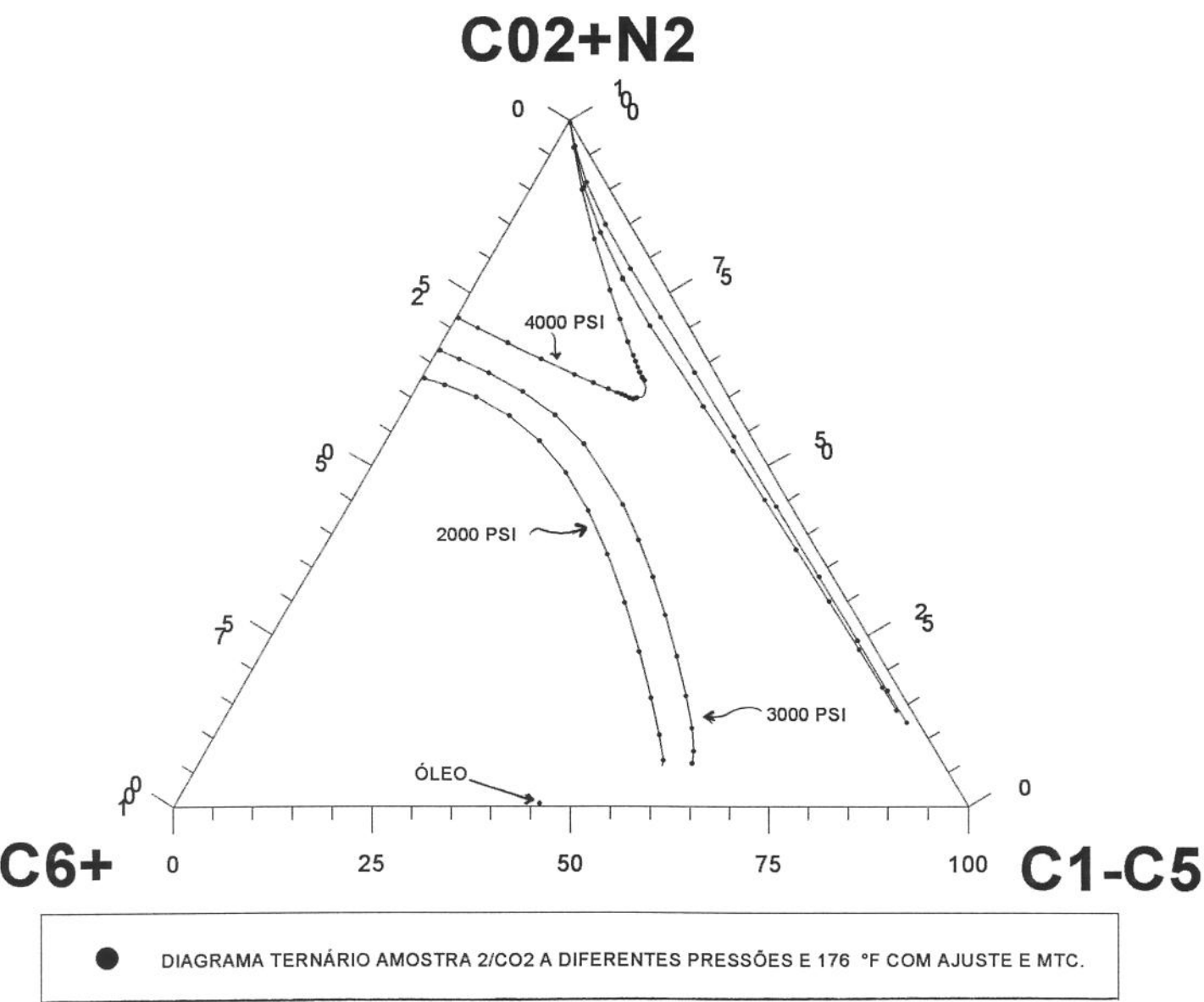


FIGURA 6.2.1 - EFEITO DA PRESSÃO SOBRE A REGIÃO BIFÁSICA DO SISTEMA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>

A pressão mínima de miscibilidade calculada foi 3900 psi. Como pode ser visto na figura 6.2.2, a 3850 psi ainda não havia fechamento da curva binodal. A figura 7.2.3 mostra o desenvolvimento da miscibilidade do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub> através de múltiplos contatos, tal como discutido para o caso anterior - figura 6.1.11.

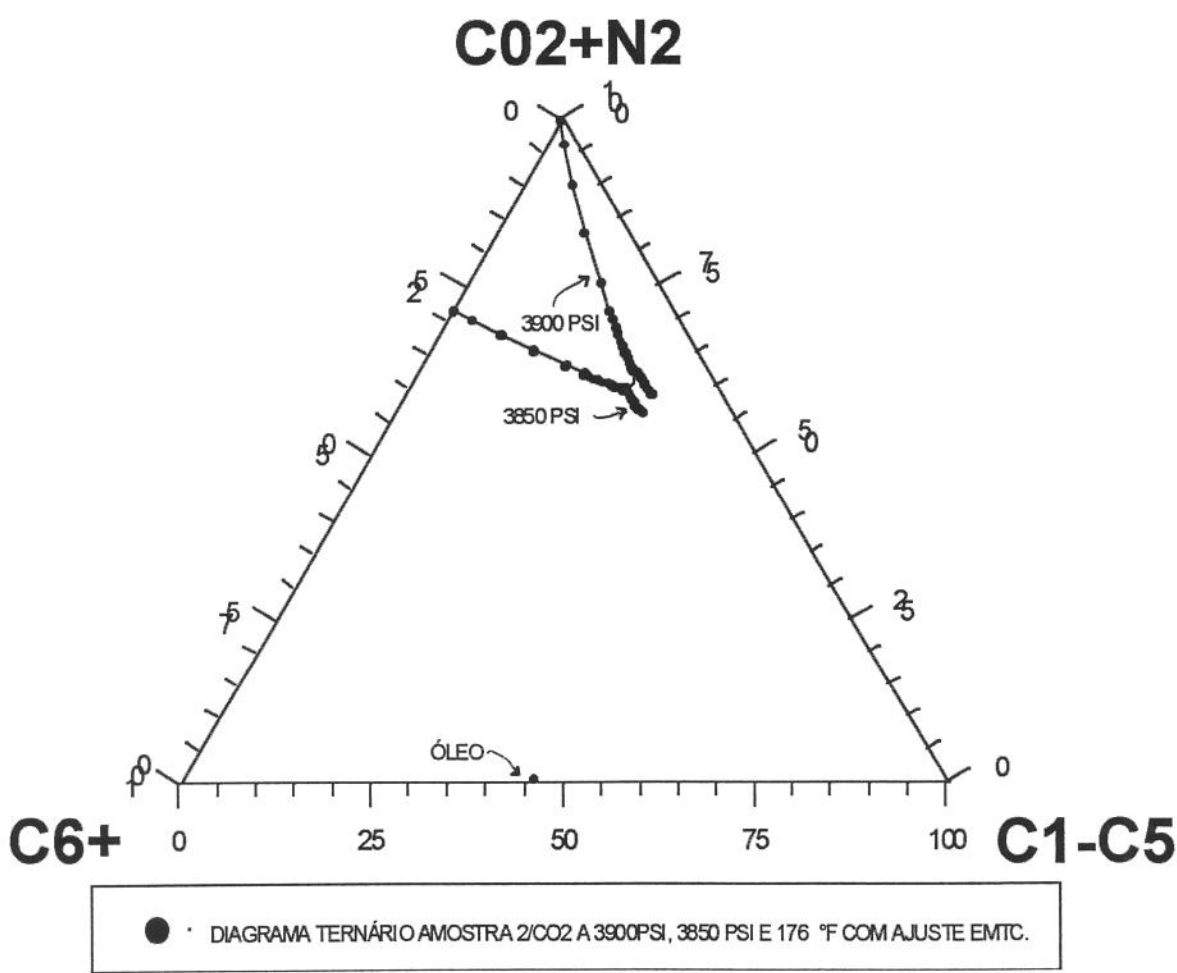


FIGURA 6.2.2 - DEMONSTRAÇÃO DO FECHAMENTO DA CURVA BINODAL A 3900 PSI.

