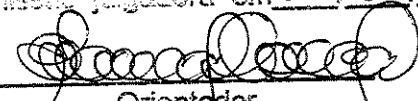


Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Pablo Julián
Rodriguez e aprovada
pela comissão julgadora em 31/07/03


Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Determinação de Propriedades Termodinâmicas de Reservatórios com Gradiente Térmico Horizontal

Autor: **Pablo Julián Rodriguez**

Orientador: **Antonio Cláudio de França Corrêa**

07/2003

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

216371,0000

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

Determinação de Propriedades Termodinâmicas de Reservatórios com Gradiente Térmico Horizontal

Autor: Pablo Julián Rodriguez

Orientador: Antônio Cláudio França Correa

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

**Campinas, 2003
SP - Brasil**

UNIDADE	<i>FC</i>
Nº CHAMADA	<i>11/UNICAMP</i>
	<i>R618d</i>
V	EX
TOMBO BC/	<i>59731</i>
PROC.	<i>10.117.04</i>
C ☐	D ☒
PREÇO	<i>11.00</i>
DATA	
Nº CPD	

Bib Id 322232

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R618d	Rodriguez, Pablo Julián Determinação de propriedades termodinâmicas de reservatórios com gradiente térmico horizontal / Pablo Julián Rodriguez.--Campinas, SP: [s.n.], 2003. Orientador: Antonio Cláudio de França Corrêa Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. 1. Reservatórios. 2. Termodinâmicas. 3. Taludes (Geografia física). I. Corrêa, Antonio Cláudio de França. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Instituto de Geociências. IV Título.
-------	---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

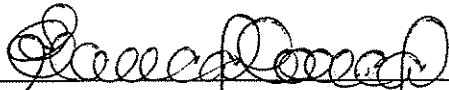
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Determinação de propriedades
termodinâmicas de reservatórios com
gradiente térmico horizontal**

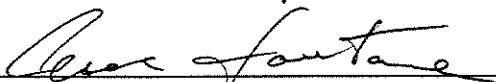
Autor: Pablo Julián Rodriguez

Orientador: Antônio Cláudio França Correa

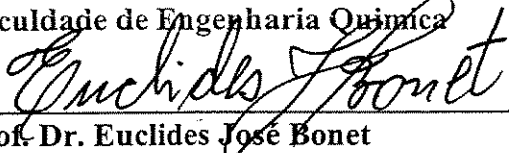
Banca Examinadora:



**Prof. Dr. Antônio Cláudio França Correa, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica**



**Prof. Dr. César Costapinto Santana
Faculdade de Engenharia Química**



**Prof. Dr. Euclides José Bonet
Faculdade de Engenharia Mecânica**

Campinas, 31 de julho de 2003

Dedicatória:

Dedico este trabalho a Julio y a Olga que, de no ser por ellos, no estaría hoy aquí.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas, às quais expresso meus agradecimentos:

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, pela paciência e principalmente por ter acreditado em mim.

A CAPES pela bolsa de estudos fornecida.

A todos os professores do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Aos companheiros de curso, com os quais aprendi e compartilhei momentos inesquecíveis, embora alguns já não estejam aqui.

Ao pessoal do suporte informático por ter dado ajuda no momento necessário.

Também a Luciane pela ajuda na redação da tese.

Resumo

RODRIGUEZ, Pablo Julián. *Determinação de propriedades termodinâmicas de reservatórios*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado).

Nosso trabalho teve como principal objetivo prever a variação de propriedades termodinâmicas, sob perspectiva fenomenológica, em reservatórios petrolíferos que se encontram perto do talude marinho,. Para tal motivo desenvolveu-se um programa computacional, o qual permite estimar a existência de fluxos difusivos de convectivos, baseado na termodinâmica de processos irreversíveis. Utilizando uma modelagem matemática, resolveu-se simultaneamente o sistema de equações obtido pelo acoplamento dos balanços de materiais das espécies presentes com as equações de fluxo. As equações do sistema foram discretizadas e resolvidas por um algoritmo numérico. A estratégia utilizada supôs a existência de um estado pseudo-transiente, que atinge o estado estacionário no equilíbrio termodinâmico. Os resultados obtidos foram mapas bi-dimensionais da densidade, viscosidade e composição do óleo, sendo comparados com simulações numéricas feitas por outros autores. Resultados deste trabalho podem ser importantes para se definir estratégias de produção em reservatórios asfálticos, assim como para determinar a inter-conexão entre reservatórios.

Palavras Chave

- Termodinâmica de reservatórios, Fluxos difusivos e convectivos, Talude marinho.

Abstract

RODRIGUEZ, Pablo Julián. *Determination of the reservoir thermodynamics properties with horizontal thermal gradient*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 80 p. Dissertação (Mestrado).

The principal objective of this work is to predict, under the phenomenological point of view, the variation of the thermodynamic properties of reservoirs located near the marine slope. So, based on the thermodynamic of irreversible processes, a software that determines the presence of diffusive and convective fluxes, was developed. With the mathematical modeling was possible to solve simultaneously the equations system resulted from the material balance of the components, such equations system are dependent of the flux equations. In order to have an independent relationship and discretize both the equation systems, was written a numerical algorithm. Such numerical algorithm supposes that a pseudo-transient exists, and reaches the steady state in the thermodynamic equilibrium. As a result of it, were generated bidimensional maps of density, viscosity and composition, which were compared with other numerical simulations found in the literature. Establishing production strategies of asphaltenic reservoirs and intercommunications among reservoirs can be done base on the results of the present work.

Key word

- Thermodynamic properties of reservoirs, Diffusive and convective fluxes, Marine slope.

Índice

Índice	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1 Aspectos gerais.....	1
1.2 Variação composicional e aspectos fundamentais	2
1.3 Definição de asfaltenos e propriedades físicas.....	2
1.4 Consequência dos asfaltenos.....	4
1.5 Presença de asfaltenos em reservatórios	4
Capítulo 2.....	6
Revisão bibliográfica.....	6
Capítulo 3.....	9

Metodologia	9
3.1 Metodologia existente	9
3.2 Metodologia proposta.....	12
3.2.1 Aspectos do modelo	13
3.2.2 Hipóteses do modelo	14
Capítulo 4.....	15
Aplicações e Objetivos	15
4.1 Análise PVT das amostras	16
4.1.1 Liberação diferencial.....	17
4.1.2 Expansão a composição constante	18
4.1.3 Depleção a volume constate.....	18
4.1.4 Teste de inchamento.....	19
4.2 Etapas da simulação termodinâmica	20
4.3 Caracterização final do reservatório.....	20
4.4 Aplicações	21
Capítulo 5.....	22
Modelagem matemática.....	22
5.1 Dimensões do reservatório.	22
5.2 Propriedades termodinâmicas das Misturas usadas	24
5.3 Determinação dos coeficientes de difusão	27

5.4 Tratamento da viscosidade.....	28
5.4.1 Correlações utilizadas para calcular a viscosidade	29
5.5 Modelagem matemática	30
5.5.1 Discretização das equações de balanço.....	32
5.5.2 Resolução da coluna de pressão usando método implícito	34
5.6 Condições de contorno.....	36
5.7 Cálculo dos fluxos difusivos e convectivos e suas derivadas	39
5.8 Cálculo da equação transiente de conservação das espécies usando método explícito	42
5.9 Convergência do sistema	44
Capítulo 6.....	45
Resultados	45
6.1 Mistura ternária	46
6.1.1 $k=0$ mD (Livre de convecção)	46
6.1.2 $k=1$ mD (Convecção+difusão).....	48
6.1.3 $k=10$ mD (Convecção+difusão).....	50
6.2 Óleo real	51
6.2.1 $k=0$ mD (Livre de convecção)	52
6.2.2 Aumentando o coeficiente de difusão térmica (D_c^T):	54
6.2.3 $k=10$ mD (convecção + difusão).....	56

6.3 Discussão de resultados	58
Capítulo 7.....	62
Conclusões e recomendações	62
7.1 Conclusões	62
7.2 Recomendações para trabalhos futuros	63
Referências Bibliográficas	65
Apêndice.....	69
I- Programas e <i>software</i> utilizados no trabalho:.....	69
II- Fluxograma do programa de simulação termodinâmica de fluxo:.....	69
Anexos	70
Anexo A: Cálculo dos coeficientes de difusão mássica, térmica e de pressão	70
A.1 Cálculo do coeficiente de Difusão Molecular.....	70
A.2 Cálculo do coeficiente de Difusão Térmica.....	71
A.3 Cálculo do coeficiente de Difusão de Pressão.....	72
Para uma mistura ternária.....	72
Anexo B: Equação de Peng-Robinson	75

Lista de Figuras

Figura 1-1: Estrutura molecular do asfalteno do campo Maya (México) , extraído de Altamirano(1986)	3
Figura 4-1: Esquema da liberação diferencial, (menu Help do software Win-Prop-CMG).....	18
Figura 4-2: Esquema Depleção a Volume Constante constante, (software Win-Prop-CMG).	19
Figura 4-3 Diagrama de fluxo de informação da exploração de um reservatório.	21
Figura 5-1: Reservatório perto do talude marinho, onde as linhas representam isothermas dentro do reservatório.	22
Figura 5-2:Coordenadas (P,T) de nosso ponto de trabalho (ponto"1")	25
Figura 5-3: Demonstração da relação linear da densidade com a temperatura e cada um dos componentes, extraído de Firoozabadi (2000)	31
Figura 5-4: Representação esquemática do câmbio de sub-índice, dum ponto genérico nas coordenadas norte, sul, este e leste.	35
Figura 5-5: Representação gráfica da transformação antes mencionada, aplicada ao reservatório.	35
Figura 5-6: Esquematização das condições de contorno nos extremos do reservatório.....	37
Figura 5-7: Representação do sistema matricial que da como resultado o vetor P que representa o campo de pressões do reservatório (Método implícito).....	39
Figura 5-8: Diagrama simplificado da nossa estratégia de cálculo.	44

Figura 6-1 No extremo superior se representa a migração dos componentes metano e etano num instante intermediário de tempo antes de atingir a convergência. As duas figuras inferiores representam o mapa de composição de metano e etano no reservatório para $k=0$ mD (difusão pura), para o caso de mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	46
Figura 6-2: Mapa de composição de metano e etano obtidos por Firoozabadi (2000) para $k=0$ mD.	47
Figura 6-3: Mapa da composição de butano, para o caso de mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	47
Figura 6-4: Nas duas figuras superiores se apresentam-se os fluxos totais num dado instantes antes de atingir a convergência e nas duas figuras inferiores representam-se os mapas das composições de metano e etano na mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	48
Figura 6-5: Resultado da simulação de Firoozabadi para $k=1$ mD, para o caso de mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	48
Figura 6-6: Mapa da composição de butano da nossa simulação na mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	49
Figura 6-7: Perfil da velocidade horizontal num corte vertical na metade do reservatório.....	49
Figura 6-8: Na parte superior esquematizam-se o campo de fluxos totais transitórios num tempo de iteração intermédio. Nas duas figuras inferiores, os mapas de fração molar de metano e etano butano, para a mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	50
Figura 6-9: Resultado do mapa bi-dimensional da fração molar, obtido por Firoozabadi para $k=10$ mD butano, para o caso de mistura ternária de $C_1-C_2-C_4$	50
Figura 6-10: Mapa bi-dimensional da composição de butano para o caso de mistura ternária.....	51
Figura 6.11: Mapa da viscosidade do reservatório devido ao perfil térmico, a variação total foi 20% do extremo mais frio ao mais quente.	51
Figura 6-12: Resultado dos mapas de composição e densidade da mistura, obtida no simulador termodinâmico para o caso de difusão pura ($k=0$).	52

Figura 6-13: Resultado obtido na simulação termodinâmicas no trabalho de Firoozabadi (2000).	52
Figura 6-14: Representação das variações composicionais.....	53
Figura 6-15: Acima,o erro absoluto; embaixo, o mapa de viscosidade no reservatório, onde a variação total da viscosidade foi de 130%.	53
Figura 6-16: Mapa de composição dos três pseudo-componentes e a densidade da mistura para a simulação feita com um coeficiente de difusão térmica maior e $k=0$ mD.	54
Figura 6-17: Resultado gerado por Firoozabadi para $k=0$ mD, quando aumenta o coeficiente de difusão respeito do caso anterior.	54
Figura 6-18: As figuras superiores representam a variação composicional vertical de metano e etano, respectivamente, na posição $y=750$ m. As figuras inferiores representam a variação composicional horizontal de metano e etano, respectivamente, na posição $z=75$ m.	55
Figura 6-19: Acima, o erro absoluto, embaixo o mapa de viscosidade do reservatório, onde a variação da viscosidade do extremo mais quente ao mais frio foi de 67%.	55
Figura 6-20: Representação do mapa de composição de cada um dos pseudo-componentes e a densidade da mistura dentro do reservatório para $k=10$ mD.....	56
Figura 6-21 De esquerda a direita esquematizamos o mapa de concentração de metano e do componente pesado, e no canto esquerdo o mapa de densidade no reservatório obtido no trabalho do Firoozabadi (2000).	56
Figura 6-22: Variação composicional nos sentidos horizontal e vertical ($k=10$ mD).	57
Figura 6-23: Acima, o erro absoluto, embaixo o mapa de viscosidade do reservatório ($k=10$ mD), a variação total da viscosidade foi de 50% do extremo mas frio ao mais quente.	57

Lista de tabelas

Tabela 5.1: Dados relevantes do reservatório.....	23
Tabela 5.2: Composição molar da mistura ternária.....	24
Tabela 5.3: Composição e massa molecular do óleo real.....	24
Tabela 5.4: Dados termodinâmicos dos componentes da mistura ternária	25
Tabela 5.5: Propriedades termodinâmicas dos pseudocomponentes da mistura real.	26
Tabela 5.6: Coeficientes de interação binária dos pseudocomponentes do óleo real.....	26
Tabela 5.7: Propriedades das misturas fornecidas pelo Win-Prop	27
Tabela 5.8: Dados saída do programa “Matriz termodinâmica” e de entrada de nosso simulador pseudo-transiente.	28
Tabela 6.1: Resultados relevantes da mistura ternária.	58

Nomenclatura

1) Letras Latinas e gregas

Termodinâmicas

P: pressão

Pa

Pc: pressão crítica

Pa

T: temperatura

K

Tb: temperatura de ebulição

K

Tc: temperatura crítica

K

Vc: volume crítico

$\frac{m^3}{kmol}$

Ac: fator acêntrico

R: constante universal dos gases

$\frac{kJoule}{K \cdot mol}$

$\bar{x}$: vetor composição

$\frac{mol}{mol}$

x : fração molar

$\frac{mol}{mol}$

χ : fração mássica	$\frac{kg}{kg}$
PM : massa molar	$\frac{kg}{kmol}$
n : número de moles	mol
μq : potencial químico	$\frac{Joule}{mol}$
G: energia livre de Gibbs	Joule
S: entropia	$\frac{Joule}{K}$
g : aceleração da gravidade	$\frac{m}{s^2}$
C_1 : metano	
C_2 : etano	
n- C_1 : butano	
C_{2-6} : componente médio	
C_{7+} : componente pesado	
v : volume molar	$\frac{m^3}{kmol}$
ρ : densidade mássica	$\frac{kg}{m^3}$
f : fugacidade	$\frac{Pa}{Pa}$

β_T : coeficiente de expansão térmica	$\frac{1}{K}$
β_{x_1} : coeficiente de expansão composicional do componente “1”	$\frac{mol}{mol}$
β_{x_2} : coeficiente de expansão composicional do componente “2”	$\frac{mol}{mol}$

Petrofísicas e geométricas

H: altura do reservatório	m
L: comprimento do reservatório	m
k : permeabilidade do reservatório	Darcy
ϕ : porosidade	$\frac{vol}{vol}$
T_z : gradiente geotérmico	$\frac{K}{m}$
T_y : gradiente térmico horizontal	$\frac{K}{m}$

Propriedades da mistura

D_{cd}^M : difusão de Fick do componente “c” no componente “d”	$\frac{m^2}{s}$
D_c^P : difusão por pressão do componente “c”	$\frac{Pa \cdot m^2}{s}$
D^T : difusão térmica do componente “c”	$\frac{K \cdot m^2}{s}$

Fluxos

v: velocidade $\frac{m}{s}$

J : fluxo difusivo molar total $\frac{mol}{m^2.s}$

Iteração

Δt : passo de tempo s

Δz : passo na coordenada vertical m

Δy : passo na coordenada horizontal m

δ : tolerância ao erro

Operadores matemáticos

$\nabla (= \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z})$: soma da derivada parcial com respeito à coordenada “y” e “z” $\frac{1}{m}$

2)Supra-índices

o: estado inicial

n: novo

v: velho

k: tempo

3) Sub-índices

1: metano

2: componente médio

3: componente pesado

n: último componente da mistura (pesado)

m: mistura

i: coordenada vertical

j: coordenada espacial horizontal

4) Abreviações

EOS: equação cúbica de estado

GCE: equilíbrio químico-gravitacional

GCV: variação composicional vertical

GOC: contato gás-óleo

HCA: hidrocarboneto aromático

HC: hidrocarboneto alifático

PC: ponto crítico

RGO: relação gás-óleo

2D: bi-dimensional

Capítulo 1

Introdução

1.1 Aspectos gerais

Esta tese foi desenvolvida com a finalidade de melhor e entender os aspectos fenomenológicos e termodinâmicos que ocorrem em reservatórios localizados próximos ao talude marinho, ou aqueles que estão em condições de pressão(P), temperatura(T) próximas do Ponto Crítico(PC).

Certos reservatórios que se encontram próximos ao talude marinho têm a particularidade de apresentar gradientes térmicos horizontais e verticais, gerando fluxos convectivo e difusivo entre seus componentes.

A segregação composicional é devido principalmente:

- Ao alto conteúdo de asfaltenos no óleo, o que provoca a migração dos asfaltenos para o fundo do reservatório, gerando um perfil de concentrações que afeta fortemente as propriedades termodinâmicas do fluido.
- Aos reservatórios que estão próximos ao Ponto Crítico, os quais apresentam uma segregação de todos seus componentes devido à abrupta variação das propriedades termodinâmica da mistura multicomponente.

A variação composicional ao longo da coluna do reservatório, observada em muitos reservatórios do mundo, afeta consideravelmente as características reservatório/fluido, tais como:

- viscosidade e densidade da mistura de hidrocarbonetos(HC).
- volume total de óleo “*in place*”.
- desenvolvimento de imiscibilidade nos poros.

1.2 Variação composicional e aspectos fundamentais

A variação composicional pode ter significativa influência em vários aspectos do desenvolvimento do reservatório como, por exemplo:

- Causar um gradiente no ponto de orvalho da coluna de óleo devido a uma grande variação vertical na composição de metano (este fenômeno foi observado em um reservatório de gás condensado do Mar do Norte atingindo o valor de 90 KPa/m)
- Erros na estimativa do volume de óleo “*in place*” ao não se considerar o gradiente composicional (foram registrados erros de até 20 % nessa predição em reservatórios de gás condensado do Mar do Norte).
- Erros no cálculo da recuperação de óleo (*oil recovery*).

1.3 Definição de asfaltenos e propriedades físicas

Nesta parte do capítulo descrevem-se, brevemente, aspectos fundamentais dos asfaltenos, cuja presença no reservatório requer um tratamento especial.

Embora a presença de asfaltenos no reservatório não seja tratada de forma direta, este estudo é um ponto de partida para prever o comportamento de óleos com alto conteúdo asfáltico, a partir da determinação da influência deste último nas propriedades fluidodinâmicas e de equilíbrio do reservatório.

De maneira genérica os asfaltenos são compostos de alto peso molecular (varia entre 1000 e 2.000.000) presentes no óleo em estado poli-disperso, peptizado por resinas, possuem carga

elétrica, não fundem por aquecimento, mas sofrem decomposição térmica por pirólise a temperaturas entre 350°C e 400°C.

Não possuem uma fórmula estrutural única (dependendo esta de gênese dos hidrocarbonetos) e são formados por hidrocarbonetos poli-nucleares condensados, contendo hidrocarbonetos alifáticos e hetero-átomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) na sua estrutura.

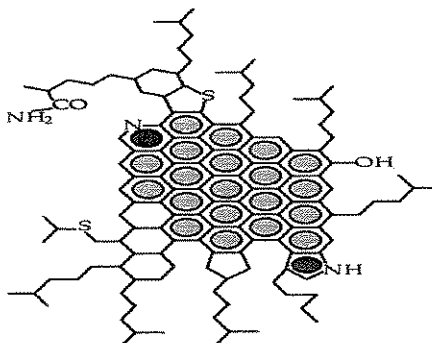


Figura 1-1: Estrutura molecular do asfaleno do campo Maya (México) , extraído de Altamirano(1986)

A palavra asfaleno foi adotada pelo francês J. B. Boussinault no ano de 1837, quando descreveu os constituintes de alguns betumes encontrados naquele tempo no leste da França.

Marcusson em 1945 classificou os asfaltenos e resinas como:

Resinas neutras: “Fração insolúvel em alcanos e ácidos e completamente miscível em petróleo, inclusive em frações leves”.

Asfaltenos: “Fração insolúvel em gasolina leve e éter de petróleo”.

Em contrapartida, tanto as resinas como os asfaltenos precipitam em excesso de éter.

Atualmente define-se asfaleno segundo o comportamento da sua solubilidade em distintos solventes:

“O asfaleno é insolúvel em n-alcanos (principalmente pentano e hexano) e solúvel em soluções de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno ou tolueno”.

Conforme a norma N-1193 da Petrobrás: são constituintes do petróleo com elevada massa molecular, isentos de parafinas, insolúveis no n-heptano e solúveis em benzeno. (IP-143/78 “British Standard” 4696).

1.4 Consequência dos asfaltenos

A precipitação de asfaltenos é um problema sério em todos os processos de manipulação do petróleo. Dentro do reservatório pode causar:

- Danos de formação: redução da permeabilidade dos poros (e até o tamponamento).
- Inversão da molhabilidade (quando a rocha é molhada pela água e ocorre precipitação de asfaltenos, estes podem difundir-se através da água e serem absorvidos pela rocha, tornando-a molhável pelo óleo), com conseqüentemente prejuízo para o fator de recuperação final.
- Entupimento na coluna ou dos equipamentos em superfície durante a produção. Na refinaria, o problema é na perda de eficiência nos catalisadores. O transporte pode ser afetado pela redução do escoamento.