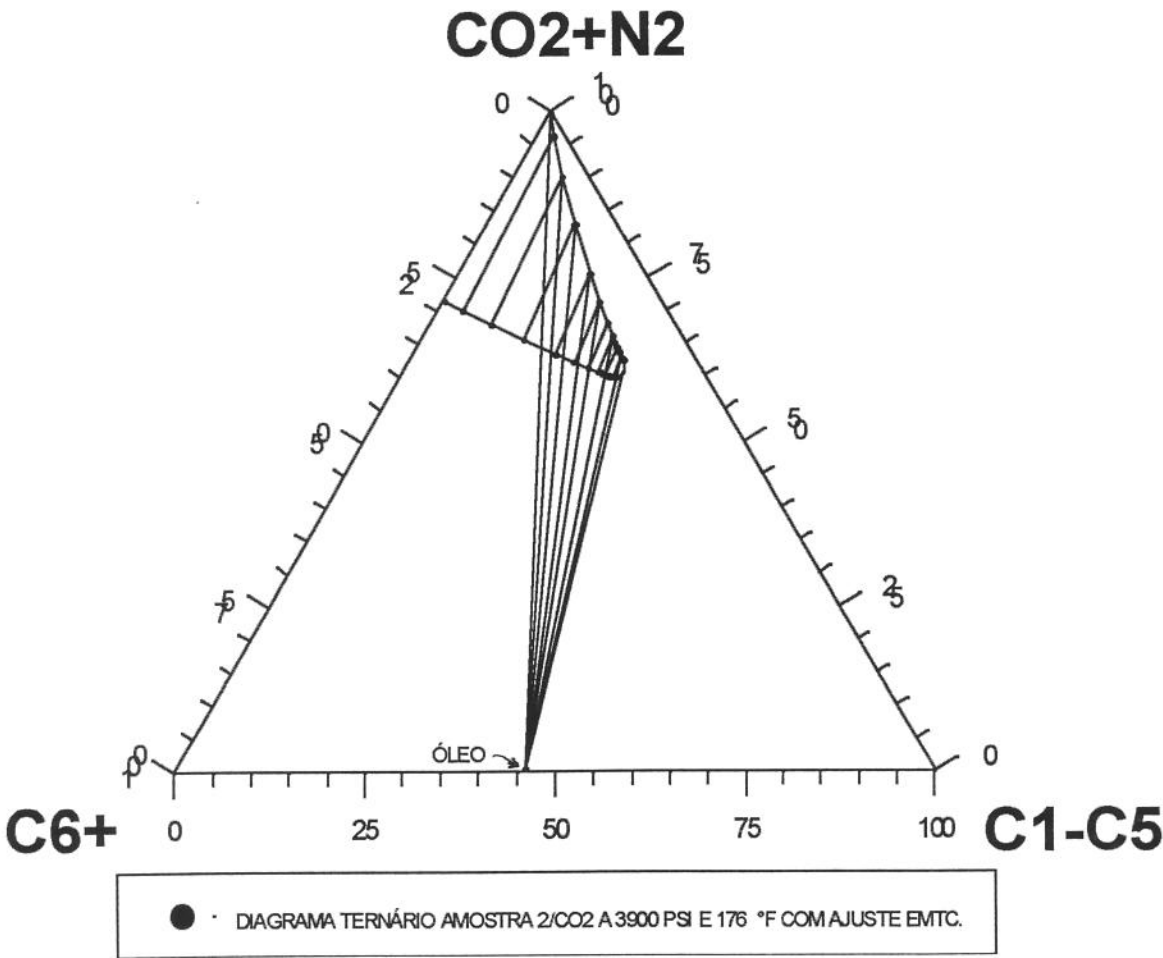


FIGURA 6.2.3 - DEMONSTRAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DE MISCIBILIDADE ATRAVÉS DE MÚLTIPLOS CONTATOS.



Por último, mostra-se o comportamento de fases do sistema amostra 2-CO<sub>2</sub> na pressão de 1650 psi e temperatura de 176 °F, que é a condição de reservatório. Como está claro na figura 6.2.4, nesta condição não há desenvolvimento de miscibilidade através de múltiplos contatos.

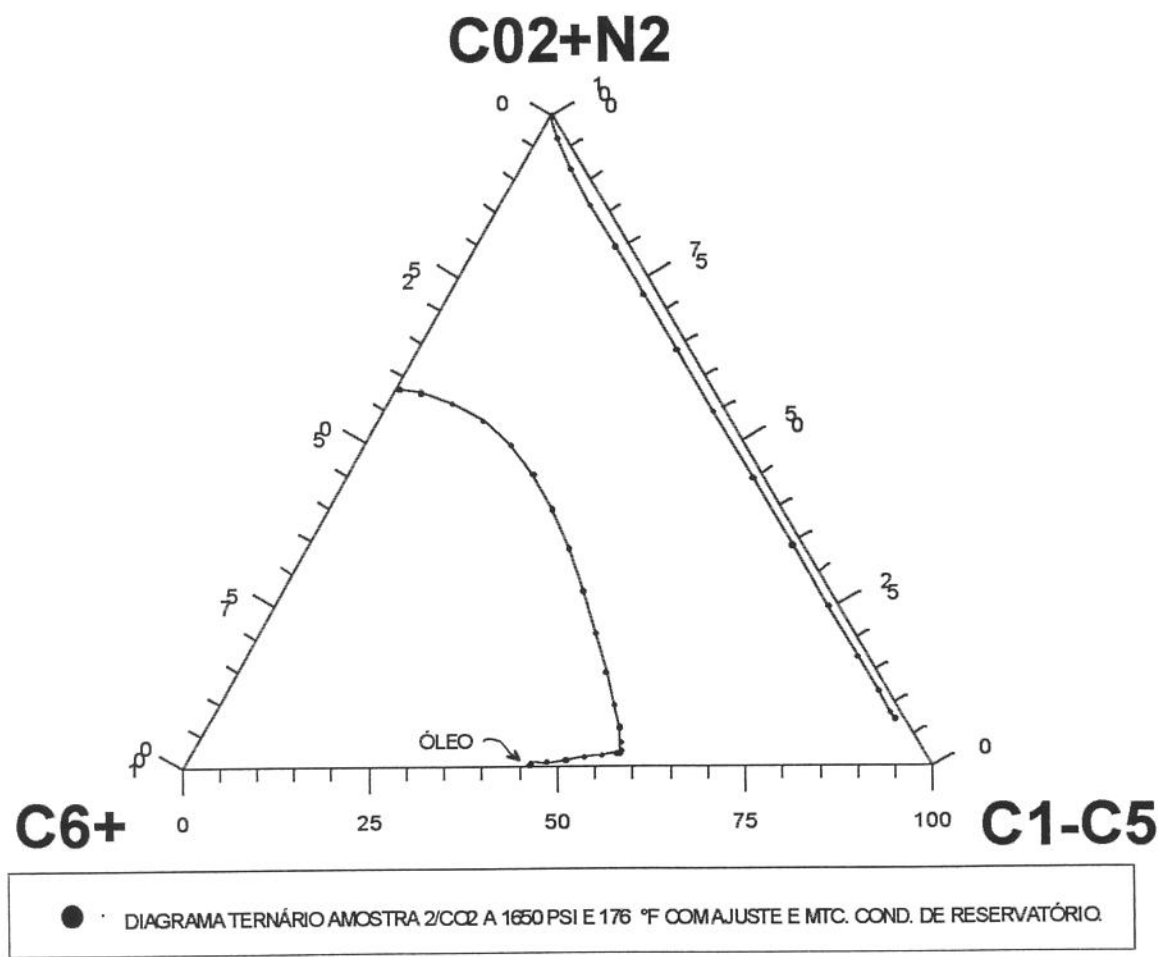


FIGURA 6.2.4 - COMPORTAMENTO DE FASES DO SISTEMA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub> NAS CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO.

### **6.3 - ESTUDO DA VARIAÇÃO DO VOLUME DE SISTEMAS PETRÓLEO-CO<sub>2</sub> CÁLCULO DE FATORES DE INCHAMENTO**

Como se viu no estudo do comportamento de fases de sistemas petróleo-CO<sub>2</sub> através do uso de diagramas ternários, as pressões de reservatório das amostras utilizadas são muito inferiores às pressões mínimas de miscibilidade calculadas. Isto implica que nas pressões de reservatório desses petróleos a miscibilidade através de múltiplos contatos não se desenvolve. Mesmo assim decidiu-se investigar o efeito da variação de um dado volume de petróleo quando este é misturado com CO<sub>2</sub>. Quando uma mistura petróleo-CO<sub>2</sub> se encontra numa condição de pressão superior a sua pressão de bolha, existe uma expansão de volume. Esta expansão é avaliada através do conhecimento do fator de inchamento da mistura o qual é calculado dividindo-se o volume da mistura petróleo-CO<sub>2</sub> pelo volume do petróleo sem CO<sub>2</sub> na mesma condição de temperatura e pressão.

#### **6.3.1 - AMOSTRA 1A**

A tabela 5.1.3 mostra os valores dos fatores de inchamento determinados experimentalmente para oito sistemas petróleo-CO<sub>2</sub>. Utilizando a equação de estado ajustada e a translação de volumes, efetuaram-se cálculos destes fatores de inchamento nas mesmas condições de pressão e temperatura indicadas na tabela 4.1.4. A tabela 6.3.1.1 apresenta os resultados destes cálculos onde são comparados com os valores experimentais e com as previsões da Petrobrás<sup>(12)</sup>. Observe que as previsões apresentadas aqui conduziram a resultados cujos erros relativos são inferiores àqueles encontrados pela Petrobrás<sup>(12)</sup>.

**TABELA 6.3.1.1- COMPARAÇÃO ENTRE FATORES DE INCHAMENTO EXPERIMENTAIS E PREVISTOS.**

| FMCO <sub>2</sub> (%) | F.I.E. | F.I.P. | ERRO(%) | F.I.C. | ERRO(%) |
|-----------------------|--------|--------|---------|--------|---------|
| 0.00                  | 1.000  | 1.000  | 0.000   | 1.000  | 0.000   |
| 7.05                  | 1.026  | 1.048  | 2.144   | 1.028  | 0.195   |
| 14.58                 | 1.058  | 1.104  | 4.348   | 1.063  | 0.473   |
| 21.47                 | 1.087  | 1.161  | 6.808   | 1.100  | 1.196   |
| 26.92                 | 1.123  | 1.211  | 7.836   | 1.135  | 1.069   |
| 31.28                 | 1.153  | 1.254  | 8.760   | 1.166  | 1.127   |
| 35.50                 | 1.183  | 1.299  | 9.806   | 1.201  | 1.522   |
| 38.50                 | 1.210  | 1.332  | 10.083  | 1.228  | 1.606   |
| E.R.M.                | -      | -      | 6.223   | -      | 0.497   |

F.I.E. : FATORES DE INCHAMENTO EXPERIMENTAIS  
F.I.P. : FATORES DE INCHAMENTO PREVISTOS PELA PETROBRÁS<sup>(12)</sup>  
F.I.C. : FATORES DE INCHAMENTO PREVISTOS NESTE TRABALHO

**6.3.2 - AMOSTRA 1B**

Como está mostrado na figura 6.1.12, na condição de reservatório (P=1351 psi e T=226 °F) a amostra 1B já se encontra dividida em duas fases, pois sua pressão de bolha é igual a 2170 psi. Desse modo, na condição de reservatório dissolve-se alguma quantidade de gás no petróleo, a qual extrai componentes do mesmo no momento em que as fases se separam, resultando numa fase líquida cujo volume é inferior ao volume da fase líquida anterior àquele contato. Isso implica que o efeito de extração nessa condição é superior ao efeito de inchamento por dissolução de CO<sub>2</sub> na fase petróleo. Foram feitos cálculos de razão entre os volumes das fases líquidas antes e após o contato com o CO<sub>2</sub> e os resultados estão dispostos em forma gráfica na figura 6.3.2.1 a seguir. Observe que o volume da fase petróleo resultante do contato diminui com o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub>.