1.5 Presença de asfaltenos em reservatórios

- O campo de Camorim, que está localizado na plataforma continental a 6 Km da costa, na bacia de Sergipe (produz 700 m³/dia de óleo), apresentou declino na produção devido aos elevados teores de asfaltenos (até 25% em alguns poços), que evidenciaram o dano à formação por precipitação de asfaltenos.
- No campo de Marlim (volume original de 14 bilhões barris de óleo, metade do volume “*in place*” total da bacia de Campos), localizado na bacia de Campos, também constatou-se a presença significativa de asfaltenos no óleo.

- Estudos realizados no campo de Boscan (um dos maiores reservatórios de óleo pesado do mundo) na Venezuela indicam um teor de 17% de asfaltenos, e no campo de Mata–Acema, também na Venezuela, foram detectados problemas de deposição de asfaltenos depois de fechamento temporário do poço.
- Nos campos de Tecoaminoacan e Jujo no México, a deposição de compostos orgânicos (resinas, asfaltenos e parafinas) nas paredes da tubulação levou ao completo tamponamento da mesma.
- Como a formação de depósito de asfaltenos é um sério problema na etapa de produção (a ponto de ter que se perfurar novos poços devido ao tamponamento do asfaltenos), existem inúmeros métodos práticos para se combater esse problema, tais como: métodos mecânicos, injeção de vapor, drenagem no equipamento de elevação, adição de substâncias capazes de manter os asfaltenos em solução ou, em alguns casos, dissolver as partículas precipitadas. Essa análise empírica não resolve o problema de maneira definitiva, sendo este um processo custoso e de limitada eficiência.
- Vale ressaltar que o teor de asfaltenos por si só, não é um parâmetro determinante na deposição, já que no campo de Tecoaminoacan o teor de asfaltenos é menor do que 2% e apresenta esse problema. Em contrapartida, o campo de Maya no México, cuja quantidade de asfaltenos é de 16-18%, não apresentou problemas de deposição. Tal comportamento pode ser devido à relação asfalto/resina, relativamente menor neste último (já que a resina cumpre o papel de pepetisar os asfaltenos).

Pelo que foi mencionado anteriormente, surge a necessidade de se estudar o fenômeno do ponto de vista termodinâmico, com o objetivo de se prever as condições ótimas nas quais o óleo pode ser misturado ao asfalto sem atingir a floculação.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Muskat (1930) chegou numa solução analítica da variação composicional usando uma equação de estado (EOS) simplificada e mistura ideal, concluindo que o campo gravitacional tinha um efeito desprezível sobre o gradiente composicional vertical (GCV) do reservatório.

Sage & Lacey (1938) resolveram um modelo de EOS mais realista e mostraram uma significativa GCV, concluindo que nas vizinhanças do ponto crítico (PC) a variação composicional é ainda maior.

Desde 1938 até 1980 a literatura carece de publicações específicas do cálculo do gradiente composicional com a altura do reservatório.

Schulte (1980) resolveu, pela primeira vez, a citada equação usando EOS cúbica. Este artigo clássico ilustra a significativa variação composicional como resultado da segregação composicional em reservatórios de petróleo. Schulte apresenta exemplos de hidrocarbonetos aromáticos (HCA), através dos coeficientes de interação molecular binária no GCV. Também compara resultados usando EOS de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong.

Também em 1980 foram reportados significativos GCV no campo Brendt do Mar do Norte, assim como também a pouco usual transição gás-óleo, com ausência de contato gás-óleo (GOC) em reservatórios que estão próximos da temperatura crítica e pressões maiores que a pressão crítica (exemplo de GOC sobre-saturado).

Holt, Lindberg & Ratje (1983) apresentaram uma publicação com a formulação para o cálculo do GCV incluindo a difusão térmica, porém limitando-se a misturas binárias.

Hirschberg (1988) discutiu a influência dos asfaltenos no gradiente composicional usando um modelo simplificado de dois componentes, um representando o asfaleno e o outro o óleo remanescente sem asfaltenos. As observações feitas do GCV para óleos pesados ($<35^{\circ}\text{API}$) têm uma forte influência da quantidade e natureza dos asfaltenos presentes no óleo. Ele também propôs um mecanismo sobre o desenvolvimento do “tapete asfáltico” ou *tar-mat*.

Rimens, Shulte & Jong (1988) apresentaram uma interessante avaliação do GCV do Campo Borba, em Omã, partindo do equilíbrio químico-gravitacional (GCE) para um campo mediante medidas de dados PVT, a qual deu como resultado um significativo GCV. Eles também avaliaram a possibilidade da injeção de gás região sobre-saturada onde poderia se desenvolver multi-contatos miscíveis.

Montel & Gouel (1984) sugeriram um algoritmo para resolver o problema de GCE isotérmico, por procedimento aproximado, uma vez que inclui o cálculo da pressão somente no termo hidrostático. Discutem também os efeitos da caracterização do fluido, pressão e temperatura do reservatório. Finalmente sugerem a inclusão da difusão térmica para obter resultados mais exatos.

Creek & Schrader (1985) reportaram, para o campo de East Painter, comparações entre dados medidos e calculados de GCV usando um modelo GCE isotérmico, mencionando também a dificuldade no ajuste da pressão de saturação observada.

Belery & da Silva (1990) apresentaram uma formulação descritiva da combinação dos efeitos gravitacionais e difusão térmica para um sistema binário, e estenderam o processo para um sistema multicomponentes em reservatórios do Mar do Norte. Esta descrição apresenta qualitativamente o efeito da difusão térmica.

Wheaton (1991) apresentou um modelo GCE incluindo as forças capilares. A simulação utiliza curvas de pressão capilar para determinar a pressão de saturação e a distribuição vertical de pressão no reservatório. Como resultado ressaltou que não levar em conta o GCV em reservatórios de gás condensado gera erros no cálculo do volume inicial “*in place*” de óleo.

Chaback (1992) fez um comentário da publicação de Wheaton afirmando que o efeito não-isotérmico pode ter a mesma ordem de magnitude que o efeito gravitacional, e que o sistema nunca atinge o equilíbrio (fluxo de energia zero), embora a condição de estado estacionário de fluxo de massa zero seja atingida.

Pavel (1993) fez uma extensiva discussão sobre o tratamento matemático do GCV incluindo forças gravitacionais, capilares e térmicas. Porém, a expressão somente pode ser resolvida usando EOS simplificadas e misturas binárias. Por tanto não foram calculados para misturas de multicomponentes.

Whiston & Belery (1994) descreveram detalhadamente um método para calcular a GCV causados pela gravidade e o gradiente térmico em reservatórios de “*black oil*” e reservatórios próximos ao PC, usando PR-EOS e SRK-EOS para descrever o modelo termodinâmico. Também descreveram um algoritmo para determinar a localização do GOC. Mencionaram também que infelizmente a física e a termodinâmica da difusão térmica não estão bem entendidas, porém, podem ter um forte efeito no gradiente composicional ao ponto de eliminá-lo por completo.

Raul Mengual (1992) descreve a formação do tapete asfáltico ou *tar-mat* no campo El Furrial da Venezuela, baseado no perfil composicional dos asfaltenos.

A partir da década de 90 são encontrados mais trabalhos sobre a variação composicional de reservatórios levando em conta convecção natural, como o de Bedrikovetskii et al (1993)

Outro trabalho de Jacquim (1990) versa sobre a variação composicional em reservatórios de petróleo com convecção livre devido ao gradiente horizontal de temperatura. Riley e Forozabaadi (1998) apresentaram o primeiro trabalho considera a convecção natural e a difusão em misturas binárias nas condições do reservatório.

Mais recentemente Forozabaadi e Ghorayeb (2000) apresentaram um trabalho muito completo sobre a variação composicional de misturas de multicomponentes, levando em conta a difusão e convecção natural em meios porosos, tanto para reservatórios que estão longe do ponto crítico como também para aqueles reservatórios que estão próximos do ponto crítico. Este trabalho foi tomado como base de nosso estudo sobre a modelagem do sistema.

Capítulo 3

Metodologia

A base metodológica adotada neste trabalho segue aquela desenvolvida por Firoozabadi (2000). Após a apresentação da metodologia existente, faremos um breve comentário sobre as hipóteses de nosso modelo termodinâmico.

3.1 Metodologia existente

As metodologias existentes para o fenômeno de segregação composicional estão baseadas no método de equilíbrio químico gravitacional (equação de segregação de *Gibbs*), que só leva em conta a dimensão vertical do reservatório, e analisa o fenômeno do ponto de vista puramente termodinâmico (não levando em conta a existência de transporte de matéria por migração convectiva e difusiva).

Contrapondo a este método de análise, existem uns poucos os autores que levam em conta o efeito da difusão térmica devido ao gradiente geotérmico vertical.

Tal modelo, por ser mais simples, permite uma ampla análise de parâmetros que se verão afetados por este fenômeno, donde podemos mencionar:

a) determinação da altura de GOC em reservatórios bifásicos;

b) influência do asfalteno na segregação composicional e no mecanismo de desenvolvimento do tapete asfáltico ou *tar-mat* em óleos pesados (<35°API).

c) determinação do gradiente vertical da pressão de saturação do reservatório, devido à variação composicional.

Este modelo está baseado na relação termodinâmica de equilíbrio de fases de Gibbs, cuja expressão para uma mistura multicomponente em sistemas fechados e sob a influência da gravidade é dada por:

$$dG_c = -S_c dT + V_c dP + m_c \cdot g \cdot dz \quad \text{Equação 3.1}$$

No equilíbrio, não temos variações de temperatura ou pressão, resultando:

$$\left. \begin{array}{l} (dG_c = m_c \cdot g \cdot dz)_{T,P} \\ m_c = n_c PM_c \\ G_c = n_c \mu_{q_c} \end{array} \right\} \Rightarrow (d\mu_{q_c} = PM_c \cdot g \cdot dz)_{T,P} \quad c = 1, 2, \dots, n \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

μ_{q_c} = potencial químico do componente “c”.

m_c = massa do componente “c”.

n_c = número de moles do componente “c”

PM_c = peso molecular do componente “c”.

Esta equação é denominada “**Equação da sedimentação de Gibbs**”, que conceitualmente significa que, em condições isotérmicas, o potencial químico do c-ésimo componente, μ_c , é função da posição vertical, “z”.

Agora, aplicando-se um diferencial exato do potencial químico, em função das variáveis independentes P, $\bar{x}$, tem-se:

$$\left[d\mu_{q_c}(P, \bar{x}) = \left(\frac{\partial \mu_{q_c}}{\partial P} \right)_{\bar{c}} .dP + \sum_{c=1}^n \left(\frac{\partial \mu_{q_c}}{\partial x_c} \right)_{P, \bar{x}_{c \neq d}} .dx_d \right]_T \quad \text{Equação 3.3}$$

Da Equação 3.1 para sistemas fechados a T, $\bar{x}$ constantes, obtemos:

$$\left[d\mu_c = V_c .dP \right]_{T, \bar{x}} \quad \text{Equação 3.4}$$

e combinando tal relação com a equação de Sedimentação de Gibbs, obtém-se:

$$\Rightarrow \sum_{c=1}^n \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial y_c} \right)_{P, T, y_{c \neq d}} \left(\frac{\partial y_d}{\partial z} \right) = (\rho . \bar{v}_c - PM_c) g \quad \text{Equação 3.5}$$

que expresso em forma matricial gera:

$$\Rightarrow \overbrace{\begin{bmatrix} \frac{\partial \mu_{q_1}}{\partial x_1} & \frac{\partial \mu_{q_1}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \mu_{q_1}}{\partial x_n} \\ \frac{\partial \mu_{q_2}}{\partial x_1} & \frac{\partial \mu_{q_2}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial \mu_{q_2}}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \mu_{q_{n-1}}}{\partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial \mu_{q_{n-1}}}{\partial x_n} \end{bmatrix}}^{\|A\|} \cdot \overbrace{\begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial h} \\ \frac{\partial x_2}{\partial h} \\ \dots \\ \frac{\partial x_{n-1}}{\partial h} \end{bmatrix}}^{[X]} = g \cdot \overbrace{\begin{bmatrix} \bar{\rho v}_{1-PM_1} \\ \bar{\rho v}_{2-PM_2} \\ \dots \\ \bar{\rho v}_{n-1-PM_{n-1}} \end{bmatrix}}^{[B]} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$\Rightarrow [\bar{X}] = - \frac{[\bar{B}]}{[\bar{A}]} \quad \text{Equação 3.7}$$

Antes da resolução deste sistema matricial, que fornece a variação composicional em cada ponto da vertical do reservatório, é necessária a utilização de uma EOS para a estimativa da matriz de coeficientes termodinâmicos, a mais indicada seja, tal vez, a EOS de Peng-Robinson, cuja descrição está contida no **Apêndice B**.

Esta abordagem permite compreender bem o fenômeno de segregação composicional, segundo as características do reservatório:

- em óleos leves ($<850 \text{ kg/m}^3$; $>35^\circ\text{API}$), caracterizados por ter **uma alta fração média de HC** ($\text{C}_2\text{-C}_4$), que normalmente **coloca o reservatório perto do PC**, aumentando assim os coeficientes da matriz “A” da equação de segregação e **gerando gradientes composicionais verticais (GCV) significativos** (por exemplo, no campo Viking no Mar do Norte);
- quanto **maior a fração de aromáticos maior será o GCV**, devido a que os coeficientes de interação binária (HCA-HC) de hidrocarbonetos aromáticos são maiores que os coeficientes de interação binária (HC-HC) dos hidrocarbonetos alifáticos, maior será o valor dos coeficientes da matriz “A” (por exemplo, no campo Brendt, no Mar do Norte, achou-se uma GCV 4 vezes maior do metano em um óleo com 16% de HCA do que em outro com 1%, embora as demais condições sejam similares);
- **em óleos pesados** ($880\text{-}930 \text{ kg/m}^3$; $20\text{-}30^\circ\text{API}$), **a presença de asfaltenos é o fator chave na formação do GCV**, devido ao PM dos asfaltenos ser várias ordens de magnitude maior que os de outros componentes. O vetor “B” da equação de segregação gravitacional toma valores muito grandes, gerando assim gradientes composicionais consideráveis em comparação com os demais HC (fenômeno esse observado em campos do norte da África). Raramente os reservatórios de óleo pesado encontram-se perto do PC.

3.2 Metodologia proposta

A proposta desta metodologia foi baseada em trabalhos de Firoozabadi, que, como anteriormente descrito na Seção 3.1, adiciona tanto as equações de fluxo nos balanço parciais de matéria quanto a Lei de Darcy para relacionar a pressão com a velocidade que inclusa no balanço de materiais, resultando em:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Balanço parcial de componentes : } \frac{\partial(C.x_c)}{\partial t} + \nabla.(C.x_c.v) + \nabla.J_c = 0 \\ c = 1, 2, \dots, (n-1) \\ \text{número de componentes : } n = 3 \\ \text{Lei de Darcy : } v = -\frac{k}{\phi.\mu} [\nabla.P + \rho.g] \end{array} \right. \quad \text{Equação 3.8}$$

onde C , v e J_c são a densidade molar, a velocidade, e o fluxo molar difusivo, respectivamente. O cálculo dos respectivos coeficientes de difusão é descrito no Apêndice A.

Em seguida, descreveremos de forma breve a estratégia usada neste modelo e as hipóteses consideradas.

3.2.1 Aspectos do modelo

A estratégia utilizada para a determinação dos perfis das distintas propriedades termodinâmicas com a componente vertical do reservatório é descrita a seguir.

No instante inicial consideramos que a composição é homogênea, porém o sistema não está em equilíbrio termodinâmico.

Com o decorrer do tempo, o sistema gera fluxos de difusão e convecção, visando atingir o equilíbrio termodinâmico, e gerando assim os perfis de composição e viscosidade.

Finalmente, a condição de equilíbrio é obtida quando a variação composicional temporal tende à estabilização, ou seja, é menor que uma tolerância (δ):

$$\left| (x_1(y, z))^{t+\Delta t} - (x_1(y, z))^t \right| \leq \delta; \quad \forall y \in [0, L] \wedge z \in [0, H],$$

onde H e L são a altura e o comprimento do reservatório, respectivamente, e “ t ” é o tempo

Esta condição de equilíbrio dinâmico é obtida quando a soma dos fluxos molares convectivo e difusivo é nula, ou menor que uma tolerância que permita uma pequena margem de erro para todos os blocos do reservatório:

$$\left[c \cdot \nabla \left[(x_1)_{i,j}^k \cdot (v)_{i,j}^k \right] + \nabla (J_1)_{i,j}^k \right] \leq \delta \text{ para } i = 1, 2, \dots, n ,$$

onde “k” indica o instante de tempo a partir do qual se estabelece o equilíbrio termodinâmico, e “i” e “j” representam as coordenadas horizontais e verticais do bloco respectivamente. É oportuno enfatizar que a condição de soma nula de fluxos não implica que os fluxos difusivos e convectivos sejam nulos individualmente.

3.2.2 Hipóteses do modelo

Partimos de um modelo simplificado para as propriedades físicas do fluido, bem quanto às propriedades petrofísicas do reservatório:

- viscosidade constante (variando só na mistura ternária);
- permeabilidade constante e meio poroso isotrópico;
- porosidade constante da rocha;
- o reservatório possui falhas selante na base, no fundo, e nas fronteiras laterais, sem fluxo de fluidos a través das fronteiras;
- a capacidade calorífica da rocha é muito maior que a do fluido, o que nos permite trabalhar com temperatura constante no meio poroso, sem que o fluido afete o valor de temperatura;
- aproximação da mistura por pseudocomponentes, para reduzir o número de componentes;
- não se considera a presença de água no reservatório;
- equilíbrio térmico instantâneo: O fluido do reservatório que migra de uma região para outra, toma rapidamente o valor de temperatura correspondente a aquela região do reservatório.

Capítulo 4

Aplicações e Objetivos

Neste capítulo explicaremos qual é a parte constituinte de nosso trabalho em função de um processo completo: desde a toma da amostra no reservatório até a toma de decisão da estratégia de produção do reservatório; como assim também a importância do estudo desde um ponto de vista termodinâmico.

Até finais da década do 80 não se considerava necessária a determinação de gradientes composicionais a partir da determinação dos gradientes geotérmicos e amostras de óleo tomadas no reservatório, o qual não permitiam caracterizá-lo para assentar no histórico; mais ainda, em muitos casos não foram guardadas amostras para posteriores análise.

Como foi explicado no Capítulo 1, existem inúmeros métodos para tentar viabilizar a produção em reservatórios com problemas de produção de óleos asfáltico (métodos mecânicos, injeção de vapor, purga no equipamento de elevação, adição de substâncias capazes de manter os asfaltenos em solução ou até dissolver as partículas precipitadas), justamente a idéia de este trabalho e abordar estes problemas de um ponto de vista do equilíbrio termodinâmico para prever as condições nas quais encontra-se o reservatório “limpo” (antes de começar a produzir).

Por exemplo, de esta forma poderiam se aproximar às condições nas quais o óleo pode ser misturado com o asfalto sem atingir a floculação e não atuar logo em consequência de uma situação não prevista.

Também podemos dizer que a determinação das propriedades termodinâmicas do reservatório antes do início da produção gera um antecedente que beneficia futuros planejamentos no desenvolvimento de poços e dados para a simulação de reservatórios, devido a que as amostras tomadas depois do começo da produção não são representativas de uma “zona limpa”, porque na produção freqüentemente são misturados os óleos de diferentes regiões do mesmo reservatório, também porque múltiplos reservatórios são perfurados ou por problemas de completação como sapata, tubulação e vazamentos.

A determinação do gradiente composicional, junto com algumas propriedades volumétricas do óleo (Bo, relação gás-óleo, gravidade específica, ponto de bolha) são necessárias para complementar a caracterização do reservatório, as quais explicam-se a continuação:

4.1 Análise PVT das amostras

A primeira etapa consiste em tomar amostras da rocha em diferentes pontos do reservatório, como assim também devem ser determinadas a presença de gradientes térmicos verticais e horizontais.

Em caso que o reservatório ficasse perto do talude marinho a toma de amostras é recomendável não só no sentido vertical do reservatório, senão também no sentido longitudinal.

Estas amostras passam logo, por uma serie de análise de laboratório¹ denominada “análise PVT” cujas etapas são:

1

Os dados obtidos nas provas de laboratório podem ser utilizados de duas maneiras:

-Balanço de materiais para checar a consistência das medidas de laboratório.

-Na regressão dum modelo EOS para ajustar os dados medidos.

4.1.1 Liberação diferencial

Este processo é utilizado, geralmente, para simular as condições encontradas em reservatórios de “*black oil*”.

As amostras do reservatório são levadas a uma célula e levada até o ponto de bolha, na mesma temperatura do reservatório.

A pressão é diminuída por incremento do volume da célula até um ponto, logo, todo o gás formado dentro da célula é extraído, enquanto a pressão mantém-se constante, por diminuição do volume da célula.

São mediadas a quantidade e gravidade específica do gás.

Estas etapas são repetidas até a pressão atmosférica.

Nesta operação, a temperatura do fluido diminui aproximadamente 15 °C.

O volume remanescente do líquido é medido e corresponde ao volume residual liberação diferencial.

Cada valor do volume de óleo na célula, de cada etapa, é dividido pelo volume de óleo remanescente para obter o fator de formação de volume de gás: Bo.

Da mesma forma, dividimos o volume de gás extraído em cada etapa pelo volume de gás residual, para obter assim, o fator de formação de gás: Bg.

Também é calculada a relação gás-óleo (RGO), dividindo todo o volume de gás extraído, pelo volume de gás residual.

Outras propriedades determinadas no laboratório são: a compressibilidade do gás (Z) e a densidade de gás como assim também as viscosidades do óleo e do gás.

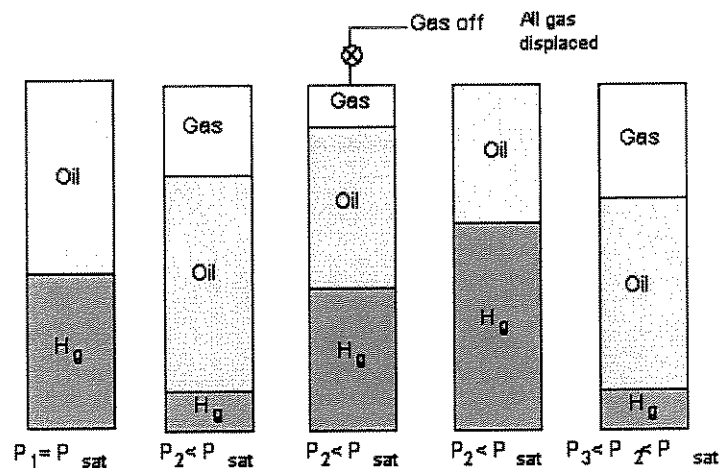


Figura 4-1: Esquema da liberação diferencial, (menu Help do software Win-Prop-CMG).

4.1.2 Expansão a composição constante

A amostra do reservatório coloca-se na célula do laboratório, ajustando a P e T nas condições do reservatório.

Neste processo, a pressão é reduzida por incremento do volume da célula, não são removidos gás nem líquido do sistema.

Em cada passo são medidos: pressão, volume de gás e volume de líquido.

4.1.3 Depleção a volume constate

Este processo é usado para simular as condições de reservatórios de gás condensado.

A amostra é levada até o ponto de bolha, na temperatura do reservatório.

A pressão é reduzida por aumento do volume da célula. Parte do gás é extraída desde a célula até o volume da célula ser igual ao volume inicialmente tomado no ponto de orvalho (só que agora terá um remanescente de óleo).

O gás separado é levado até um separador de múltiplos estádios.

O processo é repetido para a sequência de pressões menores.

Podemos usar balanço de materiais para checar os dados de laboratório, como assim também para determinar a massa total de gás e líquido e as densidades de cada fase como função da pressão.

Agora, se é possível determinar a composição de gás em cada estágio, então, também posso calcular a composição do líquido.

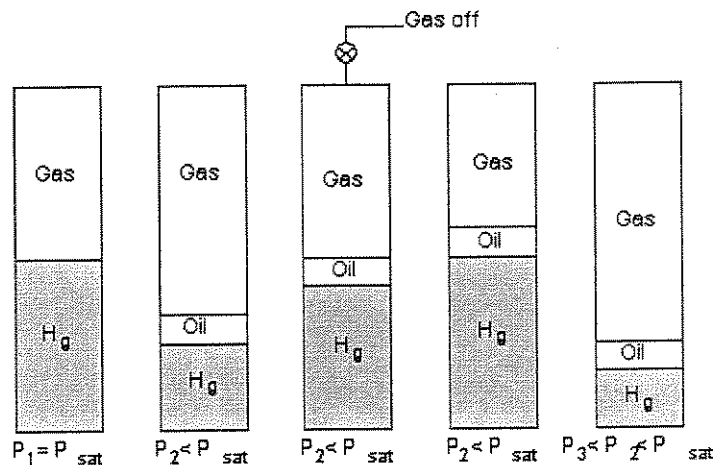


Figura 4-2: Esquema Depleção a Volume Constante constante, (software Win-Prop-CMG).

4.1.4 Teste de inchamento

Esta prova provê informação do comportamento do fluido do reservatório no processo de injeção de vapor.

O óleo do reservatório é carregado numa célula, nas P e T do reservatório.

Logo, são determinadas a pressão de bolha e o volume da célula, depois, é injetada uma pequena quantidade de gás na célula, agora pelo mesmo procedimento, são determinadas a nova pressão de saturação e o novo volume da célula.

Este processo é repetido até que a pressão de saturação do fluido esteja próxima da pressão de saturação do gás.

A expansão a composição constante pode ser usada em cada uma das etapas, para caracterizar melhor o óleo².

4.2 Etapas da simulação termodinâmica

Logo de ajustadas às equações de estado, vêm as duas etapas nas quais foi focalizado nosso trabalho:

- Aproximação do óleo do reservatório por uma “pseudo-mistura”
- Simulação termodinâmica

Estas etapas serão explicadas com detalhe nos capítulos seguintes.

Os dados de saída desta etapa são os mapas bidimensionais de densidade, composição de cada pseudo-componente e viscosidade.

4.3 Caracterização final do reservatório

Na próxima etapa calculam-se propriedades volumétricas (relação gás-óleo, fator de formação do gás, fator de formação do líquido), como assim também a pressão de bolha (em nosso caso que trabalhamos com reservatórios de óleos pesados, se fosse de gás condensado, então deveríamos calcular o ponto de orvalho) ponto a ponto no reservatório para verificar a existência de duas fases e também para calcular as propriedades em superfície, como ser volume total *in place*.

² Os resultados do *teste de enchimento* são usados também na determinação de injeção de vapor na última etapa do esquema explicado.

4.4 Aplicações

Como esta caracterização completa do reservatório é possível determinar, de uma forma mais precisa, a estratégia de produção do reservatório.

Um dos principais interesses desta metodologia está na determinação da existência de **inter-conexão de reservatórios**, que já foi usada em grandes reservatórios de águas profundas do Brasil, está baseada no equilíbrio termodinâmico de amostras de distintas partes do reservatório; esta identificação é importante para uma eficiente avaliação e gestão, no planejamento de estratégias de produção (injeção de água ou gás).

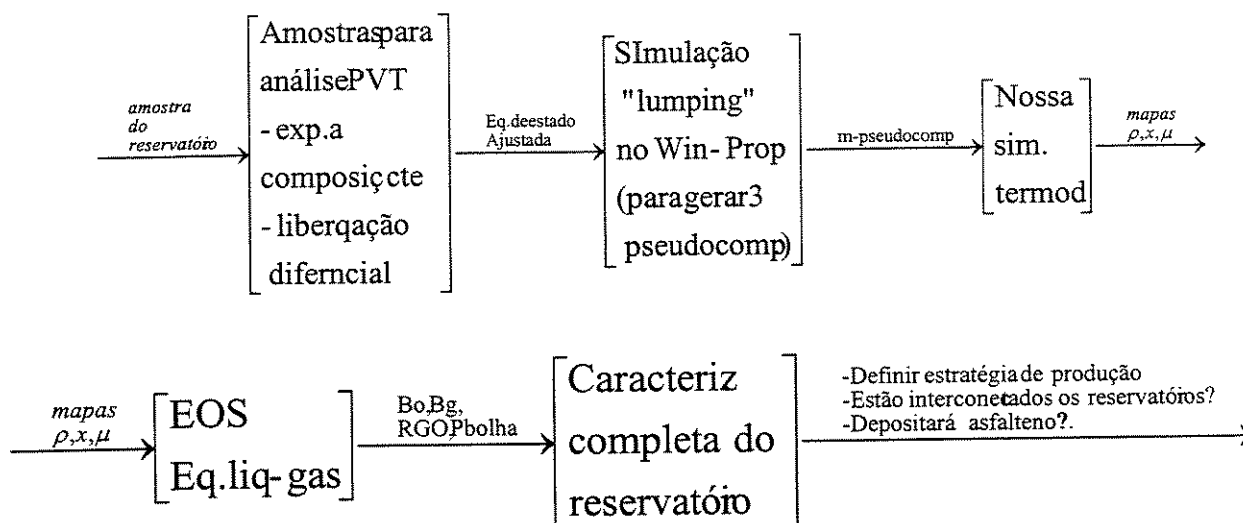


Figura 4-3 Diagrama de fluxo de informação da exploração de um reservatório.

Capítulo 5

Modelagem matemática

5.1 Dimensões do reservatório.

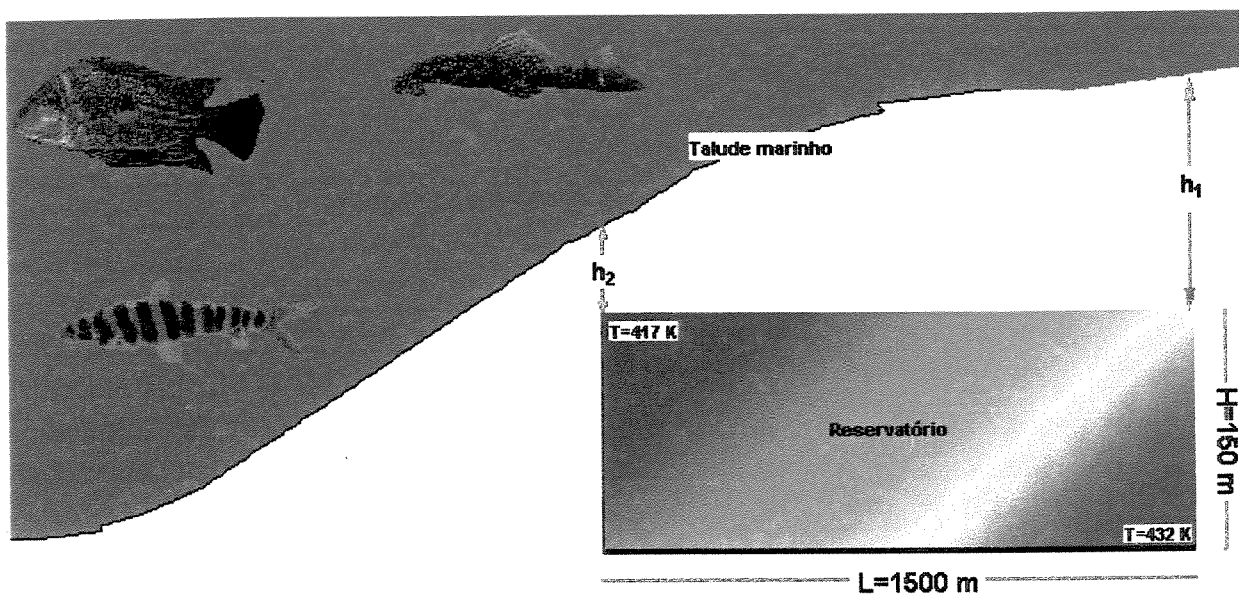


Figura 5-1: Reservatório perto do talude marinho, onde as linhas representam isotermas dentro do reservatório.

O gradiente térmico horizontal deve-se ao fato de que um dos extremos do reservatório estar mais perto do talude marinho, sendo tal extremo do reservatório o mais frio, por ter menor cobertura de rocha; lembrando que a grandes profundidades a temperatura no fundo do mar é constante e igual a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Assumindo-se que a distribuição de temperatura no reservatório seja linear tanto na direção vertical quanto na horizontal, tem-se:

$$\Rightarrow T(y, z) = T_y(y - y^0) + T_z(z - z^0) \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

$$\left. \begin{array}{l} T(1) = 277K + T_z \cdot h_1 \\ T(2) = 277K + T_z \cdot h_2 \end{array} \right\} \Rightarrow T(1) - T(2) = T_z \cdot (h_1 - h_2) \quad \text{Equação 5.2}$$

Também temos, por definição de gradiente linear, que:

$$T_y = \frac{T_1 - T_2}{L} \quad \text{Equação 5.3}$$

Combinando-se a Equação 5.2 com a Equação 5.3 temos que:

$$T_y = T_z \frac{h_1 - h_2}{L} \approx T_z \cdot \text{tg}(\theta) \Rightarrow T_y = T_z \cdot \text{tg}(\theta) \quad \text{Equação 5.4}$$

Esta última fórmula resulta em uma forma simples para se estimar o gradiente composicional horizontal, sempre que o talude não tenha uma disposição muito “vertical” e tenha uma forma relativamente plana.

Tabela 5.1: Dados relevantes do reservatório.

	Mistura ternária	Óleo real
Cumprimento [m]	1500	1500
Altura [m]	150	150
Porosidade (ε)	0,25	0,20
Permeabilidade [mD]	0-10	0-10
Gradiente térmico vertical	3,5 K/100 m	3,5
Gradiente térmico horizontal	1,8 K/1000 m	1 K/100 m

5.2 Propriedades termodinâmicas das Misturas usadas

Para avaliar o funcionamento de nosso simulador, programado na linguagem Matlab, fizemos uso de duas misturas:

Tabela 5.2: Composição molar da mistura ternária

<i>Componente</i>	<i>Composição (fração molar)</i>
<i>Metano</i>	<i>0,25</i>
<i>Etano</i>	<i>0,25</i>
<i>n-Butano</i>	<i>0,5</i>

Tabela 5.3: Composição e massa molecular do óleo real

<i>Componente</i>	<i>Fração Molar</i>	<i>Peso Molecular [g/mol]</i>
<i>Metano</i>	<i>0.221</i>	<i>16,043</i>
<i>Etano</i>	<i>0.054</i>	<i>30,070</i>
<i>C₃-C₄</i>	<i>0.051</i>	<i>49,702</i>
<i>C₅-C₆</i>	<i>0.019</i>	<i>77,242</i>
<i>C₇-C₁₀</i>	<i>0.317</i>	<i>110,89</i>
<i>C₁₁-C₁₄</i>	<i>0.127</i>	<i>167,60</i>
<i>C₁₅-C₂₀</i>	<i>0.111</i>	<i>237,67</i>
<i>C₂₁-C₂₉</i>	<i>0.069</i>	<i>334,25</i>
<i>C₃₀₊</i>	<i>0.032</i>	<i>550,00</i>

A mistura ternária foi comparada com resultados obtidos por Firoozabadi (2000).

É pertinente ressaltar a importância de se trabalhar num ponto do diagrama pressão-temperatura longe do ponto crítico e na região de líquido saturado, devido ao fato de que as correlações utilizadas para a determinação dos coeficientes de difusão ajustam-se melhor para líquidos.

Além disso, a análise do comportamento da mistura ternária quando comparado com o óleo real, fica mais clara se ambas misturas estão no mesmo estado de agregação e, por isto, trabalhamos em ambos casos com misturas em estado líquido.

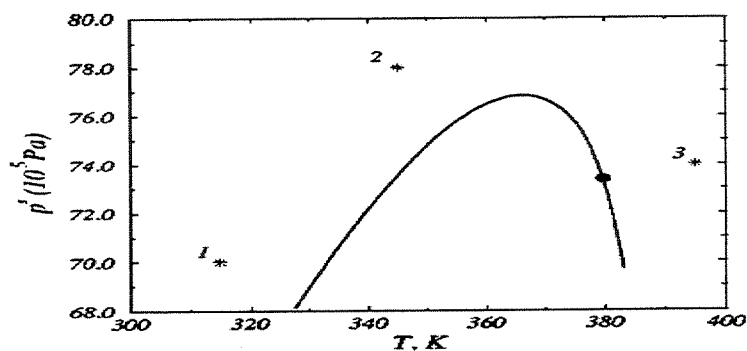


Figura 5-2: Coordenadas (P,T) de nosso ponto de trabalho (ponto "1")

Como segundo caso tomamos um óleo pesado, descrito anteriormente, para avaliar o comportamento de uma mistura de hidrocarbonetos num reservatório real.

Tabela 5.4: Dados termodinâmicos dos componentes da mistura ternária

	P_c [kPa]	T_c [K]	V_c [m ³ /mol]	M [kg/kmol]	Fator Ac.	μ [Poise]*10 ³	SG	T_b [K]
C_1	45.4	305,4	99	16,04	0,008	0,099	0,300	190,6
C_2	48.2	372,8	148	30,07	0,098	0,148	0,356	184,5
nC_4	37.5	425,2	255	58,12	0,193	0,255	0,584	272,7

Na Tabela 4.4, P_c , T_c , V_c , M , Fator $Ac.$, μ , SG e T_b são respectivamente a pressão crítica, temperatura crítica, volume crítico, massa molecular, fator acêntrico, viscosidade, gravidade específica e temperatura de ebulição.

Antes de apresentar as propriedades termodinâmicas dos componentes da mistura de óleo real, é preciso enquadrar esta mistura de nove componentes em nosso simulador de propriedades termodinâmicas (lembrar que só funciona, no máximo, para três componentes), usando a teoria de pseudo-componentes para reduzir o número de componentes de nove para três.

Esta é uma grande vantagem do método, já que qualquer que seja o óleo em estudo, podemos reduzi-lo a uma “**pseudo-mistura ternária**”.

Este processo não é trivial, já que as propriedades de cada pseudo-componente não é simplesmente a média ponderada dos componentes puros, mas obedece a uma serie de correlações empíricas e termodinâmicas, e para tanto usamos o simulador de propriedades termodinâmicas *Win-Prop*.

Tabela 5.5: Propriedades termodinâmicas dos pseudo-componentes da mistura real.

<i>Comp.</i>	P_c [kPa]	T_c [K]	V_c [m ³ /mol]	M [kg/kmol]	$Ac.$	μ [Poise]*10 ³	SG	T_b [K]
C_1	45.4	305,4	99	16,04	0,008	0,099	0,300	190,6
C_2-C_6	23.37	566	478	75,3	0,687	0,148	0,638	184,5
C_{7+}	17.87	811	863	310,4	0,674	0,255	0,914	272,7

Tabela 5.6: Coeficientes de interação binária dos pseudo-componentes do óleo real.

	C_1	C_{2-6}	C_{7+}
C_1	0,0000	0.01475	0.00269
C_{2-6}	0.01475	0,0000	0.00491
C_{7+}	0.00269	0.00491	0,0000

Com os dados destas misturas apresentados na Tabela 5.5 e Tabela 5.6 executamos novamente o programa Win-Prop para determinar as propriedades da mistura que são de nosso interesse, ou sejam, viscosidade (μ_m) e densidade (ρ_m), calculadas nas condições de pressão e temperatura do reservatório.

Tabela 5.7: Propriedades das misturas fornecidas pelo Win-Prop

<i>Mistura</i>	$\rho[\text{kg/m}^3]$	$\mu[\text{Pa.s}]$
<i>Ternária ($C_1 - C_2 - nC_4$)</i>	450	$7,55 \cdot 10^{-5}$
<i>Óleo real ($C_1 - C_{2-6} - C_{7+}$)</i>	886	$1,5 \cdot 10^{-2}$

5.3 Determinação dos coeficientes de difusão

Esta é a etapa mais laboriosa e incerta da determinação de dados de entrada no simulador de propriedades termodinâmicas do Matlab, devido a não se conhecer muito sobre o fenômeno de difusão em multicomponentes, sendo talvez por isso que a maioria dos autores prefere não levar em conta este efeito.

Este cálculo é feito no sub-programa “Matriz Termodinâmica”, também no Matlab, que permite calcular os coeficientes de difusão da pressão e temperatura da mistura ternária, bem como e os dados das Tabelas 5.4, 5.6 e 5.7.

Procedemos de forma análoga para o caso da mistura real, agora utilizando somente os dados da Tabela 5.5, da Tabela 5.6 e da Tabela 5.7.

Também é bom enfatizar que não vamos a levar em conta a variação dos oito coeficientes de difusão (4 de difusão mássica, 2 de difusão térmica e 2 de difusão por pressão) calculados.

O sub-programa “**Matriz Termodinâmica**” usa como entrada os dados termodinâmicos extraídos do Win-Prop, e a rotina de cálculo está baseado nas equações do **Apêndice A**.

Tabela 5.8: Dados saída do programa “Matriz termodinâmica” e de entrada de nosso simulador pseudo-transiente.

	<i>Mistura ternária</i>	<i>Óleo real</i>
	$\left\{ \begin{array}{l} x_{C_1} = 0,25 \\ x_{C_2} = 0,25 \\ x_{C_3} = 0,25 \end{array} \right\} \begin{array}{l} p = 7 \cdot 10^6 \text{ Pa} \\ T = 315 \text{ K} \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} x_{C_1} = 0,124 \\ x_{C_2} = 0,221 \\ x_{C_3} = 0,665 \end{array} \right\} \begin{array}{l} p = 4,6 \cdot 10^6 \text{ Pa} \\ T = 422 \text{ K} \end{array}$
$\beta_T [K^{-1}]$	0,052	0,084
β_{x1}	-1,25	2,8
B_{x2}	-0,72	-1,9
$D_{11} [m^2/s]$	$3,14 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$
$D_{12} [m^2/s]$	$-0,77 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
$D_{21} [m^2/s]$	$-0,72 \cdot 10^{-9}$	$-3,8 \cdot 10^{-8}$
$D_{22} [m^2/s]$	$4,68 \cdot 10^{-9}$	$-9,1 \cdot 10^{-9}$
$D_1^P [m^2.Pa]$	$0,32 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$D_2^P [m^2.Pa]$	$0,14 \cdot 10^{-16}$	$0,8 \cdot 10^{-13}$
$D_1^T [m^2.K/s]$	$-5,12 \cdot 10^{-12}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
$D_2^T [m^2.K/s]$	$-1,35 \cdot 10^{-12}$	$8,1 \cdot 10^{-11}$

Como já foi anteriormente mencionado, os valores dos coeficientes de difusão foram mantidos constantes em cada ponto do reservatório e para todo o intervalo de tempo. Tal hipótese é válida sempre que trabalharmos longe do ponto crítico e com variações composicionais e térmicas não muito significativas.

5.4 Tratamento da viscosidade

Até o presente existem publicações onde, além de considerar a difusão e convecção num reservatório com gradiente térmico bi-dimensional, considera a variação da viscosidade ponto a ponto do reservatório, como função da temperatura e a composição: $\mu = f(T, x_c)$.

Este tratamento foi introduzido na mistura de óleo real, que por terem os componentes leve, médio e pesado propriedades termodinâmicas bem diferentes, produzirá maior segregação composicional e, portanto, uma significativa variação da viscosidade.

Em consequência, não aplicamos a hipótese de viscosidade homogênea para podermos calcular com maior exatidão o fluxo convectivo.

No caso de mistura ternária de metano-etano-butano, foi mantida a hipótese de viscosidade homogênea, por ter este reservatório variação composicional menos acentuada.