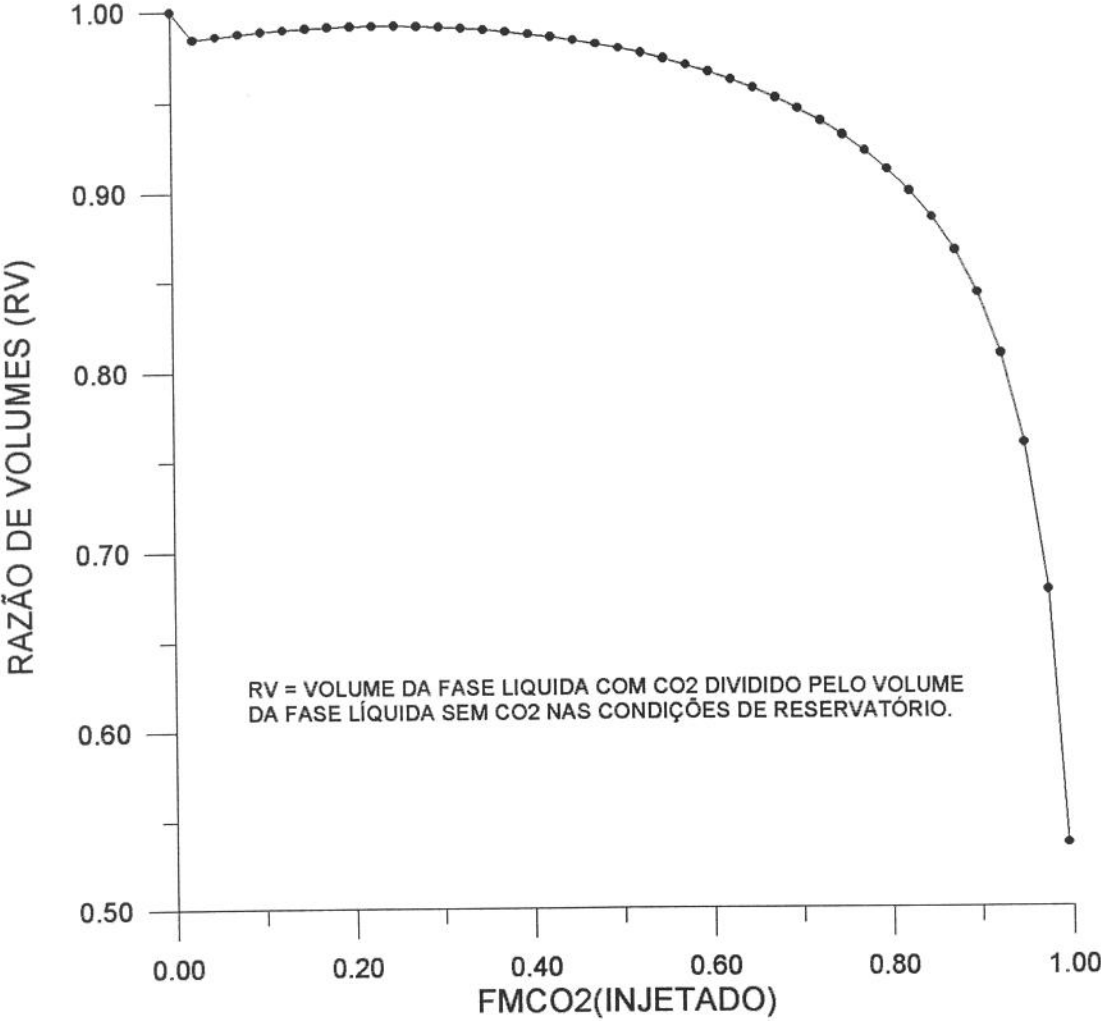


FIGURA 6.3.2.1 - VARIAÇÃO DO VOLUME NA FASE LÍQUIDA COM A FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub> A 1351 PSI E 226 °F (CONDIÇÕES DE RESERVATÓRIO). SISTEMAS AMOSTRA 1B-CO<sub>2</sub>

6.3.3 - AMOSTRA 2

Já para a amostra 2, cuja pressão de reservatório é superior à pressão de bolha do petróleo, apresentam-se resultados de cálculos de fatores inchamento na figura 6.3.3.1 para frações molares de CO<sub>2</sub> até cerca de 0.4. Desse ponto em diante, começa-se a perceber um encolhimento do volume da fase líquida, que é resultante da extração de componentes do petróleo pelo CO<sub>2</sub>. Isto significa que a fase líquida resultante do equilíbrio apresenta um volume menor pois alguns dos seus componentes foram admitidos na fase vapor.

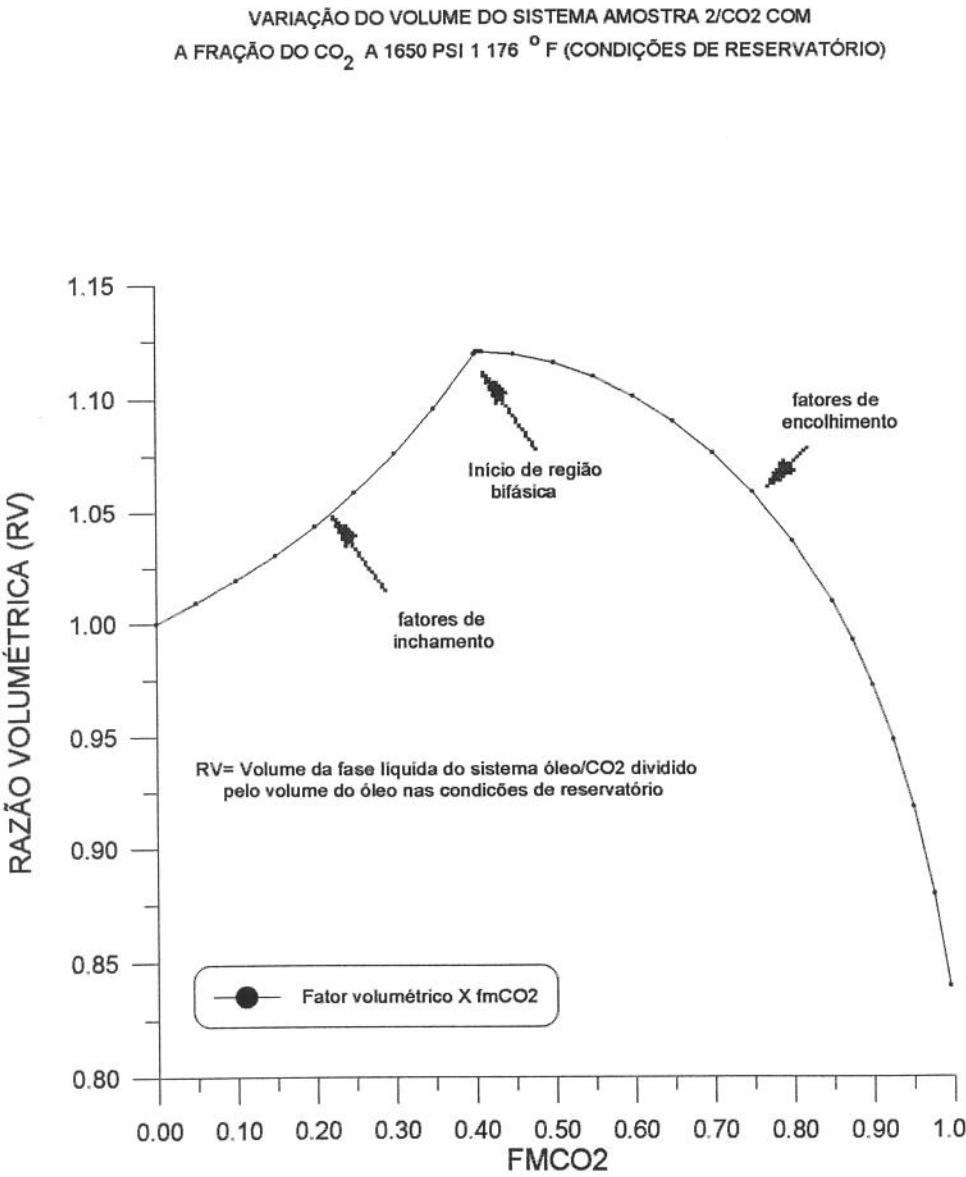


FIGURA 6.3.3.1 - COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO DE MISTURAS AMOSTRA 2-CO<sub>2</sub>

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Apresentam-se agora as principais conclusões deste trabalho, primeiramente para a etapa de caracterização amostras e ajustes da equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup>. Em seguida serão apresentadas as conclusões relativas à previsão da pressão mínima de miscibilidade utilizando os diagramas ternários para representar as composições calculadas em casos onde o CO<sub>2</sub> e os petróleos interagiram por contatos simples ou múltiplos.

Com relação à caracterização das amostras e ao ajuste da equação de estado conclui-se que:

(1) Para o óleo em questão, não se encontrou uma única correlação que forneça ao mesmo tempo boa previsão de peso molecular e ponto de bolha, pelo menos para as correlações utilizadas.

(2) O ajuste de  $T_C(P_{13})$  para diminuir o erro na previsão de pontos de bolha não necessariamente resulta numa boa previsão de densidades. Portanto, o ajuste pode estar atrelado ao objetivo de cálculo. Assim, para calcular pontos de bolha, é suficiente ajustar  $T_C(P_{13})$ , mas se o objetivo for a previsão de densidades, necessita-se ajustar os valores dos parâmetros **d** e **e**, tal como mostrado. A translação de volumes para ajuste de densidades pouco afeta a previsão de porcentagens de fases.

Para prever as pressões de bolha das oito misturas de petróleo-CO<sub>2</sub> da tabela 4.1.4, as densidades e as porcentagens de fase líquida da tabela 4.1.5 e os volumes relativos da tabela 4.1.6 com apenas um banco de dados, deve-se utilizar as propriedades críticas da tabela 5.1.7, a translação de volumes e ajuste de  $T_C(P_{13})$ .

(3) Os ajustes de propriedades críticas para melhorar a previsão das composições das fases líquida e vapor também resultam numa boa previsão de pontos de bolha, porém a recíproca não é verdadeira. O ajuste baseado em dados composicionais, acoplado à translação de volumes, funciona muito bem na previsão de volumes relativos e porcentagens volumétricas de fases.

(4) Uma caracterização mais completa conduz à obtenção de propriedades críticas e fatores acêntricos muito mais apropriados ao cálculo de propriedades do óleo tais como pressões de bolha e volumes relativos.

Com relação aos cálculos de pressões mínimas de miscibilidade e estudos volumétricos de sistemas petróleo-CO<sub>2</sub>, concluiu-se que:

(1) Para os petróleos investigados, a determinação das pressões mínimas de miscibilidade necessita que sejam simulados contatos múltiplos, pois contactando óleo e CO<sub>2</sub> apenas uma vez, não há convergência das curvas de pontos de bolha e orvalho dentro dos diagramas ternários.

(2) A área delimitada pela curva binodal, região bifásica, diminui à medida que aumenta a pressão numa dada temperatura.

(3) A proximidade dos pontos experimentais com relação à curva simulada utilizando a equação de estado ajustada e contatos simples revela a boa capacidade de previsões composicionais, após o ajuste.

(4) No cálculo da PMM utilizando a equação de estado ajustada, obteve-se um erro 9.0 % inferior ao erro envolvido no caso sem ajuste. O erro na previsão da PMM para o caso com ajuste está dentro dos valores reportados na literatura .

(5) A amostra 1B e o CO<sub>2</sub> desenvolvem miscibilidade através de múltiplos contatos na temperatura de 226 °F e pressão de 3950 psi.

(6) O sistema amostra 2-CO<sub>2</sub> é miscível através de múltiplos contatos na temperatura de 176 °F e pressão de 3900 psi.

(7) Os fatores de inchamento previstos para os sistemas amostra 1A-CO<sub>2</sub> comparam muito bem com os dados experimentais, sendo essas previsões superiores às da Petrobrás<sup>(12)</sup>. Esses fatores de inchamento foram previstos nas pressões de bolha dos sistemas amostra 1A-CO<sub>2</sub> da tabela 5.3.1.1, mas não se pode esperar esses valores na condição de reservatório, onde a pressão é inferior às pressões de bolha das misturas investigadas.

(8) Previsões do comportamento volumétrico de sistemas amostra 1B-CO<sub>2</sub> nas condições de reservatório revelam que a extração de leves diminui o volume de petróleo. A figura 6.3.2.1, que foi levantada usando composições obtidas a partir de contatos simples entre fases líquida e vapor, mostra que um dado volume de petróleo se reduz a

aproximadamente 53.0 % do valor original após contactar-se petróleo e  $\text{CO}_2$ , numa concentração de gás carbônico em torno de 99.0 moles por cento de gás carbônico.

(9) O estudo do comportamento volumétrico de sistemas amostra 2- $\text{CO}_2$  nas condições de reservatório (1650 psi 176 °F) apontou um aumento de volume para as misturas até 40.0 moles por cento de  $\text{CO}_2$ . Atingida esta concentração de  $\text{CO}_2$ , as pressões de bolha dos sistemas formados são superiores à pressão do reservatório e passou-se a observar um decréscimo do volume de petróleo devido à extração de componentes leves e intermediários do mesmo. Contactando 1.0 mol por cento de petróleo com 99.0 moles por cento de  $\text{CO}_2$ , obtém-se um volume final de petróleo equivalente a cerca de 82.5 % do valor original.

As sugestões mais evidentes que resultaram para trabalhos futuros são as seguintes:

(1) Executar o mais completo possível a etapa de caracterização, efetuando uma destilação fracionada para determinar melhor as propriedades críticas dos pseudocomponentes do petróleo.

(2) Proceder um ajuste mais elaborado, utilizando algum método de regressão não linear multivariável ao invés de tentativa e erro.

(3) Estender essa investigação para injeção de outros gases, tais como metano, propano, etc., ou combinações desses gases com o  $\text{CO}_2$  para verificar o efeito do enriquecimento anterior à injeção.

(4) Investigar o efeito da variação de temperatura sobre o comportamento de fases de misturas petróleo- $\text{CO}_2$ .

(5) Efetuar testes de laboratório para determinar valores composicionais de fases resultantes de múltiplos contatos entre o petróleo e o  $\text{CO}_2$ .

(6) Verificar o efeito da presença de água sobre o comportamento de fases de misturas petróleo- $\text{CO}_2$ .

(7) Efetuar a injeção do gás com modelos diferentes do petróleo estagnado, levando em conta a mobilidade relativa de petróleo e do gás e mantendo constante o volume do reservatório.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OIL & GAS JOURNAL, Vol 92 N<sup>o</sup> 39, 26 de setembro de 1994
- [2] SHANKLAND, V. RODNEY, Enhanced oil recovery, Chemtech, 1982
- [3] PENG, DING-YU & ROBINSON, D. B., A new two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem., Fundam., 15 (1):59-64, 1976.
- [4] LAKE, LARRY W., Enhanced Oil Recovery, Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1989.
- [5] HOLM, L. W. & JOSENDAL V. A., Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide, J.P.T., 26 (12):1427-1438, Dezembro, 1974.
- [6] HUTCHINSON JR., C. A. & BRAUN, PHILIP H., A. I. Ch. E. Jornal, 7 (1): 64-72, Março, 1961.
- [7] METCALFE, R. S. & YARBOROUGH, L., The effect of phase equilibria on the CO<sub>2</sub> displacement mechanism, Paper SPE, N- 7061P, 1979.
- [8] ORR JR., F. M.; SILVA, M. K.; LIEN, C. L. & PELLETIER, M. T., Laboratory experiments to evaluate field prospects for CO<sub>2</sub> flooding, J.P.T., 34 (4): 888-898, Abril, 1982.
- [9] GARDNER, J. W.; ORR, F. M. & PATEL, P. D., The effect of phase behavior on CO<sub>2</sub> flood displacement efficiency, J.P.T., 33 (11): 2067-2081, Novembro, 1981.
- [10] MONGER, T. G., Measurement and prediction of swelling factors and bubble points for paraffinic crude oils in the presence of CO<sub>2</sub> and contaminant gases, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (6): 1147-1153, 1987.
- [11] KLINS, M. A., Carbon dioxide flooding (Basic mechanisms and project design), International Human Resources Development Cooperation, Boston, 1984.
- [12] Relatório interno da Petrobrás (Petróleo Brasileiro S.A.).
- [13] ENICK, R. M., A thermodynamic correlation for the minimum miscibility pressure of carbon dioxide flooding of petroleum reservoirs, Dissertação de tese de doutorado, University of Pittsburgh, 1985.
- [14] STALKUP, F. I., Carbon dioxide miscible flooding: Past, presente and outlook for future, J. P. T., 1102-1112, agosto, 1978.
- [15] YELLING, W. F. & METCALFE, R. S., Determination and prediction of CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressures, J.P.T., 160-168, janeiro, 1980.

- [16] JONHSON, J. P., & POLLIN, J. S., Measurements and correlation of CO<sub>2</sub> miscibility pressures, Artigo SPE/DOE 9790, apresentado no segundo simpósio sobre EOR no SPE/DOE, Tulsa, Oklahoma, 5 a 8 de abril de 1981.
- [17] CARDOSO, M. A., Estudo do comportamento volumétrico e equilíbrio de fases de misturas de petróleo parafínicas pesadas utilizando equações de estado, Dissertação de tese de mestrado, UNICAMP, Campinas-SP, dezembro, 1992.
- [18] ENHANCED OIL RECOVERY - An analysis of the potential for enhanced oil recovery from known fields in the United States, 1976-2000, National Petroleum Council, Washington, D. C., dezembro de 1976.
- [19] ENHANCED OIL RECOVERY OF RESIDUAL AND HAVE OILS, segunda edição, Schumacher, Noyes Data Cooperation, 1980.
- [20] MUNGAN, N., Carbon dioxide flooding - Fundamentals, Jornal of Canadian Petroleum Technology, 87-92, janeiro a março de 1981.
- [21] GLASO, Generalized minimum miscibility pressure correlation, SPE 12893.
- [22] DANYUSHKIN, I. I. & NAMIOT, A. Y., Mixing conditions of oil with carbom dioxide, Neft Khozyaistvo, 59-61, março de 1978
- [23] LEE, J. I., Effectiveness of carbon dioxide displacement under miscible and immiscible conditions, Petroleum Recovery Institute Research Report RR-40, março de 1979.
- [24] HOLM, L. W. & JOSENDAL, V. A., Discussion of determination and prediction of CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressures, J.P.T., 870-871, maio de 1980.
- [25] ORR, F. & TABER, J., Displacement of oil by carbon dioxide, Enhanced oil recopvery and improved drilling technology, Quarterly Report No 37, dezembro de 1984.
- [26] SILVA, M., TABER, J. e ORR, F., Effect of oil composition on minimum miscibility pressure - part 2: correlation, Artigo SPE 14150 apresentado na sexagésima conferência e exibição anual do SPE, Las Vegas, Nevada, 22 a 25 de setembro de 1989.
- [27] ALSTON, R. B., KOKOLIS, G. P. e JAMES, C. F., CO<sub>2</sub> minimum miscibility pressure: A correlation for impure CO<sub>2</sub> steams and live oil systems, Artigo SPE 11959 apresentado na quinquagésima oitava conferência e exibição técnica anual, São Francisco, Califórnia, 5 a 8 de outubro de 1983.
- [28] SEBASTIAN, H. M., WENGER, R. S. e RENNER, T. A., Correlation of minimum miscibility pressure for impure CO<sub>2</sub> streams, Artigo SPE/DOE 12648 apresentado no

quarto simpósio sobre EOR do SPE/DOE, Tulsa, Oklahoma, 16 a 18 de abril de 1984.