5.4.1 Correlações utilizadas para calcular a viscosidade

Correlações de Jossi, extraídas de Fong et al. (1980):

$$\left[(\mu - \mu^*) \xi + 10^{-4} \right]^{1/4} = 0,1 + 0,023 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) + 0,059 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 - 0,041 \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^3 \quad \text{Equação 5.5}$$

$$\xi = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_c \cdot T_{c,c} \right)^{1/6}}{\left(\sum_{i=1}^n x_c \cdot M_c \right)^{1/2} \left(\sum_{i=1}^n x_c \cdot P_{c,c} \right)^{2/3}} \quad \text{Equação 5.6}$$

onde, μ^* , ρ_c são a viscosidade e a densidade crítica, respectivamente, e x_c , $T_{c,c}$, $P_{c,c}$, M_c são a composição, a temperatura crítica, a pressão crítica e a massa molecular, respectivamente, do componente “c” da mistura. A viscosidade a baixa pressão, μ^* , é dada por:

$$\mu^* = \frac{\sum_{c=1}^n (x_c \cdot \mu_c^* \cdot M_c^{0,5})}{\sum_{c=1}^n (x_c \cdot M_c^{0,5})} \quad \text{Equação 5.7}$$

onde, à baixas pressões e para substâncias puras, a viscosidade pode ser obtida usando a correlação de Stiel & Thodos (1961):

$$\mu_i^* = 1 \cdot 10^{-4} \left[\frac{4,61 \cdot (T/T_{c_i})^{0,618} - 2,04 \cdot \exp(-0,049 \cdot (T/T_{c_i})) + 1,94 \cdot \exp(-4,058 \cdot (T/T_{c_i})) + 0,1}{T_{c_i}^{1/6} \cdot M_i^{0,5} \cdot P_{c_i}^{-2/3}} \right]$$

Equação 5.8

5.5 Modelagem matemática

A modelagem matemática dos fenômenos de difusão e convecção é de natureza complexa e, para encararmos este desafio, precisaremos de aproximações que só serão válidas sob certas condições, em muitos casos não serão extrapoláveis a outros modelos.

Para resolver o problema estabelecemos as equações de conservação de massa e das espécies em estado transitório, respectivamente:

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + \nabla \cdot (C_c \cdot v) = 0 \quad c = 1, 2, \dots, (n-1) \quad \text{Equação 5.9}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial (C \cdot x_c)}{\partial t} + \nabla \cdot (C \cdot x_c \cdot v) + \nabla \cdot J_c = 0 \\ n = 3 \text{ (número de componentes)} \end{cases} \quad \text{Equação 5.10}$$

onde C , v e J_c são a densidade molar, velocidade e o fluxo molar difusivo respectivamente.

Usamos a aproximação de Oberbeck-Boussinesq, que assume que a densidade é constante, com exceção do termo gravitacional ($\rho g z$), no qual assume-se que a densidade varia linearmente com a temperatura e a fração molar. Portanto, temos que:

$$\rho = \rho^o \left[1 - \beta_T (T - T^o) - \sum_{c=1}^{n-1} (\beta_x)_c (x_c - x_c^o) \right] \quad \text{Equação 5.11}$$

onde β_T e β_{x_i} são os coeficientes de expansão térmica e composicional, respectivamente:

$$\beta_T = - \frac{1}{\rho^o} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_{x_c} \quad \text{Equação 5.12}$$

$$(\beta_x)_c = - \frac{1}{\rho^o} \frac{\partial \rho}{\partial x_c} \Big|_{T, x_d} \quad d = 1, \dots, n-1, d \neq c \quad \text{Equação 5.13}$$

Quando aplicamos a aproximação de Oberbeck-Boussinesq nas Equações 5.11 e 5.12, estas se simplificam para:

$$\nabla \cdot v = 0 \quad \text{Equação 5.14}$$

$$C \left[\frac{\partial x_c}{\partial t} + \nabla(x_c \cdot v) \right] + \nabla \cdot J_c = 0 \quad \text{Equação 5.15}$$

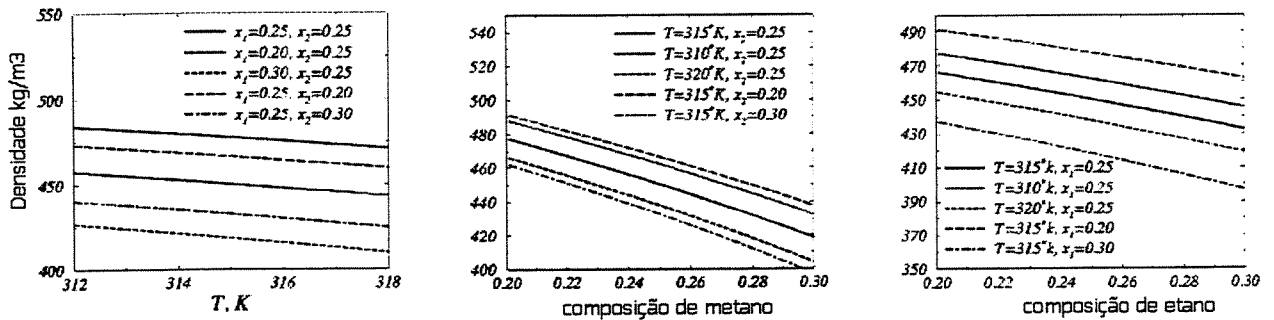


Figura 5-3: Demonstração da relação linear da densidade com a temperatura e cada um dos componentes, extraído de Firoozabadi (2000)

A velocidade é expressa segundo a Lei de Darcy:

$$v = - \frac{k}{\phi \cdot \mu} (\nabla \cdot P + \rho \cdot g) \quad \text{Equação 5.16}$$

onde P , g , k , μ e ϕ são: respectivamente a pressão, a aceleração da gravidade, a permeabilidade, a viscosidade, e a porosidade do meio. Assume-se que a temperatura tem um gradiente constante T_z na direção vertical, e que a função linear da temperatura com a posição é:

$T = T_o + T_z(z - z_o)$, onde T_o e x_o são a temperatura e a coordenada de referência respectivamente. Combinando-se as Equações 5.13 a 5.16 e 5.18, obtemos:

$$-\frac{k}{\phi \cdot \mu} \nabla \cdot \left\{ \nabla P + g \cdot \left[\rho^o \left(\beta_T T_z + \sum_{c=1}^{n-1} (\beta_x)_c \frac{\partial x_c}{\partial z} \right) \right] \right\} = 0 \quad \text{Equação 5.17}$$

$$\nabla^2 P = \rho^o \cdot g \cdot \left(\beta_T T_z + \sum_{c=1}^{n-1} (\beta_x)_c \frac{\partial x_c}{\partial z} \right) \quad \text{Equação 5.18}$$

onde fluxo difusivo é dado pela seguinte equação:

$$J_c = -C \left(\sum_{d=1}^{n-1} D_{c,d}^M \cdot \nabla x_d + D_c^P \cdot \nabla P + D_c^T \nabla T \right) \quad \text{Equação 5.19}$$

sendo “ J_i ” o fluxo do componente “c”.

Para uma mistura de “n” componentes, o fluxo do componente “n” é dado por:

$$J_n = 1 - \sum_{c=1}^{n-1} J_c \quad . \quad \text{Para calcular a composição do componente “n”, vem: } x_c = 1 - \sum_{c=1}^{n-1} x_c.$$

Lembramos que para um sistema de multicomponentes com “n” espécies, as equações para o componente “n” serão uma combinação linear das equações de conservação de cada espécie com o a equação do balanço total.

5.5.1 Discretização das equações de balanço

Para resolvermos este problema discretizamos o sistema de equações acima para introduzimos a solução num algoritmo de resolução numérica.

Para as duas misturas utilizadas discretizamos o reservatório com o mesmo refinamento.

O reservatório foi subdividido com uma malha retangular em $M \times N$ células, onde M é o número de subdivisões na direção vertical (12 em nosso caso) e N é o número de subdivisões na

direção horizontal (30 em nosso caso). Por tanto, temos o reservatório dividido em $12 \cdot 30 = 360$ células retangulares.

Em consequência, os passos de discretização nas coordenadas espaciais foram:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta z = \frac{H}{M} \\ H = 150 \text{ m} \\ M = 12 \text{ intervalos} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta z = 12,5 \text{ m} \quad (\text{passo vertical})$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta y = \frac{L}{N} \\ H = 1500 \text{ m} \\ N = 30 \text{ intervalos} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta y = 50 \text{ m} \quad (\text{passo horizontal})$$

Não faremos, por enquanto, menção alguma sobre a discretização da variável tempo, já que como ela varia de caso para caso, será apresentada na etapa de resultados.

Como nosso problema foi baseado em uma mistura ternária, as equações a serem resolvidas para $n=3$ ficam:

$$\nabla^2 P = \rho^o \cdot g \cdot \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{\partial x_1}{\partial z} + \beta_{x2} \frac{\partial x_2}{\partial z} \right) \quad \text{Equação 5.20}$$

Reescrevendo a Equação 5.21 em termos das componentes cartesianas “y” e “z”, vem:

$$\begin{cases} J_{1y} = -c \left[D_{11} \left(\frac{\partial x_1}{\partial y} \right) + D_{12} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y} \right) + D_{1P} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right) + D_{1T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] \\ J_{1z} = -c \left[D_{11} \left(\frac{\partial x_1}{\partial z} \right) + D_{12} \left(\frac{\partial x_2}{\partial z} \right) + D_{1P} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) + D_{1T} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \\ J_{2y} = -c \left[D_{21} \left(\frac{\partial x_1}{\partial y} \right) + D_{22} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y} \right) + D_{2P} \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right) + D_{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] \\ J_{2z} = -c \left[D_{21} \left(\frac{\partial x_1}{\partial z} \right) + D_{22} \left(\frac{\partial x_2}{\partial z} \right) + D_{2P} \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) + D_{2T} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \end{cases} \quad \text{Equação 5.21}$$

$$c \left[\frac{\partial x_c}{\partial t} + \nabla(x_c \cdot v) \right] + \nabla J_c = 0 \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial x_1}{\partial t} + \frac{\partial(x_1 \cdot v)}{\partial x} + \frac{\partial(x_1 \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial J_1}{\partial x} + \frac{\partial J_1}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} + \frac{\partial(x_2 \cdot v)}{\partial x} + \frac{\partial(x_2 \cdot v)}{\partial z} + \frac{\partial J_2}{\partial x} + \frac{\partial J_2}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad \text{Equação 5.22}$$

5.5.2 Resolução da coluna de pressão usando método implícito

Discretizando a equação que nos fornece o perfil de pressão, sai:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} &= Cte \\ \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} &\approx \frac{P_{i-1,j} - 2P_{i,j} + P_{i+1,j}}{\Delta y^2} \\ \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} &\approx \frac{P_{i,j-1} - 2P_{i,j} + P_{i,j+1}}{\Delta z^2} \end{aligned} \right\} \quad \text{Equação 5.23}$$

$$\begin{aligned} &\frac{P_{i-1,j} - 2P_{i,j} + P_{i+1,j}}{\Delta y^2} + \frac{P_{i,j-1} - 2P_{i,j} + P_{i,j+1}}{\Delta z^2} = \\ &\rho^o \cdot g \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{(x_1)_{i+1,j} - (x_1)_{i,j}}{\Delta z} + \beta_{x2} \frac{(x_1)_{i+1,j} - (x_1)_{i,j}}{\Delta z} \right) \end{aligned} \quad \text{Equação 5.24}$$

Deixando-se em evidência os termos de pressão na equação diferencial discretizada, vem:

$$\begin{aligned} &\Delta y^2 P_{i+1,j} + \Delta y^2 P_{i,j+1} + \Delta z^2 P_{i-1,j} + \Delta y^2 P_{i,j-1} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_{i,j} \\ &= \rho^o \cdot g \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{\partial x_1}{\partial z} + \beta_{x2} \frac{\partial x_2}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad \text{Equação 5.25}$$

Neste ponto utilizaremos uma nova indexação, mostrada na Figura 4.4:

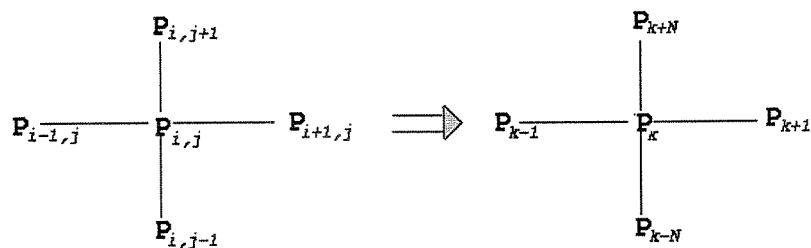


Figura 5-4: Representação esquemática do câmbio de sub-índice, dum ponto genérico nas coordenadas norte, sul, este e leste.

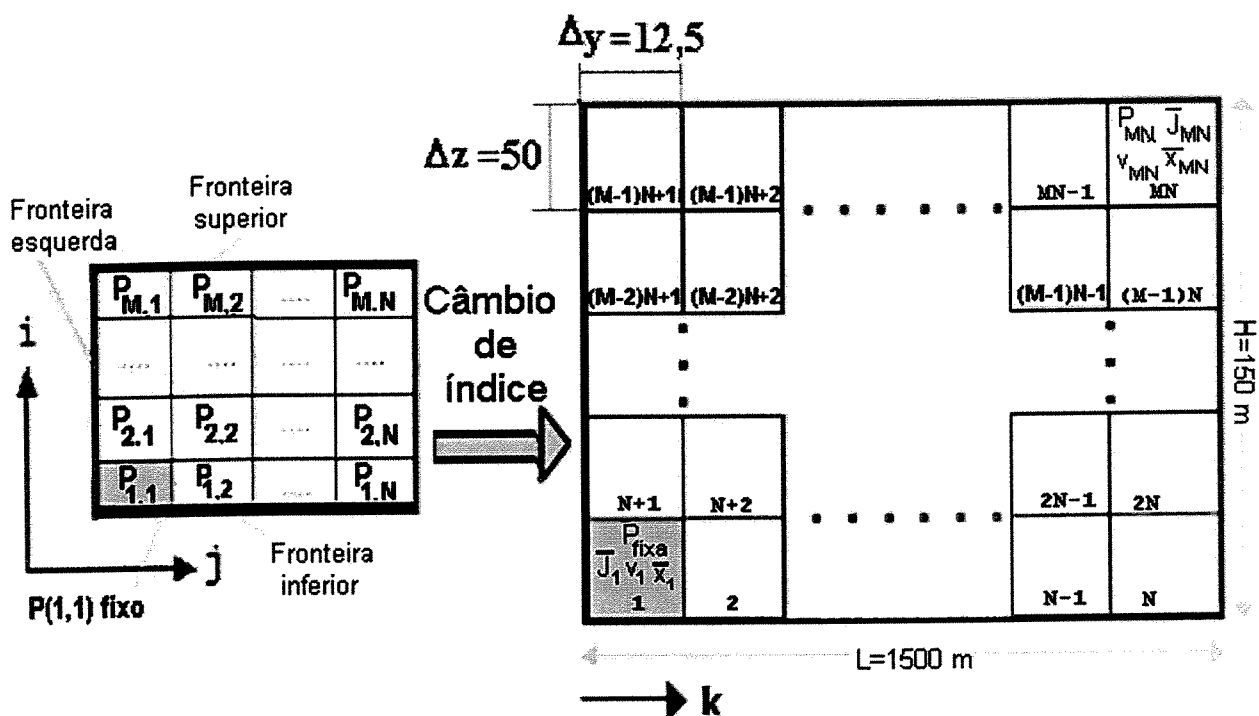


Figura 5-5: Representação gráfica da transformação antes mencionada, aplicada ao reservatório.

A equação de Laplace discretizada com a nova indexação ficará:

$$\Delta z^2 P_{h+1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta z^2 P_{h-1} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h$$

$$= \rho^o \cdot g \cdot \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{(x_1)_{h+N} - (x_1)_h}{\Delta z} + \beta_{x2} \frac{(x_2)_{h+N} - (x_2)_h}{\Delta z} \right) \quad \text{Equação 5.26}$$

A resolução do campo de pressão enquadra-se na resolução de uma matriz penta-diagonal, por ser um sistema implícito e bi-dimensional:

$$[A] \cdot \bar{P} = \bar{B} \quad \text{Equação 5.27}$$

$$\text{onde: } \left\{ \begin{array}{l} a_{i,i} = -2(\Delta y^2 + \Delta z^2) \\ a_{i,i-1} = a_{i,i+1} = \Delta z^2 \\ a_{i,i-N} = a_{i,i+N} = \Delta y^2 \end{array} \right\} \quad (\text{Matriz "A"}) \quad \text{Equação 5.28}$$

$$b_i = \rho^o \cdot g \cdot \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{(x_1)_{h+N} - (x_1)_h}{\Delta z} + \beta_{x2} \frac{(x_2)_{h+N} - (x_2)_h}{\Delta z} \right) \quad (\text{Vetor "B"}) \quad \text{Equação 5.29}$$

5.6 Condições de contorno

Este tipo de solução numérica requer 2 tipos de condições de contorno:

- Tipo *Dirchlet*: aplicada para fixar o valor da pressão no fundo do reservatório.
- Tipo *Newman*: aplicada sobre a derivada da pressão, que em nosso caso específico de reservatório selado representa uma condição de espelho na pressão da fronteira.

Como é um reservatório selado em seus quatro extremos, então usamos uma condição de contorno tipo Newman, ou condição de espelho, para determinar o valor da propriedade em pontos que estão fora da malha. A propriedade que tem esta condição é a **pressão**:

$$\begin{cases} \text{fronteira horizontal: } P_{k+1} = P_{k-1} \\ \text{fronteira vertical: } P_{k+N} = P_{k-N} + 2\Delta x \cdot \rho \cdot g v_{k+1} = v_{k-1} \end{cases} \quad \text{Equação 5.30}$$

O sentido físico da condição de **Newman**, em caso de reservatórios, implica que não teremos fluxo convectivo nem difusivo através das fronteiras:

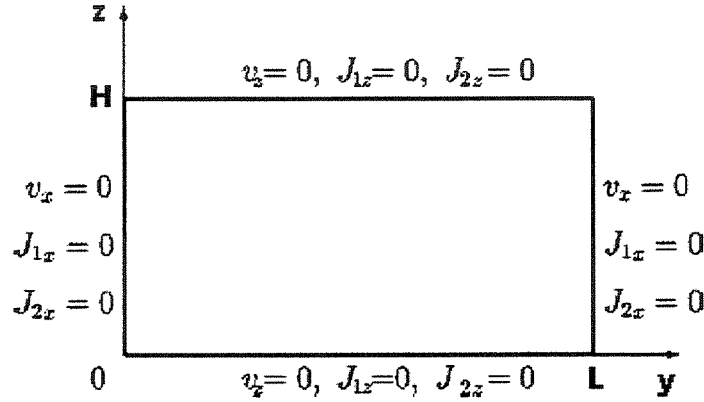


Figura 5-6: Esquematização das condições de contorno nos extremos do reservatório.

Antes de se aplicar as condições de contorno, chamaremos:

$$\Re = \rho^o \cdot g \cdot \left(\beta_T \cdot T_z + \beta_{x1} \frac{(x_1)_{h+N} - (x_1)_h}{\Delta z} + \beta_{x2} \frac{(x_1)_{h+N} - (x_1)_h}{\Delta z} \right) \quad \text{Equação 5.31}$$

Aplicando-se estas duas condições nas fronteiras do reservatório, tem-se:

- No fundo do reservatório:

$$\left. \begin{array}{l} h = 1 \\ P_1 = P_{\text{fundo}} \text{ (C.C.Dirichlet) } \\ P_{h+N} - 2P_h + P_{h-N} = \Re \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} a_{1,1} = 1 \\ a_{1,n} = 0 \\ a_{1,2} = 0 \\ b_1 = P_{\text{inic}} \end{array} \right. \quad \text{Equação 5.32}$$

- Na base do reservatório: $h = (M-1)N + 1, (M-1)N + 2, \dots, MN$

$$\left. \begin{aligned} \Delta z^2 P_{h+1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta z^2 P_{h-1} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h &= \Re \\ P_{h+N} &= P_{h-N} + 2\Delta x \cdot \rho \cdot g \end{aligned} \right\} \Rightarrow \quad \text{(Condição de Newman no topo)}$$

$$\Delta z^2 P_{h+1} + \Delta z^2 P_{h-1} + 2\Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h = \Re - 2\Delta z^2 \Delta y \cdot \rho \cdot g \quad \text{Equação 5.33}$$

- Na fronteira direita do reservatório: $h = 1, N+1, \dots, (M-1)N+1$

$$\left. \begin{aligned} \Delta z^2 P_{h+1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta z^2 P_{h-1} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h &= \Re \\ P_{h+1} &= P_{h-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$2\Delta z^2 P_{h-1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h = \Re \quad \text{Equação 5.34}$$

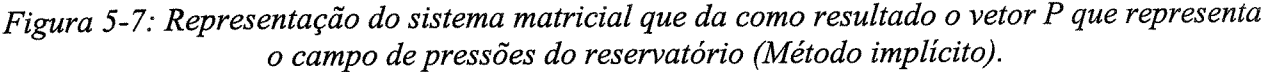
- Na fronteira esquerda do reservatório: $h = 1, N+1, \dots, (M-1)N+1$

$$\left. \begin{aligned} \Delta z^2 P_{h+1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta z^2 P_{h-1} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h &= \Re \\ P_{h+1} &= P_{h-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$2\Delta z^2 P_{h+1} + \Delta y^2 P_{h+N} + \Delta y^2 P_{h-N} - 2(\Delta y^2 + \Delta z^2) P_h = \Re \quad \text{Equação 5.35}$$

A matriz A e o vetor B ficarão como esquematizados a seguir, com as condições de contorno já introduzidas:

$$\Rightarrow \bar{P} = [A]^{-1} * \bar{B} \quad \text{Equação 5.36}$$



O cálculo do vetor B, que é o termo independente da Equação 5.38, deve ser feito em cada célula do reservatório, pois o vetor B contém valores do gradiente de concentração que deverão ser avaliados ponto a ponto.

O vetor P deve ser calculado em cada iteração, ou seja, cada atualização da composição no reservatório faz-se necessário voltar a ajustar o campo de pressão.

Em nosso caso, para cada caso analisado, o campo de pressão foi calculado até 500 vezes (número de iterações).

Antes de começar o processo de discretização dos fluxos, nomearemos como:

- *Pontos internos*: aqueles que não tem contato com a fronteira do reservatório nomeados com os índices:

$$h = N + 2, N + 3, \dots, 2N - 1, \dots, 2N + 2, 2N + 3, \dots, 3N - 1, \dots, (M - 2)N + 2, (M - 2)N + 3, \dots, (M - 1)N - 1$$

- *Pontos externos*: aqueles que pertencem à fronteira do reservatório, podendo ser eles da fronteira superior, inferior, esquerda ou direita:

$$\begin{cases} \text{Fronteira inferior: } h = 1, 2, \dots, N \\ \text{Fronteira superior: } h = (M - 1)N + 1, (M - 1)N + 2, \dots, MN \\ \text{Fronteira direita: } h = N, 2N, \dots, MN \\ \text{Fronteira esquerda: } h = N + 1, N + 2, \dots, (M - 1)N + 1 \end{cases}$$

Discretizando-se as componentes vertical e horizontal da velocidade da Equação 5.18 a partir do campo de pressão, com a derivada centrada na pressão, e aplicando a condição de fluxo convectivo nulo a través da fronteira, temos:

$$\begin{cases} (v_z)_h = 0 & \text{Nas fronteiras superior e inferior} \\ (v_z)_h = -\frac{k}{\phi \cdot \mu} \left[\left(\frac{p_{h+N} - p_{h-N}}{2\Delta z} \right) + \rho \cdot g \right] & \text{Nos demais pontos} \end{cases} \quad \text{Equação 5.37}$$

$$\begin{cases} (v_y)_h = 0 & \text{Nas fronteiras esquerda e direita} \\ (v_y)_h = -\frac{k}{\phi \cdot \mu} \left(\frac{p_{h+1} - p_{h-1}}{2\Delta y} \right) & \text{Nos demais pontos} \end{cases} \quad \text{Equação 5.38}$$

Para o cálculo do fluxo difusivo total, devemos discretizar as o sistema da Equação 5.23 usando derivadas centradas na composição e na pressão, aplicar as condições de contorno de fluxo difusivo nulo a través das quatro fronteiras do sistema, e introduzir os gradientes geotérmico vertical ($\frac{\partial T}{\partial z} = T_z$) e horizontal do reservatório ($\frac{\partial T}{\partial y} = T_y$), resultando:

$$\begin{cases} J_{1z} = 0 & \text{(nas fronteiras superior e inferior)} \\ J_{1y} = 0 & \text{(nas fronteiras esquerda e direita)} \end{cases} \quad \text{Equação 5.39}$$

e nos pontos internos do reservatório:

$$\begin{cases} (J_{cz})_h = - \left[D_{11} \left(\frac{(x_1)_{h+N} - (x_1)_{h-N}}{2\Delta z} \right) + D_{12} \left(\frac{(x_2)_{h+N} - (x_2)_{h-N}}{2\Delta z} \right) + D_1^P \left(\frac{P_{h+N} - P_{h-N}}{2\Delta z} \right) + D_1^T \cdot T_z \right] \\ (J_{cy})_h = - \left[D_{11} \left(\frac{(x_1)_{h+1} - (x_1)_{h-1}}{2\Delta y} \right) + D_{12} \left(\frac{(x_2)_{h+1} - (x_2)_{h-1}}{2\Delta y} \right) + D_1^P \left(\frac{P_{h+1} - P_{h-1}}{2\Delta y} \right) + D_1^T \cdot T_y \right] \\ c=1,2 \end{cases} \quad \text{Equação 5.40}$$

Para o cálculo das derivadas dos coeficientes de fluxo as condições mudam um pouco do aplicado anteriormente, já que não temos condições de contorno sobre as derivadas de $\vec{J}_c$ e $\vec{v}$ nas fronteiras do reservatório. Neste caso então usamos:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_h = \frac{v_{c+N} - v_{c-N}}{2\Delta z} \\ \left(\frac{\partial J_c}{\partial z} \right)_h = \frac{(J_c)_{h+N} - (J_c)_{h-N}}{2\Delta z} \end{cases} \quad (\text{pontos internos}) \quad \text{Equação 5.41}$$

sendo que na fronteira superior tem-se:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_h = - \frac{k\phi}{\mu} \cdot \left[\frac{2P_h - 2P_{h-N}}{\Delta z} - \rho \cdot g \cdot \Delta z \right] \\ \left(\frac{\partial J_{cz}}{\partial z} \right)_h = \frac{(J_{cz})_h - (J_{cz})_{h-N}}{\Delta z} \\ c=1,2 \end{cases} \Rightarrow (\text{atrasada}) \quad \text{Equação 5.42}$$

e na fronteira inferior, resulta:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_h = - \frac{k\phi}{\mu} \cdot \left[\frac{2P_{h+N} - 2P_h}{\Delta z} - \rho \cdot g \cdot \Delta z \right] \\ \left(\frac{\partial J_{cz}}{\partial z} \right)_h = \frac{(J_{cz})_{h+N} - (J_{cz})_h}{\Delta z} \left(\frac{\partial J_{2z}}{\partial z} \right)_h = \frac{(J_{2z})_{h+N} - (J_{2z})_h}{\Delta z} \end{cases} \Rightarrow (\text{adiantada}) \quad \text{Equação 5.43}$$

enquanto, na fronteira esquerda sai:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_h = -\frac{k\phi}{\mu} \cdot \frac{2P_{h+1} - 2P_h}{\Delta y} \\ \left(\frac{\partial J_{cy}}{\partial y} \right)_h = \frac{(J_{cy})_{h+1} - (J_{cy})_h}{\Delta y} \end{cases} \Rightarrow (\text{adiantada}) \quad \text{Equação 5.44}$$

e na fronteira direita, vem:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_h = -\frac{k\phi}{\mu} \cdot \frac{2P_{h+1} - 2P_h}{\Delta y} \\ \left(\frac{\partial J_{cy}}{\partial y} \right)_h = \frac{(J_{cy})_{h+1} - (J_{cy})_h}{\Delta y} \end{cases} \Rightarrow (\text{atrasada}) \quad \text{Equação 5.45}$$

Para não se repetir os cálculos, denominaremos as derivadas já calculadas por:

$$\begin{cases} dv_i = \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_i \\ (dJ_1)_i = \left(\frac{\partial J_1}{\partial z} \right)_i \end{cases}$$

5.8 Cálculo da equação transiente de conservação das espécies usando método explícito

Como em nosso caso trabalhamos com mistura ternária, teremos somente duas equações de conservação das espécies químicas, podendo reescrever a Equação 5.17 como:

$$C \left[\frac{\partial x_c}{\partial t} + v \frac{\partial x_c}{\partial z} + x_c \frac{\partial v}{\partial z} \right] + \frac{\partial J_c}{\partial z} = 0 \quad c = 1, 2$$

Usando a diferença centrada na discretização espacial da concentração e a diferença adiantada na derivada temporal da concentração, a resolução fica explícita:

$$\begin{aligned}
& - \frac{(x_c)_{h+1}^{k+1} - (x_c)_h^k}{\Delta t} = \\
& (x_c)_h^k \cdot \frac{(v)_{h+1}^k - (v)_{h-1}^k}{2\Delta y} + (v)_h^k \cdot \frac{(x_c)_{h+1}^k - (x_c)_{h-1}^k}{2\Delta y} + (x_c)_h^k \cdot \frac{(v)_{h+N}^k - (v)_{h-N}^k}{2\Delta z} + \\
& (v)_h^k \cdot \frac{(x_c)_{h+N}^k - (x_c)_{h-N}^k}{2\Delta z} + \frac{(J_c)_{h+1}^k - (J_c)_{h-1}^k}{2\Delta z} + \frac{(J_c)_{h+N}^k - (J_c)_{h-N}^k}{2\Delta y}
\end{aligned} \tag{Equação 5.46}$$

Colocando-se em evidência o valor da concentração da espécie “c” para o próximo intervalo de tempo, vem:

$$(x_c)_i^{j+1} = (x_c)_i^j - \Delta t * \left[\frac{(dJ_1)_i}{C} + (x_c)_i \cdot (dv)_i + (v)_i \cdot \left(\frac{(x_c)_{i+1} - (x_c)_{i-1}}{\Delta z} \right) \right] \tag{Equação 5.47}$$

onde “k” é a coordenada temporal.

Na equação anterior os termos que contenham o supra-índice “k” já foram calculados, e a única incógnita da Equação 5.49 será a “composição atualizada” $(x_c)_h^{k+1}$, que por estar dentro de uma equação algébrica pode ser posta em evidência e calculada de forma explícita.

Com os valores de composição atualizados para cada célula e com o mapa de temperatura do reservatório, estamos em condições de calcular a viscosidade ponto a ponto, usando a *correlação de Josi*, que são equações explícitas na composição e na temperatura, por tanto não sendo necessário utilizar um método iterativo.

Resumindo, conhecendo-se o campo de pressão, podemos calcular os coeficientes de transporte e suas derivadas para cada iteração, para em seguida atualizar os novos valores da composição em cada ponto da coluna mediante um método explícito, e por último estimar o mapa bi-dimensional de viscosidade.

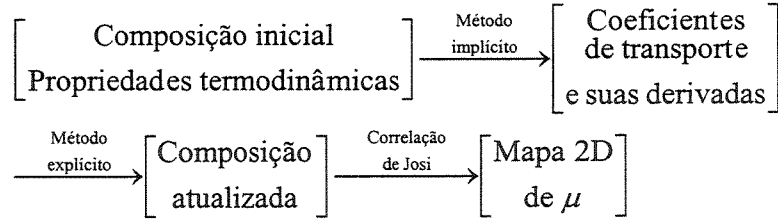


Figura 5-8: Diagrama simplificado da nossa estratégia de cálculo.

5.9 Convergência do sistema

Como já foi dito anteriormente, nossa condição de partida é aquela que apresenta composição homogênea em todo o reservatório, não estando o sistema em equilíbrio termodinâmico.

A condição final ou de convergência é aquela na qual os fluxos convectivos e difusivos estão em equilíbrio, e a composição não varia de uma iteração para outra, ou seja, numericamente: $\left| (x_1)_h^{k+1} - (x_1)_h^k \right| \leq \delta = 1 \cdot 10^{-11} \quad h \in [1, 2, \dots, MN]$. Quando isto ocorre, podemos afirmar que o sistema atingiu a convergência.

Capítulo 6

Resultados

Como foi explicado no capítulo anterior, os casos analisados foram:

- **Mistura ternária** para permeabilidades de zero a dez mD.
- **Mistura de óleo real** para permeabilidades de zero e dez mD, e também para um valor maior do coeficiente de difusão.

Os gráficos obtidos de nosso simulador termodinâmico, para o caso da mistura ternária, foram comparados com os resultados numéricos gerados por Firoozabadi (2000). Porém, para o caso do óleo real, as comparações dos resultados são somente qualitativas, devido à mistura usada em nosso caso tem maior conteúdo de componentes pesados.

A seguir são apresentados os resultados relevantes e os mapas de concentração, viscosidade e densidade do reservatório:

6.1 Mistura ternária

6.1.1 $k=0$ mD (Livre de convecção)

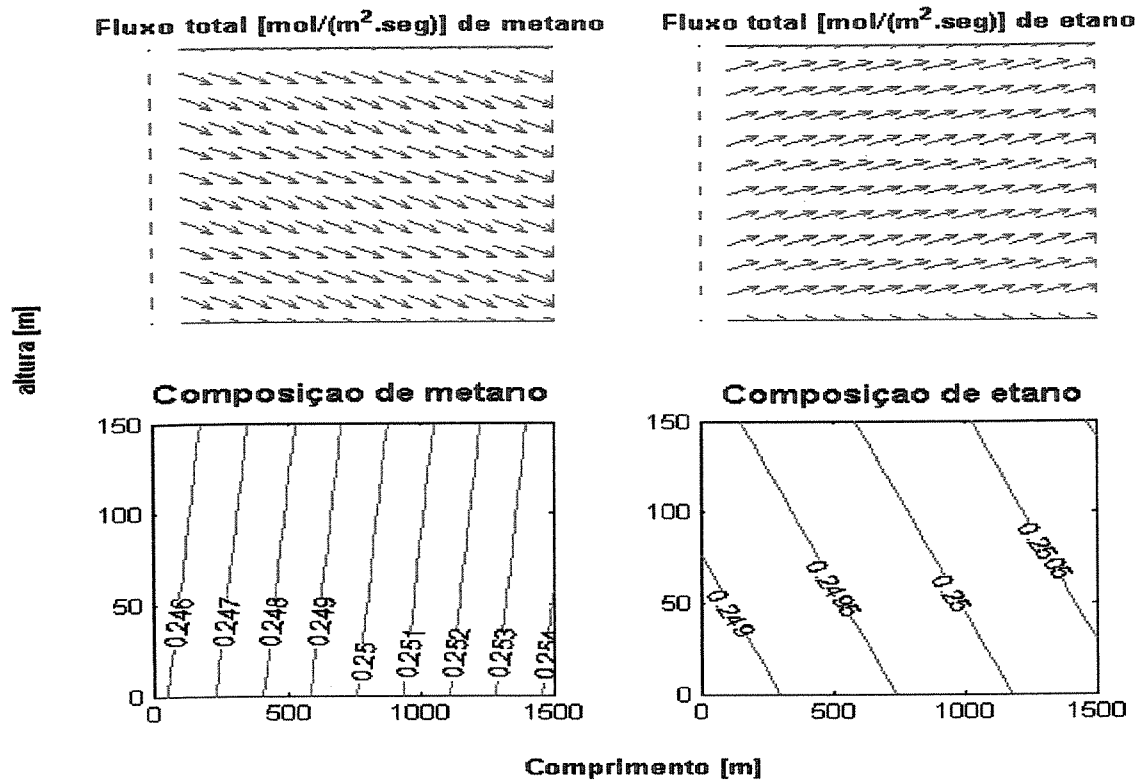


Figura 6-1 No extremo superior se representa a migração dos componentes metano e etano num instante intermediário de tempo antes de atingir a convergência. As duas figuras inferiores representam o mapa de composição de metano e etano no reservatório para $k=0$ mD (difusão pura), para o caso de mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

Os resultados obtido por Firoozabadi para a mesma mistura, e nas mesmas condições, são os seguintes:

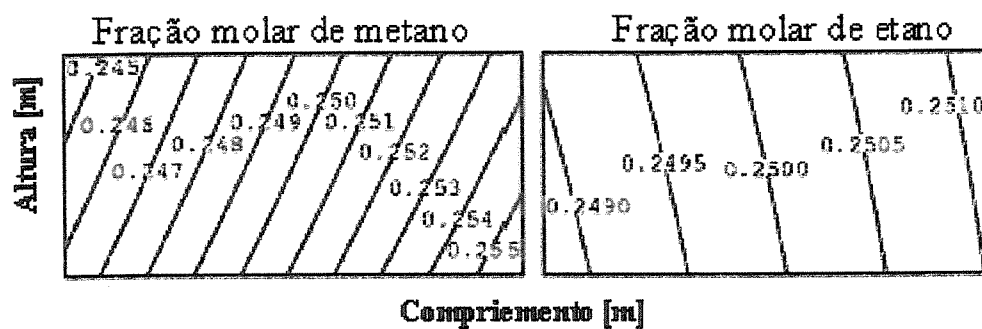


Figura 6-2: Mapa de composição de metano e etano obtidos por Firoozabadi (2000) para $k=0$ mD.

Para o componente mais pesado o mapa de composição obtido em nossa simulação foi:

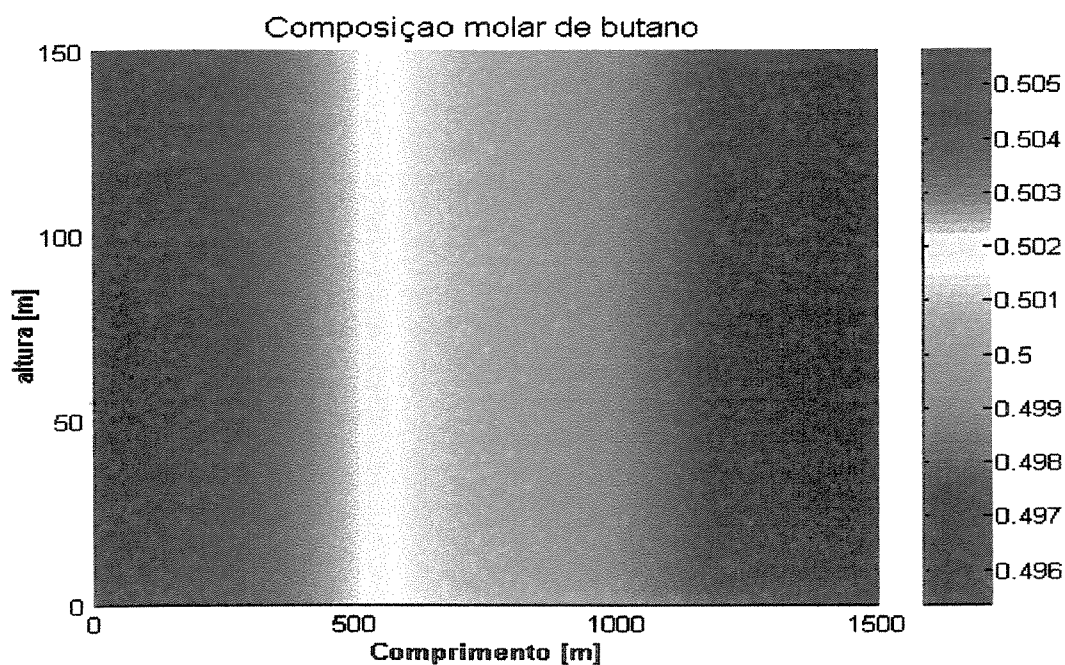


Figura 6-3: Mapa da composição de butano, para o caso de mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

6.1.2 $k=1$ mD (Convecção+difusão)

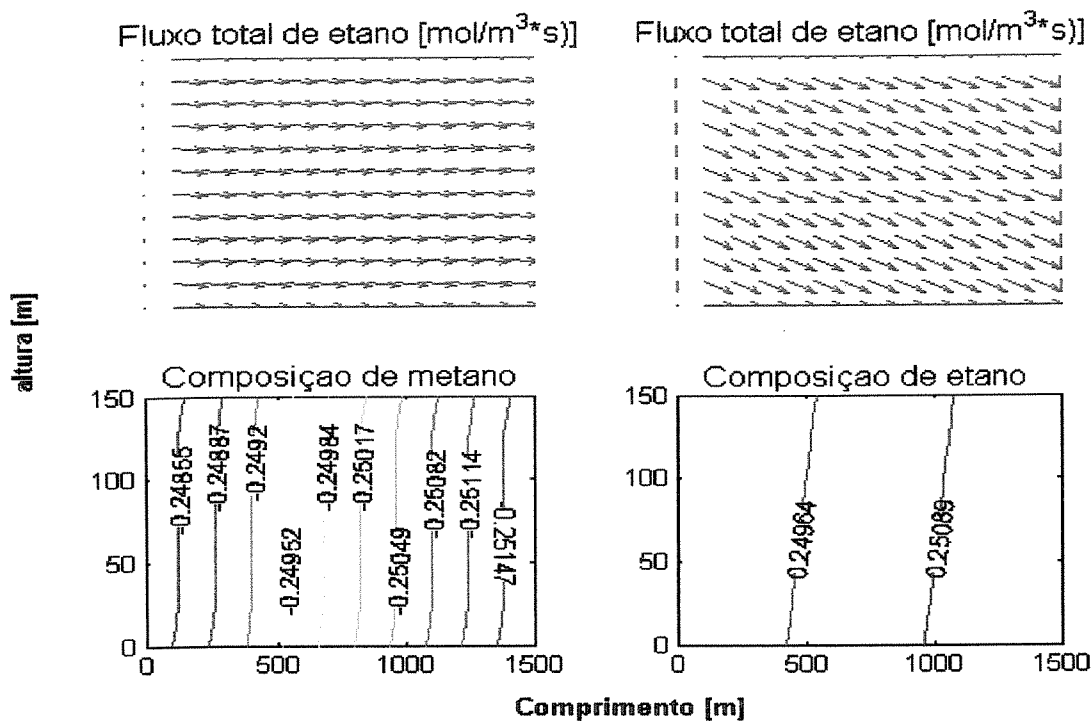


Figura 6-4: Nas duas figuras superiores se apresentam-se os fluxos totais num dado instantes antes de atingir a convergência e nas duas figuras inferiores representam-se os mapas das composições de metano e etano na mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

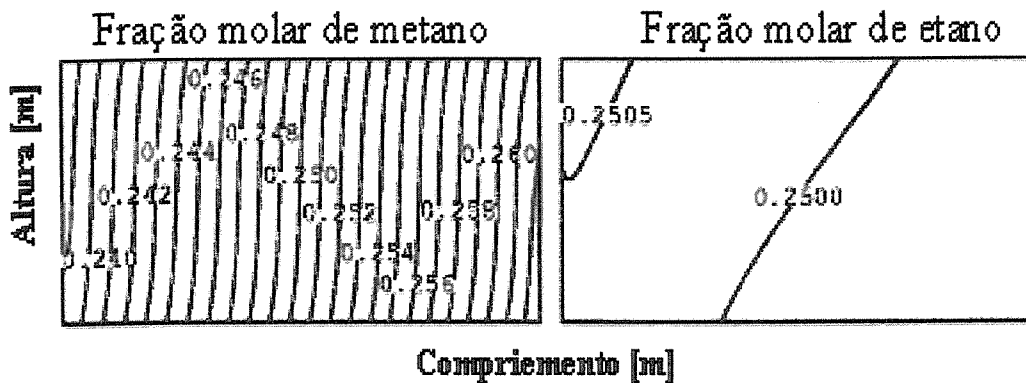


Figura 6-5: Resultado da simulação de Firoozabadi para $k=1$ mD, para o caso de mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

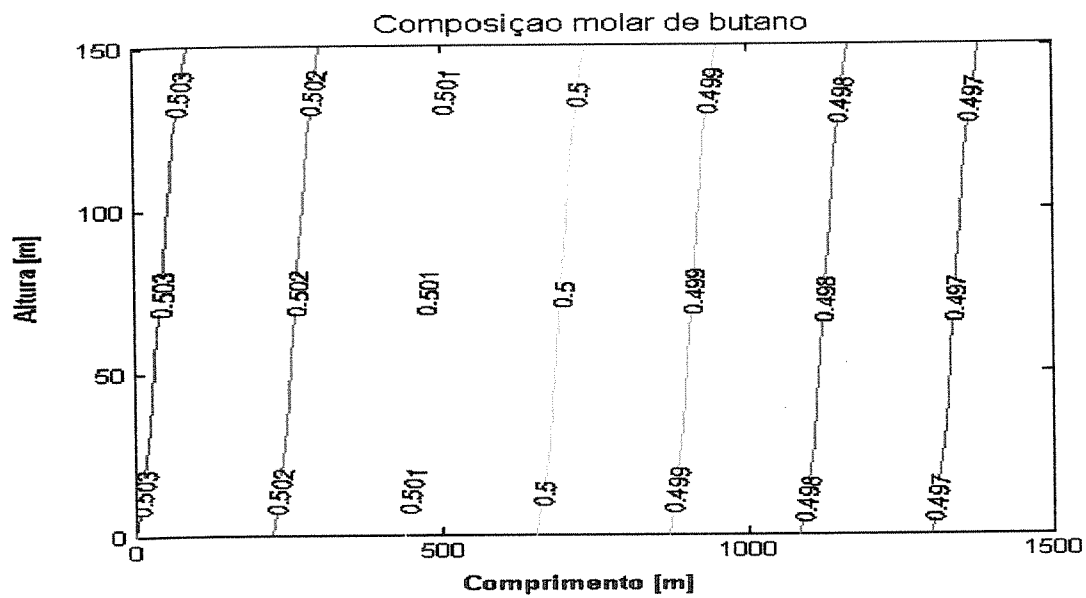


Figura 6-6: Mapa da composição de butano da nossa simulação na mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

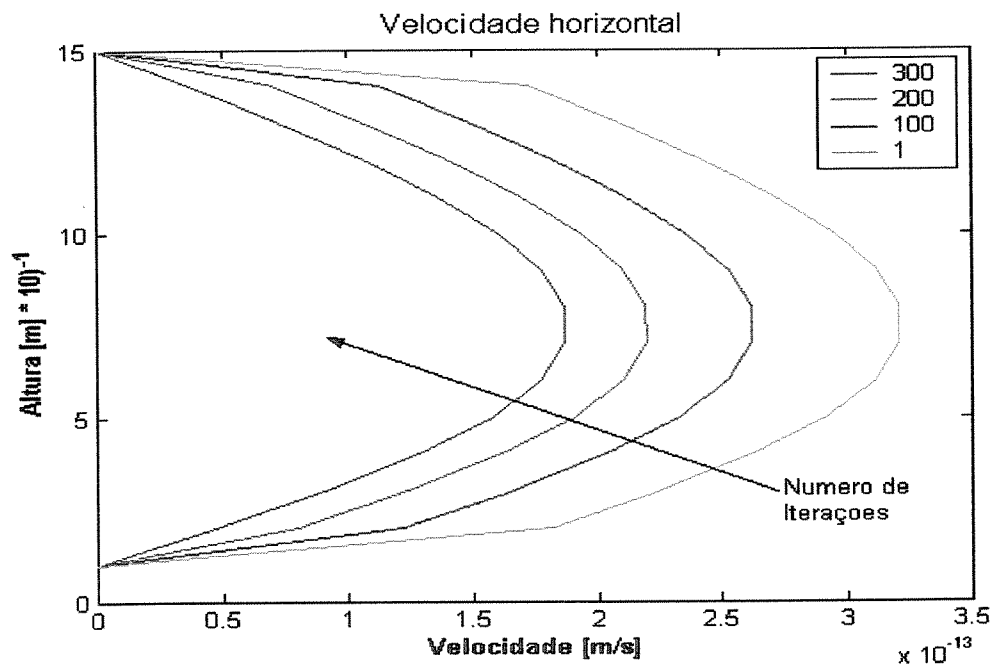


Figura 6-7: Perfil da velocidade horizontal num corte vertical na metade do reservatório.