- [29] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Division of refining, Characterization of hydrocarbons, Chapter 2, In: Technical data petroleum refining, second edition, 1970.
- [30] MIGUEL, J.; HERNANDEZ, J. & CASTELLS, F., A new method for petroleum fractions and crude oil characterization, SPE Reservoir Engineering, Março, 1992.
- [31] PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P. & FREDENSLUND, A., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-kwong equation of state, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23 (1): 163- 170, 1984.
- [32] TWU, C. H., An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids, Fluid phase equilibria: Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands, 16: 137-150, 1984.
- [33] RIAZI, M. R. & DAUBERT, T. E., Characterization parameters for petroleum fractions, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (4): 755-759, 1987.
- [34] WHITSON, C. H., Characterizing hydrocarbon plus fractions, SPE Jornal, agosto, 1983.
- [35] PENG, D. Y. & ROBINSON D. Y., The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs, GPA RR-28, março, 1978.
- [36] GANI, R. & FREDENSLUND, A., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons: an expert tuning system, Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 1303-1312.
- [37] GANI, R. & FREDENSLUND, A., Prediction of properties of petroleum mixtures: improvement in reliability and validity of tuned parameters, Fluid Phase Equilibria, 1985, 29, 575-582.
- [38] JHAVERI, B. S. & YOUNGREN, G.K., Three-parameter modification of the Peng-Robinson Equation of state to improve volumetric predictions, SPE 133118, 1984.
- [39] PÉNELOUX, A.; RAUZI, E. & FRIZZER, A consistente correlation for Redlich-kwong-Soave volumes, Fluid Phase Equilibria, 8: 7-23, 1982.
- [40] SOAVE, G., Equilibrium constantes from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 27: 1197-1203, 1972.

## APÊNDICE A

### DIAGRAMAS TERNÁRIOS E PSEUDO-TERNÁRIOS

Em diagramas do tipo pressão-composição, fixa-se a temperatura afim de obter informação composicional. Porém, nesses diagramas pode-se acompanhar o comportamento de fases variando a concentração de apenas um componente, ou pseudocomponente. Isso resulta numa informação pobre, em vista da quantidade de substâncias que compõem, por exemplo, uma mistura de petróleo-CO<sub>2</sub>. Os diagramas ternários, apesar de exigirem a fixação da temperatura para acompanhar o comportamento de fases variando a pressão ou a composição, são mais completos por permitirem variar a concentração de três “componentes” do fluido. Se esses “componentes” forem escolhidos de modo inteligente, eles podem representar o sistema total, resultando em maior informação de equilíbrio de fases e composicional.

### DEFINIÇÕES

Imagine uma mistura em dada pressão e temperatura formada pelos componentes hipotéticos 1, 2 e 3. Estes componentes podem ser puros, mas no sistema investigado nesse trabalho, lida-se com pseudocomponentes, onde cada um é um agrupamento de componentes puros. A composição da mistura é representada por um ponto neste diagrama. De fato todo este plano bidimensional é formado por pontos que representam as concentrações de todas as misturas possíveis.

No diagrama ternário, necessita-se definir a concentração de apenas dois dos componentes, pois a soma das frações molares dos três é igual a 1.0. Este tipo de diagrama é mais comumente representado por um triângulo equilátero no qual cada vértice equivale a 100 % de concentração de um dado componente. Caminhando sobre uma linha que parte deste vértice, a concentração daquele componente vai decrescendo até 0 %, quando se alcança o lado oposto ao ponto de partida. Ou seja, cada lado do triângulo equivale a 0 % do componente representado sobre o vértice oposto àquele lado (uma mistura binária ou pseudo-binária). A figura A.1 exemplifica esta explanação. A mistura M<sub>1</sub>, por exemplo, é um sistema ternário onde se tem 20 %, 50 % e 30 % para os componentes 1, 2 e 3, respectivamente. Já a mistura M<sub>2</sub> corresponde a um sistema binário com concentrações de

70 % e 30 % para os componentes 1 e 3, nessa ordem. O ponto  $M_3$  representa 100 % do componente 2. A representação de composições desta maneira é possível para qualquer tipo de concentração (fração molar, volumétrica ou mássica), cuja soma seja constante.

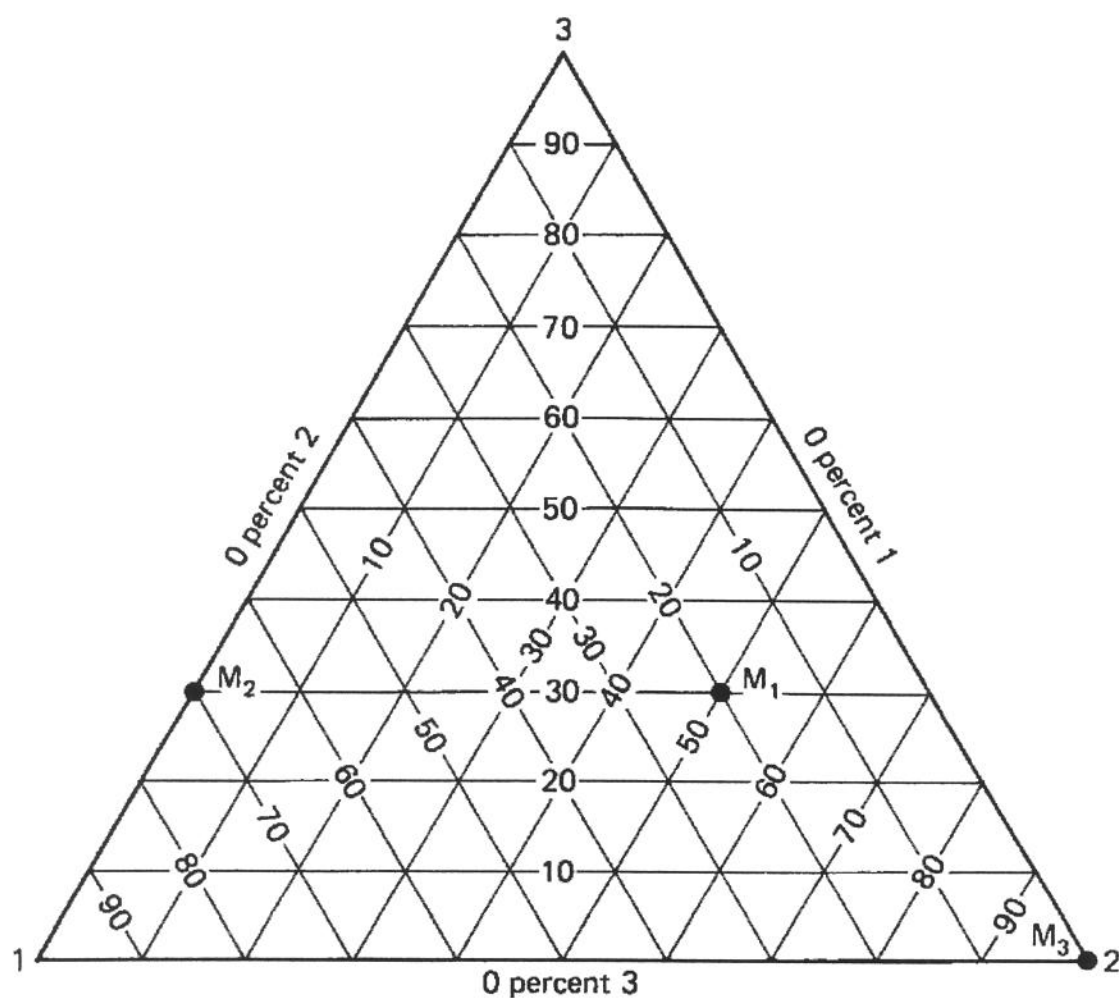


FIG. A.1 - DIAGRAMA TERNÁRIO DE COMPONENTES HIPOTÉTICOS

APÊNDICE B

DADOS EXPERIMENTAIS NÃO UTILIZADOS

B.1- AMOSTRA 1B

Como já foi dito no capítulo 4, alguns dos resultados experimentais que não foram previstos com a equação de estado ajustada estão compilados neste apêndice para consultas futuras.

Algumas propriedades físicas de interesse neste trabalho, relativas ao fluido de reservatório e às fases equilibradas a 2300 psi e a 226 °F, estão compiladas na tabela B.1.1 a seguir.