6.1.3 $k=10$ mD (Convecção+difusão)

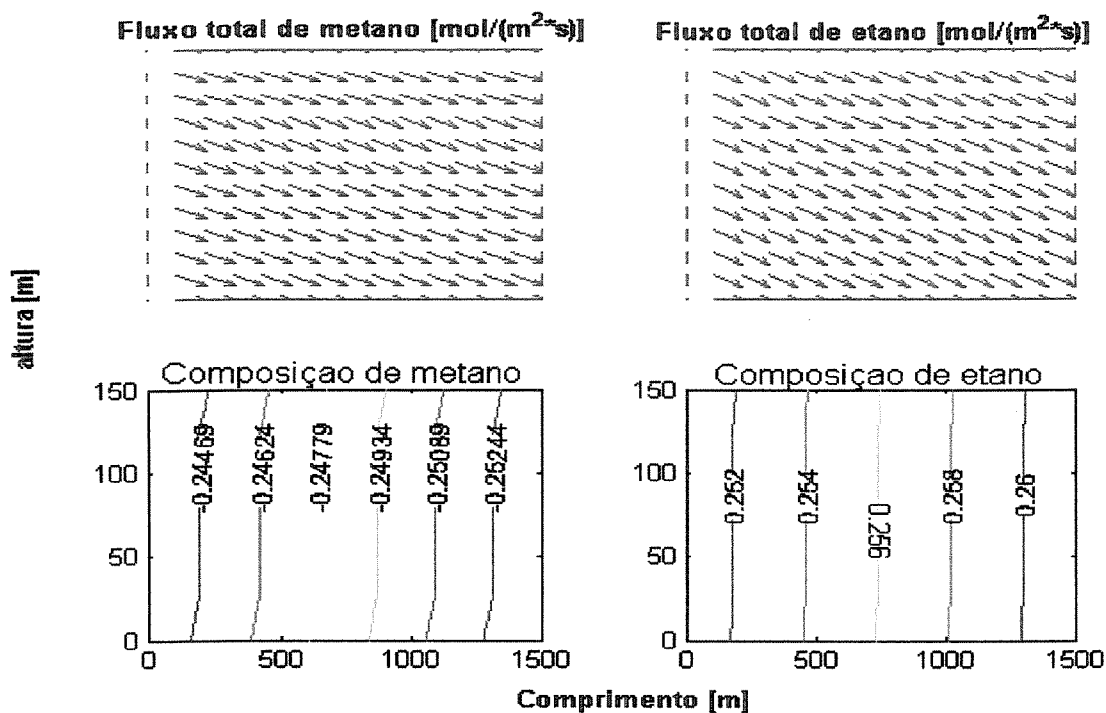


Figura 6-8: Na parte superior esquematizam-se o campo de fluxos totais transitórios num tempo de iteração intermédio. Nas duas figuras inferiores, os mapas de fração molar de metano e etano butano, para a mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

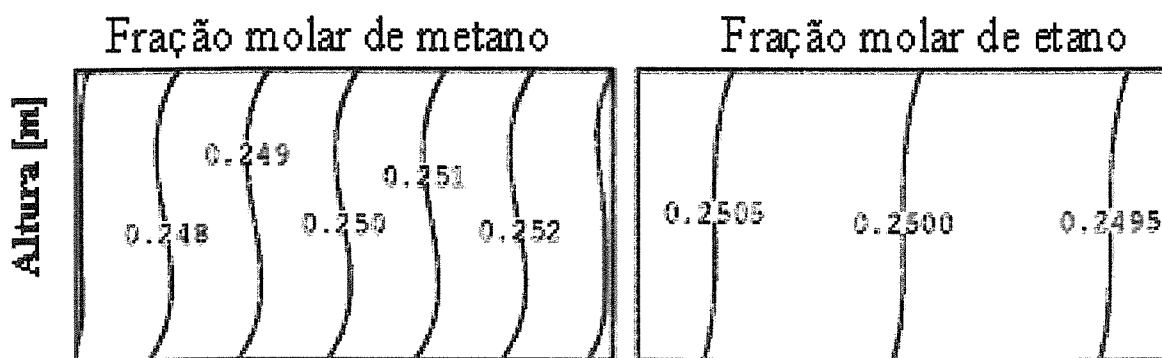


Figura 6-9: Resultado do mapa bi-dimensional da fração molar, obtido por Firoozabadi para $k=10$ mD butano, para o caso de mistura ternária de C_1 - C_2 - C_4 .

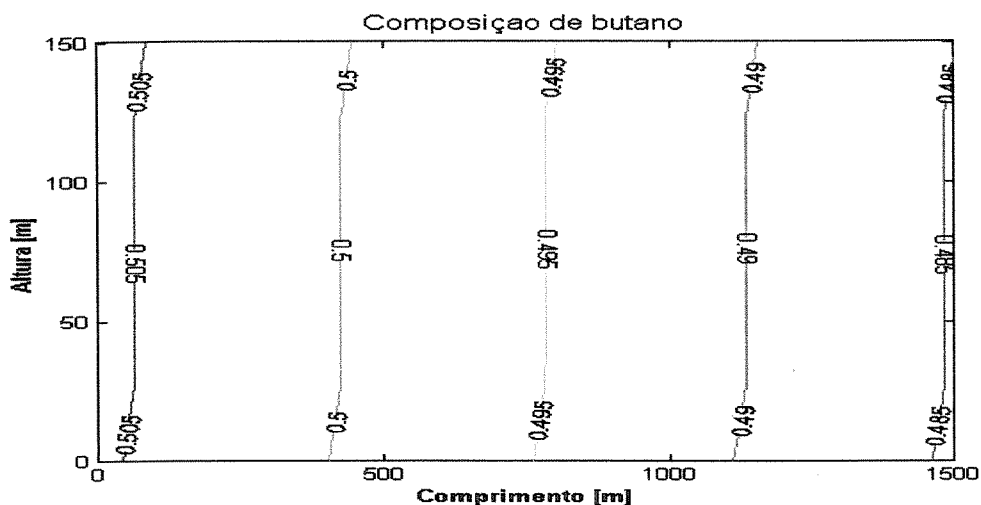


Figura 6-10: Mapa bi-dimensional da composição de butano para o caso de mistura ternária.

6.2 Óleo real

Primeiramente apresentaremos o mapa da viscosidade se não levássemos em conta a variação composicional, quer dizer só tendo em conta o perfil térmico. Este gráfico foi comparado com cada um dos mapas obtidos da viscosidade, com a finalidade de determinar que fração da variação da viscosidade corresponde ao perfil térmico e que fração corresponde ao perfil composicional.



Figura 6.11: Mapa da viscosidade do reservatório devido ao perfil térmico, a variação total foi 20% do extremo mais frio ao mais quente.

6.2.1 $k=0$ mD (Livre de convecção)

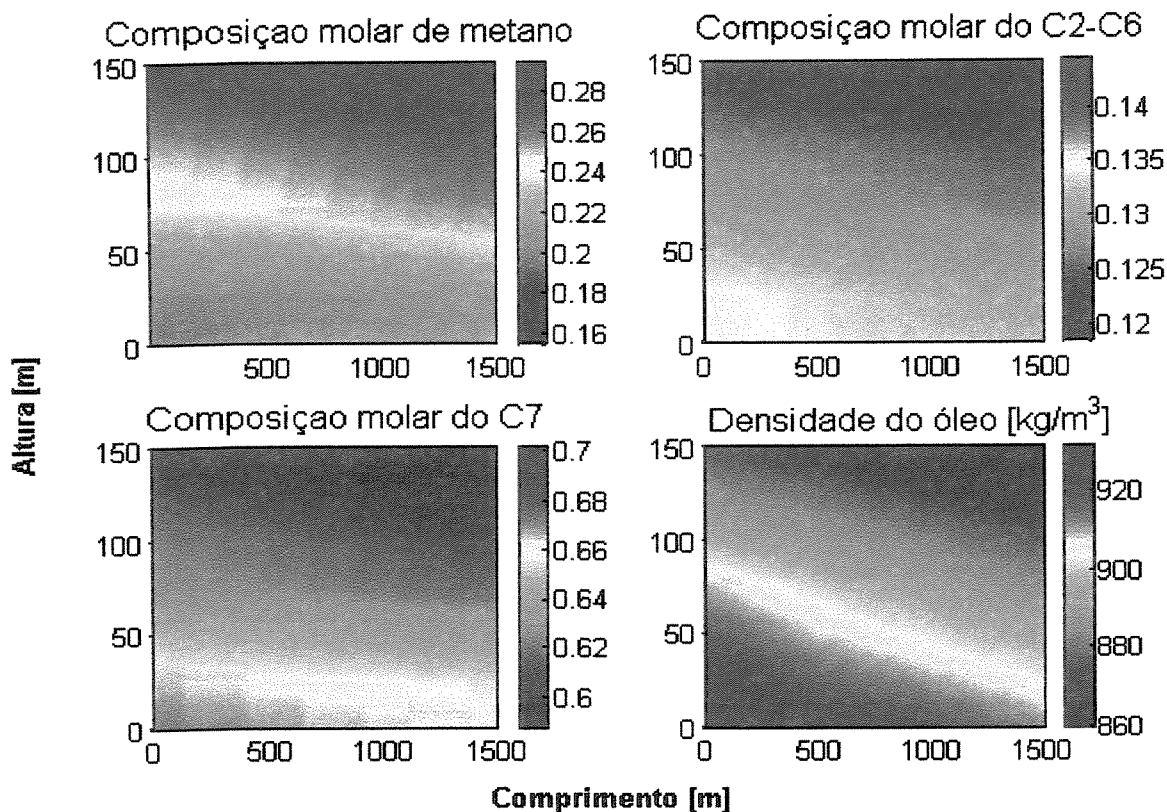


Figura 6-12: Resultado dos mapas de composição e densidade da mistura, obtida no simulador termodinâmico para o caso de difusão pura ($k=0$).

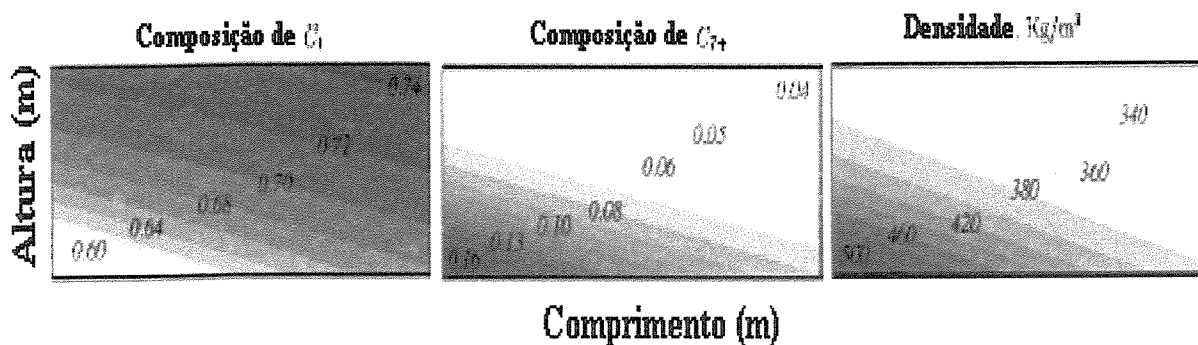


Figura 6-13: Resultado obtido na simulação termodinâmicas no trabalho de Firoozabadi (2000).

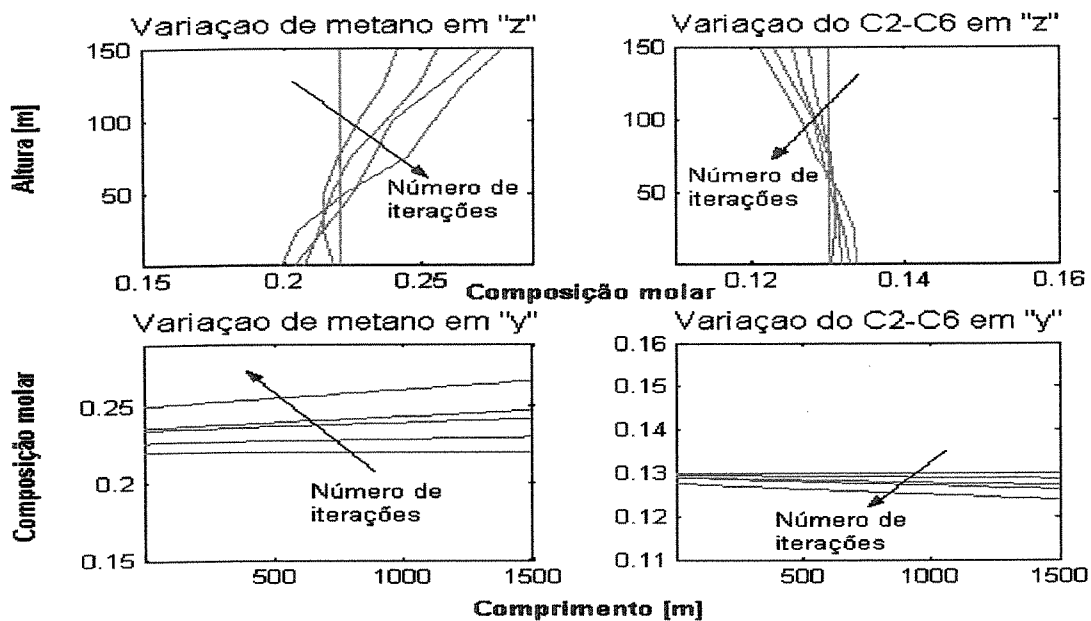


Figura 6-14: Representação das variações composicionais

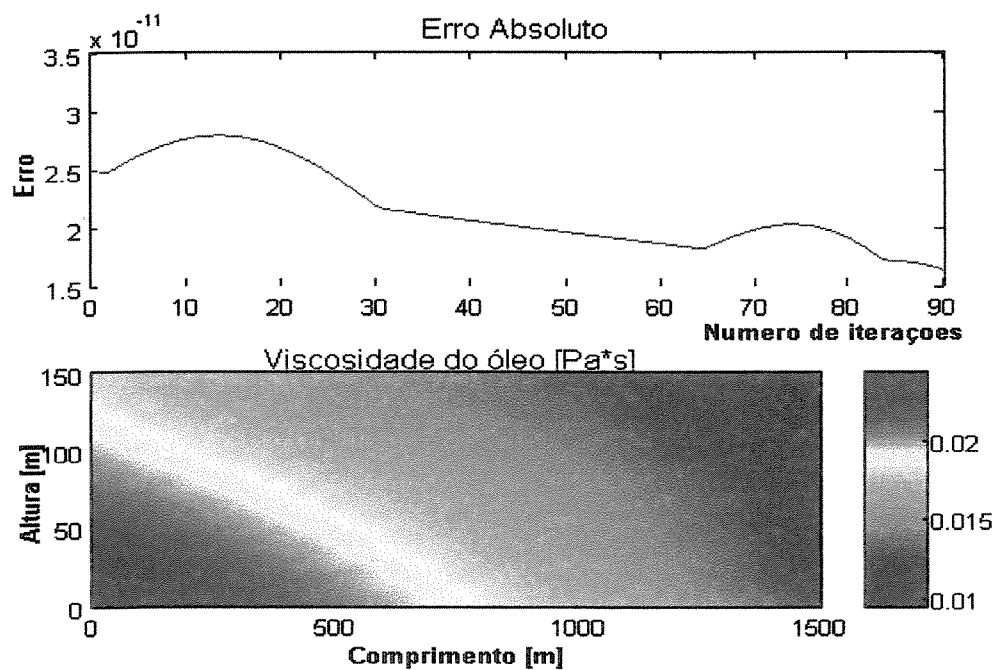


Figura 6-15: Acima,o erro absoluto; embaixo, o mapa de viscosidade no reservatório, onde a variação total da viscosidade foi de 130%.

6.2.2 Aumentando o coeficiente de difusão térmica (D_c^T):

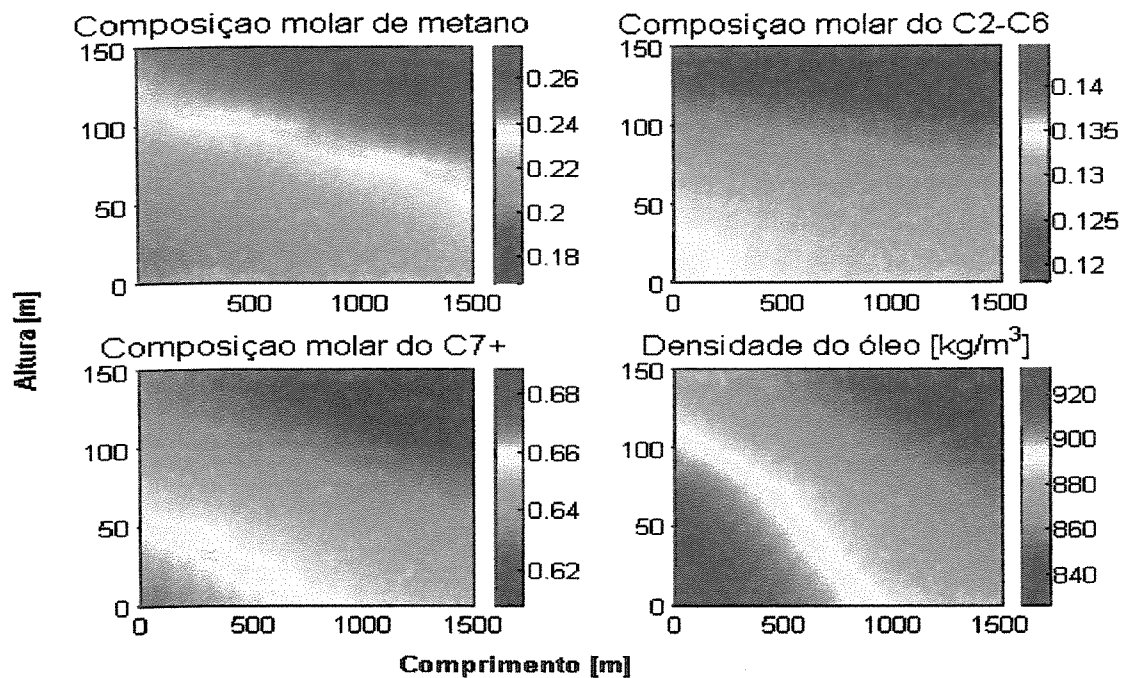


Figura 6-16: Mapa de composição dos três pseudo-componentes e a densidade da mistura para a simulação feita com um coeficiente de difusão térmica maior e $k=0$ mD.

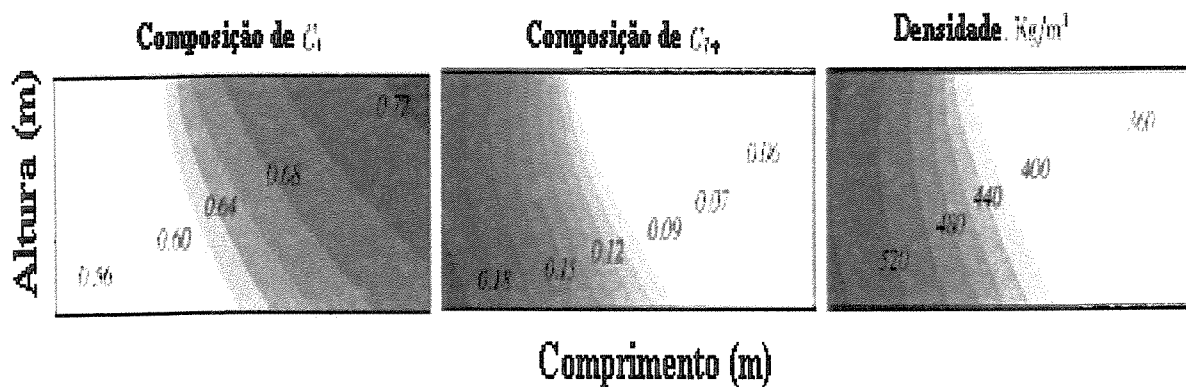


Figura 6-17: Resultado gerado por Firoozabadi para $k=0$ mD, quando aumenta o coeficiente de difusão respeito do caso anterior.

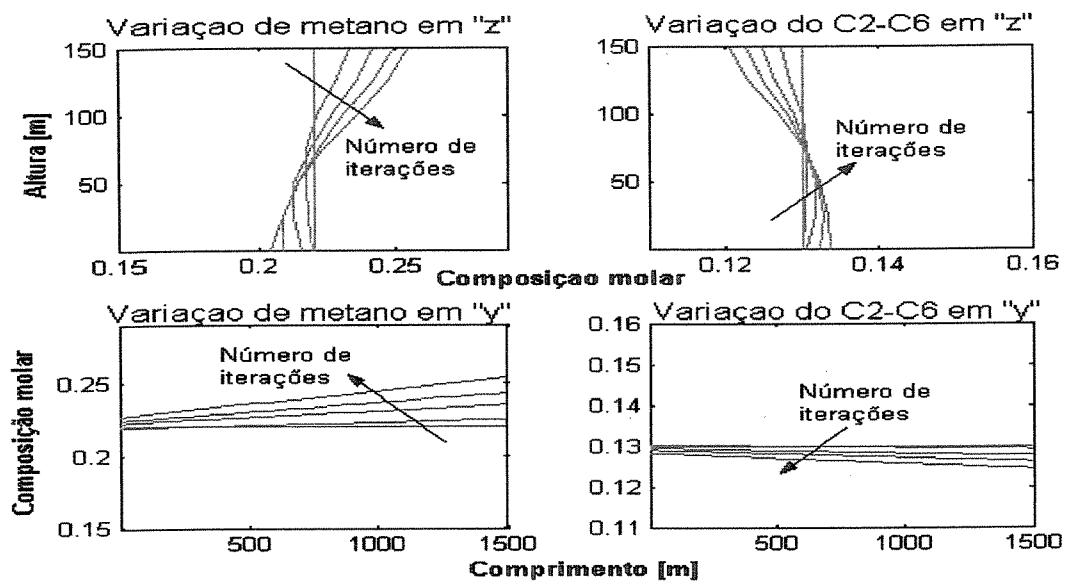


Figura 6-18: As figuras superiores representam a variação composicional vertical de metano e etano, respectivamente, na posição $y=750$ m. As figuras inferiores representam a variação composicional horizontal de metano e etano, respectivamente, na posição $z=75$ m.

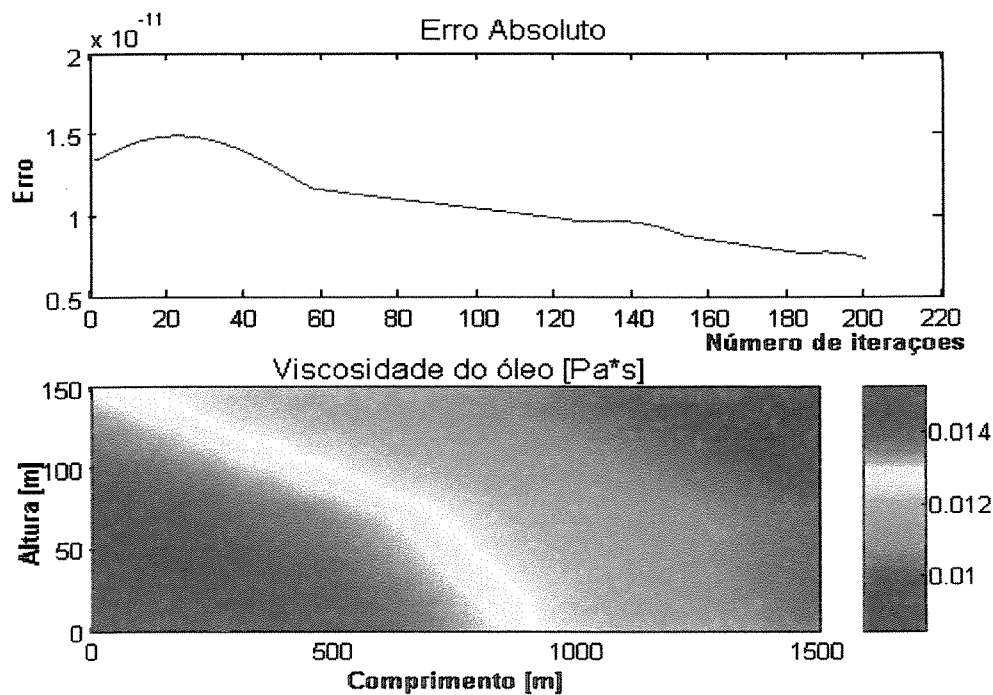


Figura 6-19: Acima, o erro absoluto, embaixo o mapa de viscosidade do reservatório, onde a variação da viscosidade do extremo mais quente ao mais frio foi de 67%.

6.2.3 $k=10 \text{ mD}$ (convecção + difusão)

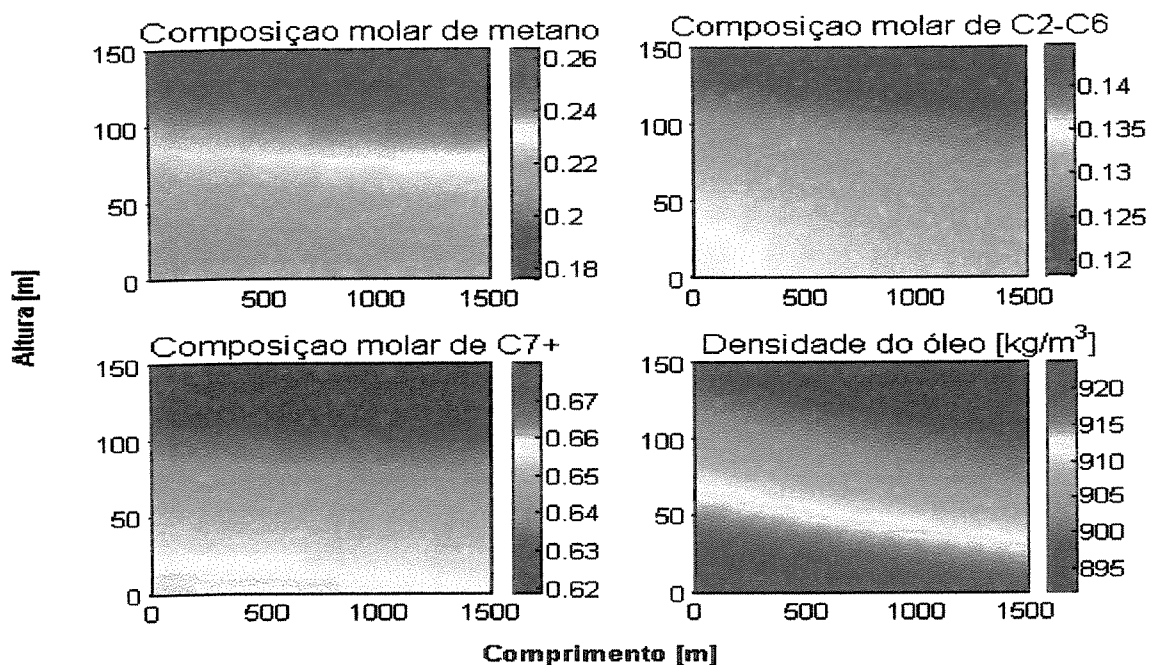


Figura 6-20: Representação do mapa de composição de cada um dos pseudo-componentes e a densidade da mistura dentro do reservatório para $k=10 \text{ mD}$.

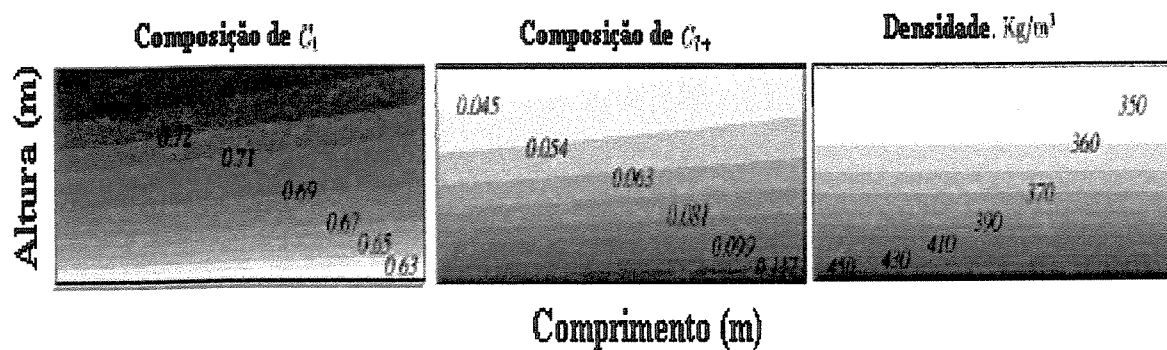


Figura 6-21 De esquerda a direita esquematizamos o mapa de concentração de metano e do componente pesado, e no canto esquerdo o mapa de densidade no reservatório obtido no trabalho do Firoozabadi (2000).

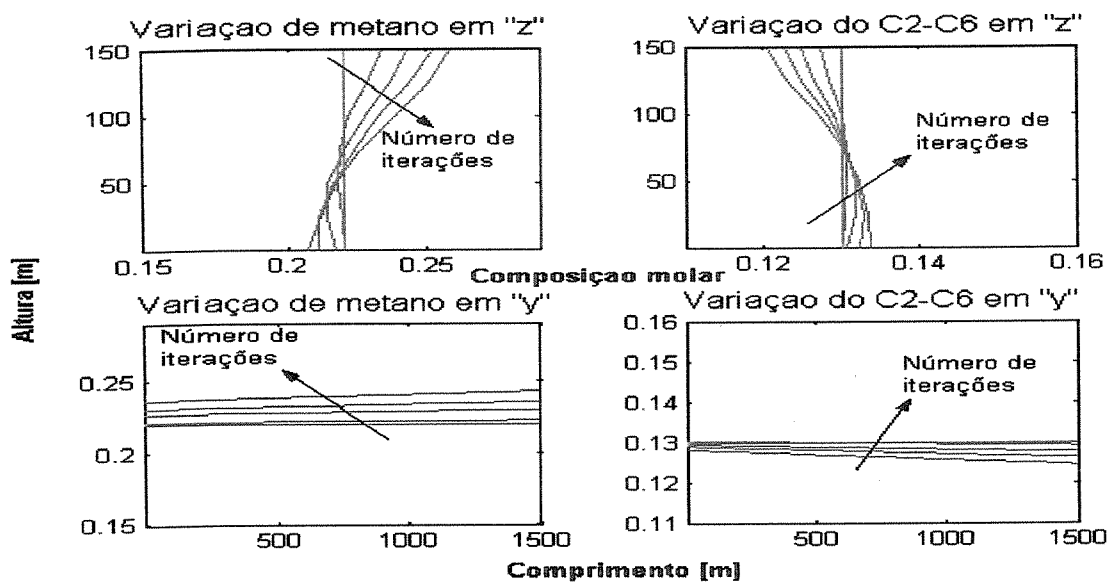


Figura 6-22: Variação composicional nos sentidos horizontal e vertical ($k=10\text{mD}$).

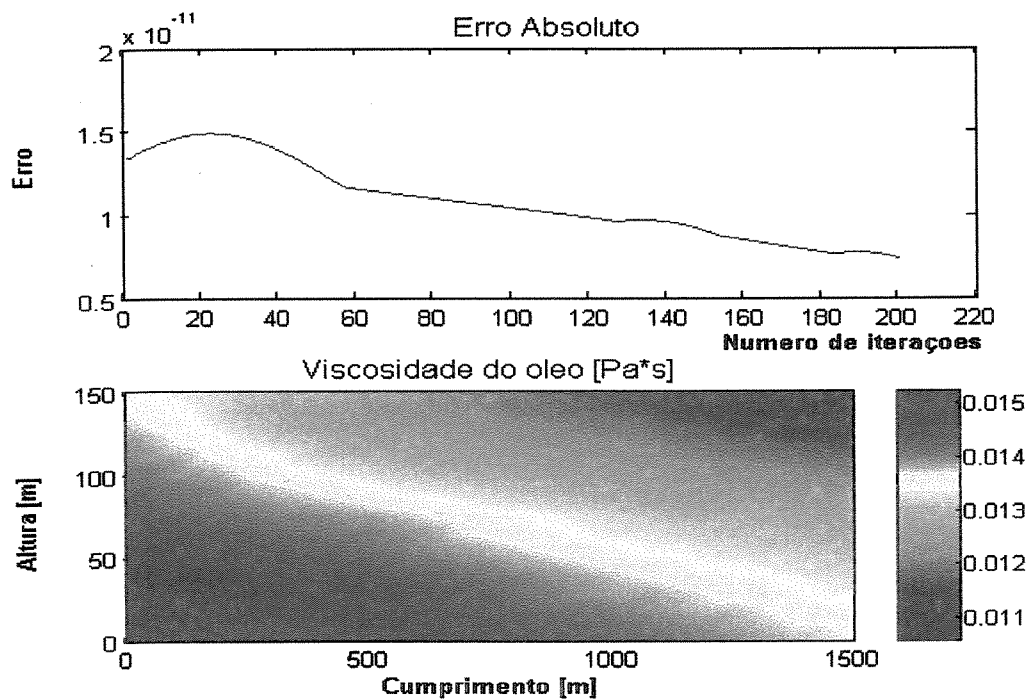


Figura 6-23: Acima, o erro absoluto, embaixo o mapa de viscosidade do reservatório ($k=10\text{mD}$), a variação total da viscosidade foi de 50% do extremo mais frio ao mais quente.

Tabela 6.1: Resultados relevantes da mistura ternária.

		x_{topo}^1	x_{fundo}^1	$r = \frac{x_{topo}^1}{x_{fundo}^1}$
k=0 mD	Nosso trabalho	0.245	0.254	0.965
	Firoozabadi	0.244	0.256	0.953
k=1 mD	Nosso trabalho	0.248	0.252	0.984
	Firoozabadi	0.238	0.262	0.908
k=10 mD	Nosso trabalho	0.245	0.252	0.972
	Firoozabadi	0.248	0.253	0.980

Tabela 6.2: Resultados relevantes da mistura real.

		x_1^{topo}	x_1^{fundo}	$r = \frac{x_{topo}^1}{x_{fundo}^1}$	ρ_1^{topo}	ρ_1^{fundo}	$r_2 = \frac{x_{topo}^1}{x_{fundo}^1}$	μ_1^{topo}	μ_1^{fundo}	$r_3 = \frac{x_{topo}^1}{x_{fundo}^1}$
k=0 mD	Nosso trabalho	0.29	0.16	1.813	860	930	0.925	0.01	0.023	0.435
	Firoozabadi	0.74	0.6	1.233	330	500	0.660	---	---	---
k=1 mD	Nosso trabalho	0.27	0.17	1.588	830	930	0.892	0.009	0.015	0.600
	Firoozab.	0.72	0.54	1.333	350	540	0.648	---	---	---
k=10 mD	Nosso trabalho	0.26	0.18	1.444	890	915	0.973	0.011	0.015	0.733
	Firoozab.	0.74	0.63	1.175	340	450	0.756	---	---	---

6.3 Discussão de resultados

Analisando os mapas de composição e comparando-se a Figura 6-1 com a Figura 6-2, a Figura 6-4 com a Figura 6-5, e por último a Figura 6-98 com a Figura 6-109, resulta que, para diferentes permeabilidades da rocha, valores próximos da segregação composicional tanto

qualitativa como quantitativamente. Quer dizer que os resultados de nossa simulação numérica correlacionam muito bem com os resultados obtidos por Firoozabadi (2000).

Os mapas do campo de fluxo total dos componentes metano e etano representados na Figura 6-1, na Figura 6-4 e na Figura 6-98, servem como referência qualitativa do sentido de migração de cada componente. Este campo de fluxo vai diminuindo ao longo do pseudo-transiente, até o denominado equilíbrio dinâmico, onde os fluxos difusivo e convectivos têm sentidos opostos e se anulam, atingindo assim o equilíbrio termodinâmico e por tanto a convergência do sistema.

Esta existência de fluxos difusivos e convectivos, pode ser justificada, também, através da Figura 6-7, na qual o perfil horizontal de velocidade vai caindo com o tempo (este mesmo fato acontece com a componente vertical, como também com as componentes do fluxo difusivo)

O componente leve, metano em nosso caso, vai para o extremo quente do fundo do reservatório. Isto pode ser atribuído ao fato que a difusão térmica tem mais influência que a difusão molecular e a difusão por pressão (e mais ainda que a convecção devido a que estamos trabalhando a baixas permeabilidades). Como para o metano o coeficiente é negativo, este migra para o ponto quente do reservatório.

A permeabilidade não tem um papel importante na definição do sentido de fluxo, pelo menos em condições de trabalho longe do ponto crítico. O parâmetro que define o sentido de segregação é a difusão; a permeabilidade simplesmente aumenta ou diminui o gradiente, porém, não inverte os sentidos de fluxo.

Analisando a mistura ternária podemos ver que os perfis composicionais são predominantemente horizontais. Isto pode ser justificado porque a baixos valores de permeabilidade temos:

$$-\frac{D^T \cdot T_z}{D^P P_z} > 1,$$

predominando o gradiente horizontal, onde P_z é o gradiente de pressão vertical.

Comparando a Figura 6-1, a Figura 6-4 e a Figura 6-8, vemos que a variação do gradiente composicional não tem uma relação linear com a permeabilidade do reservatório, atingindo um ponto máximo de segregação a permeabilidades baixas, a partir do que o gradiente cai na proporção $1/k$; como se o efeito de predominância convectiva (altas permeabilidades) tendesse a “homogeneizar” o reservatório em relação à composição.

Quanto à mistura de óleo real, antes de entrar nas discussões de resultados, é oportuno esclarecer que a mistura simulada em nosso programa tem os mesmos componentes que o gás condensado simulado por Firoozabadi, porém em proporções diferente, nossa mistura tem maior fração de componentes pesados e menos de metano ($\rho_{\text{óleo Real}}=900 \text{ kg/m}^3$), enquanto a densidade da mistura usada pelo outro trabalho foi de $\rho_{\text{Gas Condensado}}=400 \text{ kg/m}^3$. Daí que as comparações quantitativas não são válidas. Isto foi programado para evitar a região das próxima ao ponto crítico, e para poder aplicar a hipótese de coeficientes de difusividade constantes.

Na Figura 6-12, na Figura 6-16 e na Figura 6-20 observamos a migração do componente mais leve para o base e da fração pesada para o fundo, fenômeno que é observado na maioria dos reservatórios, ao contrario de misturas ternárias. Este fato pode ser atribuído à não idealidade da mistura, que provoca o aumento dos coeficientes de interação binária; neste caso são muito mais relevantes e os coeficientes de difusão por pressão e difusão molecular, que têm um efeito de “puxar” os mais leves para o base.

Se comparamos a Figuras 6.12 e 6.16, podemos afirmar que um aumento no coeficiente de difusão térmica (através do fator τ da equação A.8 do Apêndice A) produz maior segregação horizontal na concentração e na densidade da mistura. A determinação precisa é de muita importância no momento de estudar este tipo de fenômenos, uma vez que não se tem resultados concretos sobre os cálculos dos coeficientes de difusão em misturas de multicomponentes .

Da Figura 6-12 e da Figura 6-20, podemos definir o papel da permeabilidade no reservatório: o aumento desta propriedade gera uma diminuição dos perfis horizontais de composição e densidade da mistura, assim como uma menor segregação no reservatório.

Na simulação termodinâmica realizada por Firoozabadi (2000) para um gás condensado, foram utilizados 6 componentes, enquanto que em nosso caso usamos 3 pseudo-componentes.

Comparando os resultados da Figura 6-132 com Figura 6-13, da Figura 6-16 com Figura 6-17, e Figura 6-20 com a Figura 6-21; observamos que a segregação de nosso óleo real responde ao mesmo comportamento que o resultado obtido para o gás condensado, o que pode corroborar que a hipótese utilizada de pseudo-componentes é aplicável a misturas multicomponentes.

De comparar as: Figura 6.11 com a Figura 6.15 e com a Figura 6.23, podemos ressaltar que a viscosidade apresenta uma maior segregação quando a permeabilidade nula e que, no caso de fluxo difusivo puro, a variação da viscosidade devido ao **gradiente térmico** representa o **25%** da variação total, onde o outro **75%** representa a variação por **segregação composicional**. No caso de difusão+convecção ($k=10\text{md}$) a variação da viscosidade devido ao **gradiente térmico** representa o **60%** e o restante **40%** corresponde à **segregação composicional**.

Capítulo 7

Conclusões e recomendações

Ainda que a segregação composicional vertical seja um fenômeno observado em muitos reservatórios, os processos de difusão e convecção apresentados neste trabalho existem somente em certo tipo de reservatório, como em aqueles que, devido a estarem perto do talude marinho, apresentam gradiente térmico horizontal no reservatório. Esta condição é necessária para a existência de fluxo dentro do reservatório.

Em nosso trabalho não foram simuladas misturas que se encontram nas regiões próximas do ponto crítico, uma vez que isto é um inconveniente devido ao fato de não podemos aplicar a aproximação de Oberbeck-Boussinesq no cálculo do mapa de densidades do reservatório, como também não é válida a hipótese de coeficientes de difusão constantes em todos os pontos do reservatório e ao longo do pseudo-transiente.

7.1 Conclusões

As principais conclusões do estudo foram:

- Não existe um comportamento padrão para misturas multicomponentes não ideais, a priori, sobre o sentido de segregação dos componentes. Como vimos neste trabalho, em misturas que podemos considerar como ideais (metano-etano-butano), o componente mais leve migra para o fundo quente do reservatório, devido ao componente de fluxo térmico difusivo ($C \cdot D_1^T \cdot \nabla T$) prevalecer no sistema. Ao

contrário, no caso de misturas de óleo reais, onde devido ao fato do coeficiente de interação binária ser maior, tem-se um aumento da difusão molecular e por pressão, o que “puxam” os mais leves para cima do reservatório.