TABELA B.1.1- PROPRIEDADES FÍSICAS DA AMOSTRA 1B

| PROPRIEDADE FÍSICA     | AMOSTRA                |             |              |
|------------------------|------------------------|-------------|--------------|
|                        | FLUIDO DE RESERVATÓRIO | FASE GASOSA | FASE LÍQUIDA |
| PESO MOLECULAR         | 125.0                  | 38.40       | 101.0        |
| DENSIDADE(1) (226° F)  | 0.670 (2)              | 0.267 (3)   | 0.722 (3)    |
| DENSIDADE(1) (070° F)  | 0.720 (2)              |             |              |
| PESO MOLECULAR C7+ (4) | 326.0                  |             | 246.0        |
| GRAVIDADE ESP. C7+ (4) | 0.814                  |             |              |
| PORCENT. MOLAR C7+     | 38.23                  |             | 30.22        |

(1) DENSIDADE DETERMINADA EM G/CM<sup>3</sup>  
(2) DENSIDADE DETERMINADA A 3000 PSI  
(3) DENSIDADE DETERMINADA A 2300 PSI  
(4) GRAVIDADE ESPECÍFICA A 60 °F / 60 °F  
TENSÃO INTERFACIAL ENTRE AS FASES A 2300 PSI E 226 °F = 3.1 DYN/CM

Foi realizada uma expansão a composição constante do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> contendo 82.4 moles por cento de CO<sub>2</sub>, cujos resultados experimentais estão listados na tabela B.1.2 a seguir. Foi medida também a tensão interfacial entre as duas fases deste mesmo sistema equilibrado na temperatura de 226 °F e na pressão de 3500 psi. Os resultados obtidos estão compilados na tabela B.1.3.

**TABELA B.1.2- PROPRIEDADES PVT DA AMOSTRA IB + 82. 4 MOLES % DE CO<sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE RESERVATÓRIO IGUAL A 226 °F**

| PRESSÃO (PSI) | VR     | % LÍQUIDO |
|---------------|--------|-----------|
| 8000          | 0.9660 | 00.00     |
| 7500          | 0.9715 | 00.00     |
| 7200          | 0.9787 | 00.00     |
| 6800          | 0.9871 | 00.00     |
| 6700          | 0.9894 | 00.00     |
| 6600          | 0.9917 | 00.00     |
| 6500          | 0.9973 | 00.00     |
| 6412          | 1.0000 | 00.47     |
| 6320          | 1.0020 | 01.07     |
| 6246          | 1.0036 | 02.41     |
| 6120          | 1.0066 | 03.71     |
| 5021          | 1.0092 | 06.76     |
| 5821          | 1.0149 | 10.28     |
| 5611          | 1.0218 | 15.27     |
| 5311          | 1.0335 | 20.53     |
| 4951          | 1.0513 | 23.63     |
| 4691          | 1.0671 | 27.51     |
| 4231          | 1.1033 | 29.46     |
| 3722          | 1.1681 | 29.44     |
| 3397          | 1.2307 | 28.31     |
| 3072          | 1.3179 | 25.08     |

**TABELA B.1.3- OUTRAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA AMOSTRA IB**

| PROP. FÍSICAS                 | GÁS EQUILIBRADO | ÓLEO EQUILIBRADO |
|-------------------------------|-----------------|------------------|
| PESO MOLECULAR                | 44.66           | 95.00            |
| DENSIDADE (1) (226° F)        | 0.540 (2)       | 0.739 (2)        |
| PESO MOL. C7+                 |                 | 277.0            |
| GRAV. ESPEC. C7+              |                 | 0.823            |
| MOLES % C7+                   |                 | 22.52            |
| TENSÃO INTERFACIAL (DYNAS/CM) |                 | 0.560            |

(1) DENSIDADE EM G/ML  
(2) DENSIDADE DETERMINADA A 3500 PSIA.  
FASES EQUILIBRADAS A 3500 PSIA E 226 °F.

Viscosidades das fases líquidas foram medidas experimentalmente usando viscosímetro de tubo capilar de alta pressão para os seguintes sistemas:

- \*Petróleo recombinado + 0 % CO<sub>2</sub>
- \*Petróleo recombinado + 53.6 % CO<sub>2</sub>

Os resultados obtidos para cada sistema estão resumidos nas tabelas B.1.4 e B.1.5



**TABELA B.1.4- VISCOSIDADES DA AMOSTRA 1B A VÁRIAS PRESSÕES**

| PRESSÃO (PSIA) | VISCOSIDADE (CP) |
|----------------|------------------|
| 2840           | 0.5541           |
| 3400           | 0.5813           |
| 4025           | 0.6084           |
| 5490           | 0.6320           |
| 5010           | 0.6537           |
| 5210           | 0.6628           |

SISTEMA : AMOSTRA 1B + 0.0 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub> .

**TABELA B.1.5- VISCOSIDADES DO SISTEMA AMOSTRA 1B + 53.6 MOLES PORCENTO DE CO<sub>2</sub>**

| PRESSÃO (PSIA) | VISCOSIDADE (CP) |
|----------------|------------------|
| 5880           | 0.6193           |
| 5510           | 0.6066           |
| 5030           | 0.5831           |
| 4520           | 0.5686           |
| 4040           | 0.5487           |
| 3560           | 0.5270           |
| 3050           | 0.5052           |
| 2540           | 0.4835           |

## **B-2-AMOSTRA 2**

Para a mistura "1" da tabela 4.3.1 foram levantados dados de porcentagens molares de fases vapor com a variação da pressão, realizando-se um teste de expansão a composição constante. Estes dados estão listados na tabela B.2.1.

**TABELA B.2.1- EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE DA AMOSTRA 2 A 176°F.**

| PRESSÃO (PSI) | GÁS (% MOLAR) |
|---------------|---------------|
| 800           | 12.40         |
| 700           | 19.22         |
| 600           | 26.40         |
| 500           | 34.04         |
| 400           | 46.30         |
| 330           | 54.26         |
| 270           | 61.73         |



As misturas de "2" e "3" também foram submetidas a expansões a composições constantes, sendo reportados resultados de porcentagens gasosas, volumes relativos e fatores de compressibilidade a várias pressões. Os dados estão listados nas tabelas B.2.2 e B.2.3 para a mistura "2" e tabelas B.2.4 e B.2.5 para a mistura "3".

**TABELA B.2.2- PORCENTAGENS DA FASE GASOSA OBTIDAS NA E.C.C. DA MISTURA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>, A 176 °F. FRAÇÃO MOLAR DE CO<sub>2</sub> IGUAL A 0.2.**

| PRESSÃO (PSI) | GÁS (MOLES %) |
|---------------|---------------|
| 1270          | 9.93          |
| 1200          | 15.08         |
| 1000          | 23.67         |
| 900           | 29.40         |
| 800           | 35.67         |
| 700           | 42.45         |
| 600           | 50.46         |
| 500           | 58.32         |

**TABELA B.2.3- VOLUMES RELATIVOS E FATORES DE COMPRESSIBILIDADE. DADOS OBTIDOS NA E.C.C. DO SISTEMA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>, A 176 °F. FM(CO<sub>2</sub>) = 0.2**

| TABELA 4.2.1.PRESSÃO (PSI) | VOLUME RELATIVO | FATOR DE COMP. DO GÁS |
|----------------------------|-----------------|-----------------------|
| 4266                       | .9358           | 1.069                 |
| 4266                       | .9755           | 1.115                 |
| 4000                       | .9772           | 1.047                 |
| 3500                       | .9807           | .920                  |
| 3000                       | .9846           | .792                  |
| 2500                       | .9887           | .664                  |
| 2000                       | .9931           | .534                  |
| 1500                       | .9978           | .403                  |
| 1280                       | 1.000           | .346                  |
| 1270                       | 1.019           | .035                  |
| 1200                       | 1.038           | .051                  |
| 1000                       | 1.153           | .074                  |
| 900                        | 1.237           | .089                  |
| 800                        | 1.344           | .104                  |
| 700                        | 1.487           | .120                  |
| 600                        | 1.705           | .141                  |
| 500                        | 2.004           | .160                  |

**TABELA B.2.4- PORCENTAGENS DE FASES GASOSAS OBTIDAS NA E.C.C. DO SISTEMA AMOSTRA 2/CO<sub>2</sub>., A 176 °F. FM(CO<sub>2</sub>) = 0.4.**

| PRESSÃO (PSI) | GÁS (MOLES %) |
|---------------|---------------|
| 1800          | 12.32         |
| 1600          | 18.94         |
| 1400          | 28.45         |
| 1200          | 38.35         |
| 1000          | 47.71         |
| 800           | 58.28         |

**TABELA B.2.5- VOLUMES RELATIVOS E FATORES DE COMPRESSIBILIDADE. DADOS OBTIDOS NA E.C.C. DO SISTEMA AMOSTRA 2/ CO<sub>2</sub>.. A 176 °F. FM(CO<sub>2</sub>) = 0.4.**

| PRESSÃO (PSI) | VOLUME RELATIVO | FATOR DE COMP. DO GÁS |
|---------------|-----------------|-----------------------|
| 4266          | .8607           | 1.069                 |
| 4266          | .8972           | 1.115                 |
| 4266          | .9756           | 1.212                 |
| 4000          | .9779           | 1.139                 |
| 3000          | .9873           | .864                  |
| 2000          | .9986           | .584                  |
| 1890          | 1.000           | .553                  |
| 1800          | 1.021           | .066                  |
| 1600          | 1.086           | .101                  |
| 1400          | 1.182           | .138                  |
| 1200          | 1.332           | .180                  |
| 1000          | 1.534           | .216                  |
| 800           | 1.897           | .264                  |

## APÊNDICE C

### A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON E ALGORITMOS PARA CÁLCULOS DE PRESSÃO DE BOLHA E COMPOSIÇÕES

Apresenta-se aqui a equação de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> utilizada na solução deste problema, bem como os algoritmos dos programas para cálculo de pressão de bolha e composições.