- Para uma melhor caracterização do reservatório, é importante a verificação da presença de gradiente térmico horizontal, ainda que este não produza variação das propriedades termodinâmicas no sentido horizontal, como foi observado nas misturas de óleo real e gás condensado.
- Nos pontos do diagrama (P, T) afastados do ponto crítico a permeabilidade da rocha não define o sentido de segregação da mistura de hidrocarbonetos.
- Um dos parâmetros mais difíceis de estimar foi o coeficiente de difusão, o qual não tem sido amplamente estudado em misturas de multicomponentes não ideais, e portanto não é levado em conta em muitos estudos.
- O sentido de segregação de um componente pode se inverter quando as proporções da mistura variam, devido à que os coeficientes de difusão podem inverter o sinal.
- Ainda que na tenha sido simulado este caso, podemos deduzir que segregação composicional é maior nas regiões do reservatório mais próximas ao ponto crítico devido ao aumento dos coeficientes de difusão térmica e as coeficientes de difusão molecular cruzados (D_{12}^M, D_{21}^M).

7.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Avançar na simulação termodinâmica, aumentando o número de componentes considerados na mistura de pseudo-componentes.
- Introduzir o cálculo dos coeficientes de difusão em nosso algoritmo, para permitir trabalhar em regiões próximas ao ponto crítico.

- Introduzir um algoritmo que permita calcular a pressão de saturação ponto a ponto no reservatório, bem como outras propriedades, tais como razão de solubilidades e densidade ($^{\circ}\text{API}$) do óleo morto.
- Simular reservatórios de óleos mais pesados, que são aqueles que têm maior problema devido a apresentarem grande variação de viscosidade, tornando assim, inviável a produção nas regiões mais profundas do reservatório, por ser aquele óleo quase sólido.
- Acoplar este modelo termodinâmico a modelos de deposição de asfaltenos no fundo do reservatório (formação de *tar-mat*).

Referências Bibliográficas

- Belery, P.; da Silva, F. V. *Gravity and Thermal Diffusion in Hydrocarbon Reservoir*. In: THIRD CHAIK RESEARCH PROGNUM, Copenhagen, Jun 11-12 1990.
- Campagnolo, E. A. *Determinação do Comportamento Volumétrico e Equilíbrio de Fases de Óleos Asfáltico usando Equação de Estado*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 128p. Dissertação de Mestrado 1992.
- Chaback, J. J. *Discussion of Treatment of Variations of Composition With Depth in Gas-Condensate Reservoir*. SPERE, p.157-159, Feb 1992.
- Chaudron, J.; Asselineau, L.; Renon, H. *Mixture Properties and Vapor-Liquid Equilibria by Modified Redlich-Kwong Equation of State*. Chem. Eng. Sci., v. 28, p.1991, Feb 1973.
- Conrad, P. G.; Gravier, J. F. *Peng-Robinson Equation of State Checks Validity of PVT Experiments*. Oil and Gas J., p.77-86, Apr 1980.
- Dysthe, D. K.; Hafskjold, B. *Inter- and Intradiffusion in Liquid Mixtures of Methane and n-Decane*. Int. J. Thermophys, v.16, p.1213, 1995.
- Faissat, R.; Knudsen, K.; Stenby, E. H.; Montel, F. *Fundamental Statements; about Thermal Diffusion for a Multicomponent Mixture in a Porous Media*. Fluid Phase Equilibria, p209-220, Sep 1994.
- Firozabaadi, A. *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. McGraw-Hill – New York. 355 p. 1999.

- Ghorayeb, K.; Firoozabadi, A. *Molecular, Modeling Multicomponent Diffusion and Convection in Porus Media*. SPE 62168, May 1999.
- Ghorayeb, K.; Firoozabadi, A. *Molecular, Pressure and Thermal Diffusion in Non-ideal Multicomponent Mixtures*. AIChE J., v.4, n.45, p.883, May 2000.
- Ghorayeb, K.; Firoozabadi, A. *Numerical Study of Natural Convection and Diffusion in Fractured Porus Media*. SPE 51347, Oct 1999.
- Ghorayeb, K.; Firoozabadi, A. *Theoretical Model of Thermal Diffusion Fact in Multicomponent Mixtures*. AIChE, v.6, n.5, p.892-899, May 2000.
- Goossens, A. G. *Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions*. Ind. Eng. Chem. Res., n.35, p.985-988, 1996.
- Grabowski, M. S.; Daubert, T. W. *A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations*. I&E.C. Process Des. Dev., v.17, n.4, p.443-454, 1978.
- Hayduk, W.; Minhas, B. S. *Correlations for Predictions of Molecular Diffusivities in Liquids*. Can. J. Chem. Eng., n.60, p.295-299, 1982.
- Hirstchberg A. *Role of Asphaltenes in compositional gradient of a Reservoir's Fluids Column*. SPE 13171, 1984.
- Holt, T.; Lindeberg, E.; Ratkje, S. K. *Effect of Gravity and Temperature Gradient on Methane Distribution in Oil Reservoirs*. SPE 11761, 1983.
- Jacquim, D. *Interaction of Natural Convection and Gravity Segregation in Oil/Gas Reservoirs*. SPERE, p.233-245, May 1990.
- Katz, D. L.; Firoozabadi, A. *Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients*. J. Petrol. Technol., v.30, p.1649-1655, 1978.
- Kooijman, H. A.; Taylor, R. *Estimation of Diffusion Coefficient in a Multicomponent Liquid System*. Ind. Eng. Chem. Res., v.30, p.1217, 1991.

- Montel F.; Gouel P. L. *Prediction of Compositional Gradient in a Reservoir Fluid Column*. SPE 14410, Sep 1985.
- Montel, F. *Phase, Equilibria Needs for Petroleum Exploration and Production Industry*. Fluid Phase Equilibria, n.84, p.343-367, 1993.
- Montel, F.; Gouel, P. I. *Prediction of Compositional Grading in a Reservoir Fluid Column*. SPE 14410. In: 68TH ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF SPE, Las Vegas, Set. 22-25, 1985.
- Moreira, J. C. C. B. R. *Deposição de asfaltenos: Medidas experimentais e modelagem termodinâmica*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 159p. Dissertação de Mestrado 1993.
- Muskat, M. *Distribution of Non-Reacting Fluids in the Gravitational Field*. Physical Review, v.35, p.1394-1393, Jun 1930.
- Nghiem, L. X.; Hassam, M. S.; Nutakki, R.; George, A. E. D. *Efficient Modeling of Asphaltene Precipitation*. SPE 26642. In: 68TH ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF SPE, Houston, Texas, 3-6 Oct 1993.
- Pádua, K. G. *Oil Composition Variation in a Large Deep Water Field*. SPE 38948, may 1998.
- Pedersen, K. S.; Fredenslund, A.; Christensen, P. L.; Thomassen, P. *Viscosity of Crude Oils*. Chemical Engineering Science, v.39, n.6, p.1011-1016, 1984.
- Peneloux, A.; Rauzy, E., Freze, R. *A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes*. Fluid Phase Equil., v.8, p.7-23, 1982.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. *New Two-Constant Equation of State*. Ind. Eng. Chem. Fundam., v.15, p.59-64, 1976.
- Riemens, W. G.; Schulte, A. M.; Jong, N. *Birba Field PVT Variations Along the Hydrocarbon Column and Confirmatory Field Testes*. JPT , v.40, n.1, p.83 –88, Jan 1988.

- Riley, M.; Firoozabadi A. *Compositional Variation in Hydrocarbon Reservoirs with Natural Convection and Difusion*. AIChE Journal, v.44, n.2, p.452-465, Feb 1998.
- Sage, B. H.; Lacey, W. N. *Gravitational Concentration Gradients in Static Columns of Hydrocarbon Fluids*. AIME, v.132, p.120-131, 1938.
- Santos, P. C. S. *Precipitação de Parafina em Mistura de Petróleo: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 227p. Dissertação de Mestrado 1994.
- Schiozer, D. J. *Estudo de um Modelo Composicional para Simulação de Reservatórios*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, 128p. Dissertação de Mestrado 1989.
- Schulte, A. M. *Compositional Variations within a Hydrocarbon Column due to Gravity*. SPE 9235. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, Dallas, Sept 21-24, 1980.
- Soave, G. *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*. Chem. Eng. Sci., p.1197-1203, v.27, 1972.
- Vignes, A. *Diffusion in Binary Solution*. Ind. Eng. Chem. Res., v.5, p.189, 1966.
- Wheaton R. *Treatment of Variation of Composition with Depth on Gas-Condensate Reservoir*. SPE 18267, May 1999.
- Whitson, C. H. *Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions*. SPEJ, v.23, n.4, p.683-694, Aug 1983.
- Younglove, B. A.; Ely, J. F. *Thermophysical Properties of Fluids.II—Methane, Ethane, Propane, Iso-Butane and Normal-Butane*. J. Phys. Chem. Ref., v.16, p.577, 1987.

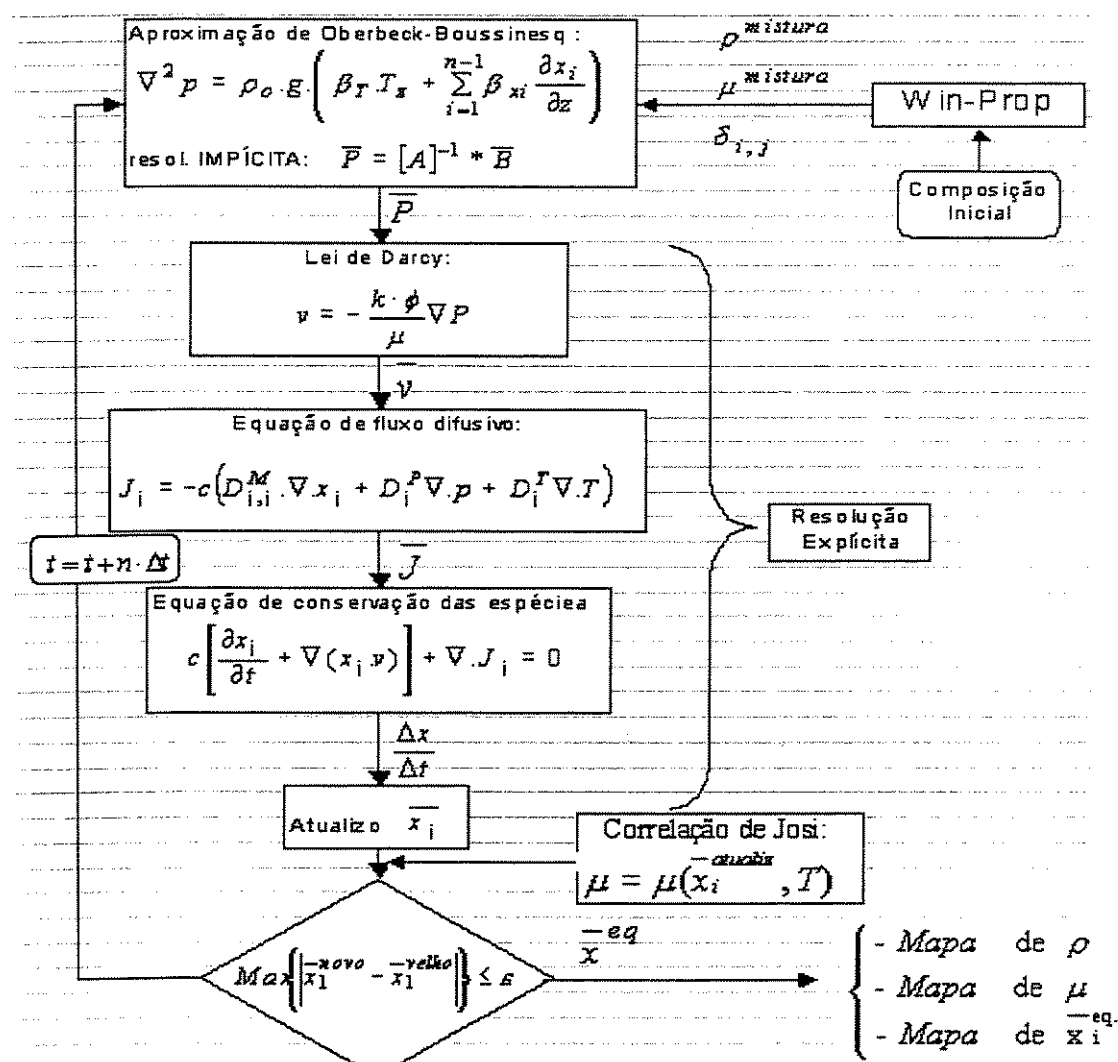
Apêndice

I- Programas e software utilizados no trabalho:

-**Matlab** (Linguagem técnico de computação): *Version 6.1.0.450 Release 12.1 (2001).*

-**Win Prop**: da *CMG (Computer modelling Group) Technologies Launcher Version 2002.1*

II- Fluxograma do programa de simulação termodinâmica de fluxo:



Anexos

Anexo A: Cálculo dos coeficientes de difusão mássica, térmica e de pressão

A.1 Cálculo do coeficiente de Difusão Molecular.

Primeiramente devemos estimar o coeficiente de difusão a diluição infinita usando a correlação de Hayduk-Minhas (1982):

$$D_{ij}^{\infty} = 13,3 * 10^{-8} . T^{1,47} \eta_j^{[10,2/V_i - 0,791]} V_i^{-0,71} \quad i, j = 1, \dots, n \quad i \neq j \quad A.1$$

onde T , η_i e V_i são a temperatura, a viscosidade e o volume molar na temperatura de ebulição respectivamente (Younglove 1987).

Kooijman-Taylor (1991) proporem a seguinte correlação para calcular o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan : D_{ij} para misturas de multicomponentes:

$$D_{ij} = \left[D_{ij}^{\infty} \right]^{x_j} \left[D_{ji}^{\infty} \right]^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^n \left[D_{ik}^{\infty} D_{jk}^{\infty} \right]^{x_k / 2} \quad i, j = 1, \dots, n - 1 \quad A.2$$

onde x_i é a fração molar do componente “i” .

Logo calculo a Matriz quadrada B de ordem n-1 usando os D_{ij} calculados acima, os elementos dela estão dados por:

$$\begin{cases} B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \\ B_{ij} = -x_i \left[\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right] \end{cases} \quad A.3$$

A matriz de fatores termodinâmicos é calculada da seguinte forma:

$$\Gamma_{ij} = x_i \frac{\partial \ln(f_i)}{\partial x_j} \bigg|_{x_j, T, P} \quad \text{A.4}$$

para o qual usamos a equação de Peng-Robinson (:

$$\ln f_i = \ln(x_i P) + \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - b) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^c x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B} \right] \quad \text{A.5}$$

onde Z , f_i , são a compressibilidade do fluido e a fugacidade do componente “i” respectivamente e os demais parâmetros já foram apresentados no Capítulo 4.

Agora sim, já estou em condições de calcular o coeficiente de difusão molar:

$$D^M = B^{-1} \cdot \Gamma_{ij} \quad \text{A.6}$$

A.2 Cálculo do coeficiente de Difusão Térmica.

$$Q_i^* = -\frac{\Delta \bar{U}}{\tau_i} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{x_j \Delta \bar{U}_j}{\tau_j} \right] \frac{\bar{V}_i}{\sum_{j=1}^n x_j \bar{V}_j}, i = 1, \dots, n \quad \text{A.7}$$

onde Q_i^* é o fluxo neto de transporte do componente “i”, $\Delta \bar{U}$ é a energia interna molar parcial, ΔU_i^{visc} e ΔU_i^{vap} são a energia de vaporização e energia de fluxo viscoso respectivamente.

$$\tau_i = \frac{\Delta U_i^{vap}}{\Delta U_i^{visc}} \quad \text{A.8}$$

$$k_{T_i} = \frac{M_i M_n x_n}{MRTL_{ii}} \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \left(\frac{Q_j^*}{M_j} - \frac{Q_n^*}{M_n} \right), i = 1, \dots, n-1 \quad \text{A.9}$$

$$D_i^T = a_{ni} D_{in} M \frac{k_{Ti}}{T} \quad \text{A.10}$$

A.3 Cálculo do coeficiente de Difusão de Pressão.

$$a_{ij} = \frac{M_i \cdot M_n}{M^2} \quad i = 1, \dots, (n-1) \quad \text{A.11}$$

$$D_{in} = \frac{M^2 R \cdot L_{ii}}{c M_i^2 M_n^2 x_i x_n} \quad i = 1, \dots, (n-1) \quad \text{A.12}$$

$$D_i^P = a_{in} \cdot D_{in} \frac{M_i \cdot x_i}{RT} \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \left[\sum_{j=1}^{n-1} x_j \bar{V}_j + \frac{M_n x_n}{M_k} \bar{V}_k - \frac{1}{c} \right], \quad i = 1, \dots, n-1 \quad \text{A.13}$$

Para uma mistura ternária

Cálculo dos coeficientes fenomenológicos para mistura ternária:

$$c_1 = \frac{M_1 x_1 + M_3 x_3}{M_1} \frac{\partial \ln(f_1)}{\partial x_2} \Big|_{P,T,x_1} + x_2 \frac{\partial \ln(f_2)}{\partial x_2} \Big|_{P,T,x_1} \quad \text{A.14}$$

$$c_2 = x_1 \frac{\partial \ln(f_1)}{\partial x_2} \Big|_{P,T,x_1} + \frac{M_2 x_2 + M_3 x_3}{M_2} \frac{\partial \ln(f_2)}{\partial x_2} \Big|_{P,T,x_1} \quad \text{A.15}$$

$$c_3 = \frac{M_1 x_1 + M_3 x_3}{M_1} \frac{\partial \ln(f_1)}{\partial x_1} \Big|_{P,T,x_2} + x_2 \frac{\partial \ln(f_1)}{\partial x_1} \Big|_{P,T,x_2} \quad \text{A.16}$$

$$c_4 = x_1 \frac{\partial \ln(f_1)}{\partial x_1} \Big|_{P,T,x_2} + \frac{M_2 x_2 + M_3 x_3}{M_2} \frac{\partial \ln(f_2)}{\partial x_1} \Big|_{P,T,x_2} \quad \text{A.17}$$

$$L_{11} = \frac{cM_3x_3}{R[c_2c_3 - c_1c_4]} [c_2D_{11}^M - c_4D_{12}^M] \quad \text{A.18}$$

$$L_{21} = \frac{cM_3x_3}{R[c_2c_3 - c_1c_4]} [c_2D_{21}^M - c_4D_{22}^M] \quad \text{A.21}$$

$$D_{12}^M = a_{13}D_{13}M_1x_1 \left(c_1 + c_2 \frac{L_{12}}{L_{11}} \right) \quad \text{A.23}$$

$$D_{22}^M = a_{23}D_{23}M_2x_2 \left(c_2 + c_1 \frac{L_{21}}{L_{22}} \right) \quad \text{A.25}$$

$$D_1^T = a_{31}D_{13}M \frac{k_{T_1}}{T} \quad \text{A.26}$$

$$D_2^T = a_{32}D_{23}M \frac{k_{T_2}}{T} \quad \text{A.27}$$

$$D_1^P = a_{13}D_{13} \frac{M_1x_1}{RT} \left[\frac{M_1x_1 + M_3x_3}{M_1} \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - \frac{1}{c} + \left(\frac{M_2x_2 + M_3x_3}{M_2} \bar{V}_2 + x_1 \bar{V}_1 - \frac{1}{c} \right) \frac{L_{12}}{L_{11}} \right] \quad \text{A.28}$$

$$D_2^P = a_{23}D_{23} \frac{M_2x_2}{RT} \left[\frac{M_2x_2 + M_3x_3}{M_2} \bar{V}_2 + x_1 \bar{V}_1 - \frac{1}{c} + \left(\frac{M_1x_1 + M_3x_3}{M_1} \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - \frac{1}{c} \right) \frac{L_{21}}{L_{22}} \right] \quad \text{A.29}$$

Com a finalidade de mostrar como uma mistura ternária, de Metanol(1)-Isobutanol(2)-Propanol(3), ao mudar as proporções, pode inverter o sinal do coeficiente de difusão molecular (e por tanto térmica e de pressão)

Calculado com as equações A.1 à A.6 ., extraído de Hendrick *et al.* (1991)

Coeficientes de difusão à diluição infinita D_{ij}^{∞} (10^{-9} m²/s)

A.4 Tabela comparativa de coeficientes de difusão molecular

$D_{12}^{\infty}=0,587$	$D_{21}^{\infty}=1,838$
$D_{13}^{\infty}=0,804$	$D_{31}^{\infty}=1,966$
$D_{23}^{\infty}=0,584$	$D_{32}^{\infty}=0,308$

Tabela A.1 Coeficientes de difusão de Fick (10^{-9} m²/s) a 303 K

x_1	x_2	x_3	D_{11}	D_{12}	D_{21}	D_{22}
0,2989	0,3490	0,3521	1,8690	-0,2129	-0,0043	2,2730
0,1496	0,1499	0,7005	1,5968	-0,0592	-0,0771	1,8132
0,1497	0,6984	0,1519	1,9652	0,00137	-0,1522	1,9284
0,6999	0,1497	0,1504	2,3041	-0,4019	0,1848	2,9969

Anexo B: Equação de Peng-Robinson

$$\ln \left[\frac{f_i}{y_i P} \right] = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - b) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^c y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{Z + 2,414 B}{Z - 0,414 B} \right] \quad \text{B.1}$$

$$a_i(Tc_i) = 0,45724 \cdot (R \cdot Tc_i)^2 / Pc_i \quad \text{B.2}$$

$$b_i(Tc_i) = 0,0778 \cdot R \cdot Tc_i / Pc_i \quad \text{B.3}$$

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j (a_{ij})^{1/2} \quad \text{B.4}$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} \cdot a_j^{1/2} \quad \text{B.5}$$

$$b = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad \text{B.6}$$

$$A = a \cdot P / (RT)^2 \quad \text{B.7}$$

$$B = b (P / RT) \quad \text{B.8}$$

correção de “a” e “b” com a temperatura:

$$a(T) = a(Tc) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad \text{B.9}$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad \text{B.10}$$

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad \text{B.11}$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log(Pc / 14,695)}{(Tc / Tb) - 1} \right] - 1 \quad \text{B.12}$$