#### A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON

A equação cúbica de estado de Peng-Robinson<sup>(3)</sup> de dois parâmetros tem a seguinte forma:

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (\text{c.1})$$

Onde:

T = Temperatura absoluta

P = Pressão

V = Volume

R = Constante universal dos gases

a, b = O parâmetro **a** está ligado às forças atrativas entre as moléculas, enquanto **b** representa o volume das mesmas .

Aplicando as condições termodinâmicas do ponto crítico na equação **c.1** resulta:

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

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (\text{c.3})$$

$$Z_c = 0.307 \text{ (fator de compressibilidade crítico)} \quad (\text{c.4})$$

Em temperaturas diferentes da temperatura crítica temos:

$$a(T) = a(T_C) \alpha(T_r, \omega) \quad (c.5)$$

$$b(T) = b(T_C) \quad (c.6)$$

Sendo,

$$\alpha^{1/2} = 1 + K(1 - T_r^{1/2}) \quad (c.7)$$

onde,

$T_C$  = Temperatura Crítica

$P_C$  = Pressão Crítica

$\omega$  = Fator Acêntrico

$\alpha$  = Função adimensional de  $T_r$  e  $\omega$ , sendo igual a 1 se  $T=T_C$

$K$  = Constante característica de cada substância

$T_r$  = Temperatura reduzida =  $T/T_C$

Na equação c.5,  $\alpha(T_r, \omega)$  é uma função adimensional da temperatura reduzida e do fator acêntrico, sendo igual a 1.0 para  $T=T_C$ . A relação entre  $\alpha$  e  $T_r$  pode ser linearizada através da equação c.7, onde  $K$  é uma constante característica de cada substância e é correlacionada com o fator acêntrico pelas seguintes equações:

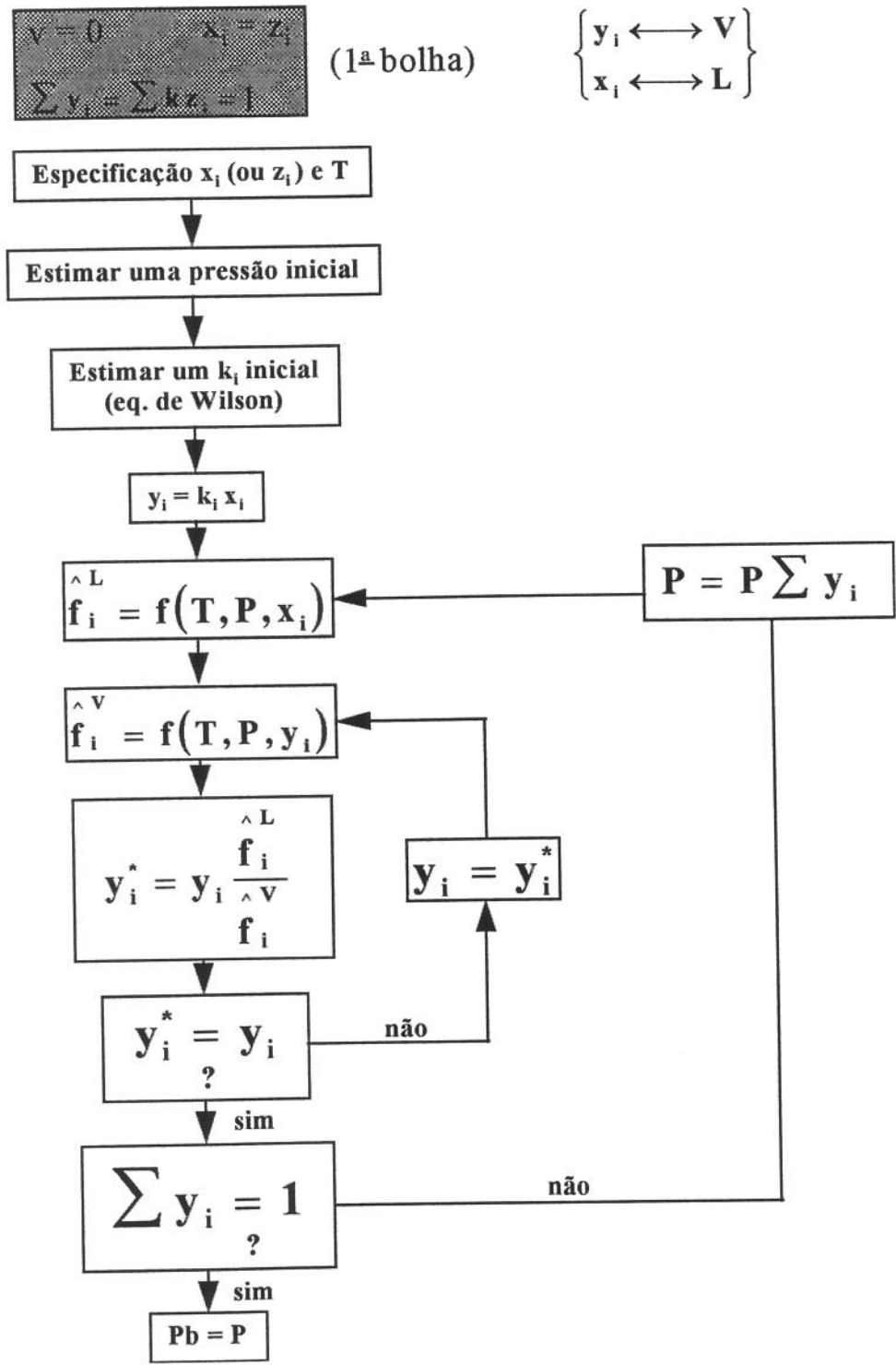
Para  $\omega$  menor que 0.49

$$K = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (c.8)$$

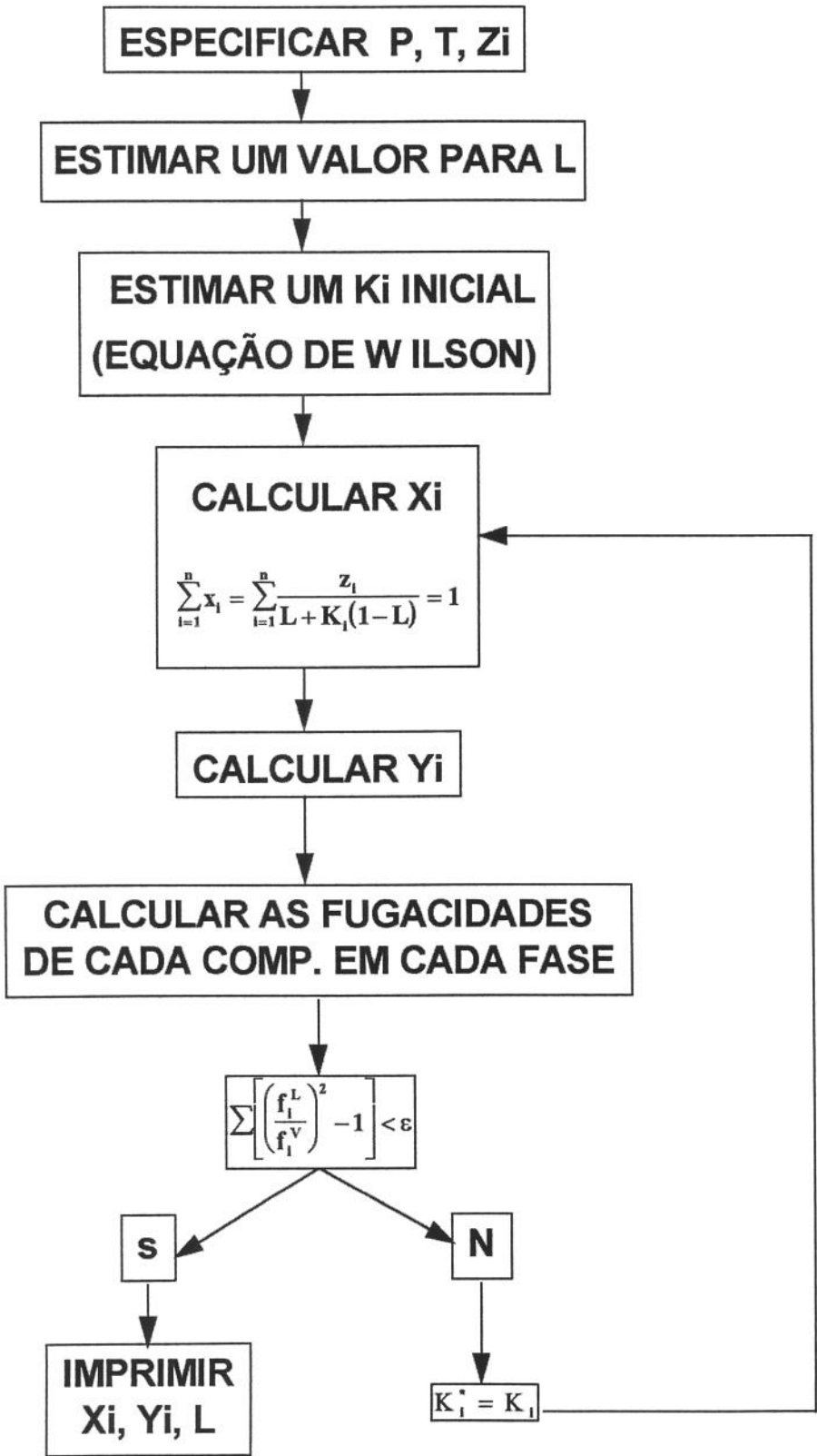
Para  $\omega$  maior que 0.49

$$K = 0.379642 + 1.48503\omega - 1.6662\omega^2 + 0.016666\omega^3 \quad (c.9)$$

ALGORITMO PARA O CÁLCULO DA PRESSÃO DE BOLHA



ALGORITMO PARA O CÁLCULO FLASH



## APÊNDICE D

### NORMALIZAÇÃO DE DADOS COMPOSICIONAIS

A metodologia adotada para converter os dados composicionais da amostra 1B em termos da composição da amostra 1A será descrita a seguir.

O primeiro cuidado tomado para tratar a amostra 1B foi o de caracterizar sua fração  $C_6^+$  em termos da fração  $C_6^+$  da amostra 1A já caracterizada. Isto foi possível porque as frações  $C_6^+$  das duas amostras são qualitativamente as mesmas. Como estas amostras apresentaram diferentes teores de frações  $C_6^+$ , foi necessário efetuar uma normalização a fim de dispor a distribuição composicional da fração  $C_6^+$  da amostra 1B em termos da distribuição composicional da amostra 1A, ou seja, em termos de  $P_1$ - $P_{13}$ . A normalização obedeceu à seguinte equação:

$$(\%P_i)_{1B} = (\%P_i)_{1A} \cdot (41.32 / 38.13), \quad i=1,13 \quad (d.1)$$

onde,

$(\%P_i)_{1B}$  = porcentagem molar do pseudocomponente  $i$  na amostra 1B

$(\%P_i)_{1A}$  = porcentagem molar do pseudocomponente  $i$  na amostra 1A

Por exemplo, para obter-se a porcentagem molar de  $P_1$  na amostra 1B temos:

$$(\%P_1)_{1B} = (\%P_1)_{1A} \times 1.0837$$

$$(\%P_1)_{1B} = 6.0 \times 1.0837$$

$$(\%P_1)_{1B} = 6.502$$

Efetuada o mesmo procedimento para todos os pseudocomponentes obtiveram-se as propriedades críticas da amostra 1B em termos de  $P_1$ - $P_{13}$ , tal como mostrado na tabela 5.2.2.

O mesmo recurso usado para obter as propriedades críticas mostradas na tabela 5.2.2 foi utilizado para converter os dados composicionais das fases líquida e gasosa da tabela 4.2.1 em termos de  $P_1$ - $P_{13}$ . Considera-se aqui, apesar das diferenças nas composições das amostras 1A e 1B, que a fração  $C_6^+$  da amostra 1A se dividiria nas mesmas proporções se

formasse parte do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub> (53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>) em análise. Desse modo, para a fase líquida da tabela 4.2.1 foi calculada a porcentagem de C<sub>6</sub><sup>+</sup> do mesmo modo acima descrito. Desta vez, os 38.13 moles por cento da fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> da amostra 1A foram “convertidos” nos 32.6 moles por cento da fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> da fase líquida da mistura amostra 1B-CO<sub>2</sub> equilibrada a 2300 psi e 227 °F (tabela 4.2.1). Para a fase gasosa, os dados experimentais da tabela 4.1.5 mostram que o hidrocarboneto mais pesado é o C<sub>13</sub> e que a porcentagem de C<sub>6</sub><sup>+</sup> é 1.66. Resta identificar qual dos pseudocomponentes de P<sub>1</sub> a P<sub>13</sub> se aproxima mais de C<sub>13</sub>, a fim de aplicar o mesmo recurso já utilizado. Para isso tomou-se como base os pesos moleculares de P<sub>1</sub>-P<sub>13</sub>. Considerando C<sub>13</sub> como um n-alcano, vemos que seu peso molecular é 184, o que é aproximadamente igual ao peso molecular de P<sub>5</sub> (P<sub>M</sub>=182). Assim sendo, apenas até P<sub>5</sub> faria parte da fase gasosa e os pseudocomponentes de P<sub>6</sub> em diante permaneceriam na fase líquida. O passo seguinte consistiu em somar as porcentagens molares de P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub> cujo valor foi 20.87 moles por cento. Considerando que P<sub>1</sub>-P<sub>5</sub> se dividiriam na mesma proporção em que o fizeram na amostra 1A quando presentes no sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub>, os 20.87 moles por cento foram normalizados para 1.66 moles por cento.



## APÊNDICE E

### EFEITO DO TIPO DE CARACTERIZAÇÃO NO CÁLCULO DO PONTO DE BOLHA

A fim de observar-se a importância de executar uma caracterização mais rigorosa de um petróleo, compararam-se as pressões de bolha das misturas amostra 1B-CO<sub>2</sub> e amostra 2B-CO<sub>2</sub>, ambas contendo 53.6 moles por cento de CO<sub>2</sub>. Lembre-se que para a amostra 1B existem dados de uma destilação TBP, enquanto que para a amostra 2B há apenas dados obtidos por cromatografia gasosa. As mostras 1B e 2B são o mesmo petróleo, mas foram diferenciadas pelo método de caracterização. Como se sabe, a amostra 1B foi caracterizada aproveitando-se a caracterização da amostra 1A, levando em consideração que as frações C<sub>6</sub><sup>+</sup> de ambas são qualitativamente as mesmas. Para manter a coerência nesse estudo comparativo, utilizaram-se na caracterização da amostra 2B as correlações que deram melhores resultados no cálculo do ponto de bolha do sistema amostra 1B-CO<sub>2</sub>, ou seja, C. H. Whitson<sup>(34)</sup> para C<sub>6</sub> a C<sub>19</sub> e Riazi-Daubert<sup>(33)</sup> para C<sub>20</sub><sup>+</sup>. Os valores das propriedades críticas calculados para a amostra 2B estão listados na tabela E.

TABELA E- PROPRIEDADES CRÍTICAS DA AMOSTRA 2B

| COMP.                        | P <sub>M</sub> | FR. MOLAR | T <sub>C</sub> | P <sub>C</sub> | w      |
|------------------------------|----------------|-----------|----------------|----------------|--------|
| N <sub>2</sub>               | 028.0000       | .0094     | 126.00         | 467.4          | 0.3900 |
| CO <sub>2</sub>              | 044.0100       | .0010     | 304.20         | 1035.2         | 0.2310 |
| C <sub>1</sub>               | 016.0430       | .3401     | 190.60         | 645.6          | 0.0072 |
| C <sub>2</sub>               | 030.0700       | .0902     | 305.40         | 685.4          | 0.0908 |
| C <sub>3</sub>               | 044.0940       | .0524     | 369.80         | 595.8          | 0.1454 |
| I-C <sub>4</sub>             | 058.1240       | .0224     | 408.20         | 511.9          | 0.1830 |
| N-C <sub>4</sub>             | 058.1240       | .0331     | 425.20         | 533.3          | 0.1990 |
| I-C <sub>5</sub>             | 072.1510       | .0162     | 433.80         | 474.9          | 0.2400 |
| N-C <sub>5</sub>             | 072.1510       | .0220     | 469.70         | 473.5          | 0.2510 |
| C <sub>6</sub>               | 084.0000       | .0309     | 512.00         | 483.0          | 0.2500 |
| C <sub>7</sub>               | 096.0000       | .0312     | 548.00         | 453.0          | 0.2800 |
| C <sub>8</sub>               | 107.0000       | .0318     | 575.00         | 419.0          | 0.3120 |
| C <sub>9</sub>               | 121.0000       | .0267     | 603.00         | 383.0          | 0.3480 |
| C <sub>10</sub>              | 134.0000       | .0233     | 626.00         | 351.0          | 0.3850 |
| C <sub>11</sub>              | 147.0000       | .0197     | 648.00         | 325.0          | 0.4190 |
| C <sub>12</sub>              | 161.0000       | .0191     | 668.00         | 301.6          | 0.4540 |
| C <sub>13</sub>              | 175.0000       | .0160     | 687.00         | 286.3          | 0.4840 |
| C <sub>14</sub>              | 190.0000       | .0166     | 706.00         | 270.0          | 0.5160 |
| C <sub>15</sub>              | 206.0000       | .0137     | 724.00         | 255.0          | 0.5500 |
| C <sub>16</sub>              | 222.0000       | .0120     | 740.00         | 241.0          | 0.5820 |
| C <sub>17</sub>              | 237.0000       | .0121     | 755.00         | 230.0          | 0.6130 |
| C <sub>18</sub>              | 251.0000       | .0098     | 767.00         | 222.0          | 0.638  |
| C <sub>19</sub>              | 263.0000       | .0090     | 778.00         | 214.0          | 0.6620 |
| C <sub>20</sub> <sup>+</sup> | 614.108        | .1413     | 931.72         | 58.2           | 1.5710 |

P.M. - PESO MOLECULAR

T.C. - TEMPERATURA CRÍTICA (K)

P.C. - PRESSÃO CRÍTICA (PSI)

W- FATOR ACÊNTRICO

Usando as propriedades críticas da tabela E, previu-se o ponto de bolha do sistema amostra 2B-CO<sub>2</sub> cujo resultado foi 2465 psi - um erro relativo igual a 34.7%. Compare esse erro com aquele envolvido na caracterização da amostra 1B - 3.84%. Como a caracterização da amostra 2B não fornece valores de PNA, não foi possível efetuar o cálculo dos coeficientes de interação binária usando os valores de Peng-Robinson<sup>(35)</sup>, tal como executado para a amostra 1B. No cálculo da pressão de bolha desse sistema, todos os componentes foram considerados como parafinas. Desse modo, utilizaram-se os seguintes valores para os coeficientes de interação binária sugeridos por Peng-Robinson<sup>(35)</sup>:

$$N_2\text{-parafina} = 0.1$$

$$CO_2\text{-parafina} = 0.1$$

$$\text{parafina-parafina} = 0.0$$

## APÊNDICE F

### CONVERSÕES PARA O SISTEMA INTERNACIONAL

#### 1- PRESSÃO

$$1 \text{ PSI} = 6.89476 \times 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ ATM} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

#### 2- VOLUME

$$1 \text{ BBL} = 1.589 \times 10^{-1} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ Pé}^3 = 2.83168 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

#### 3- TEMPERATURA

$$1^\circ \text{F} = 1.80 \times \text{K} - 459.7$$