

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por Eugenio André
Campagnolo e aprovada
pela comissão julgadora em 15/12/1992

R. Mohamed
ORIENTADOR

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO E

EQUILÍBRIO DE FASES DE UM ÓLEO ASFALTÊNICO

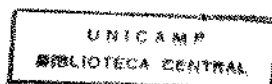
USANDO EQUAÇÃO DE ESTADO

Autor: Eugenio André/Campagnolo R/15

Orientador: Rahoma Sadik/Mohamed R

54/92

Dezembro/1992

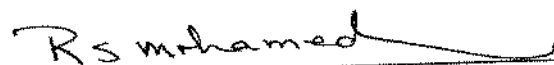


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A DISSERTAÇÃO "DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO VOLUMÉTRICO E EQUILÍBRIO DE FASES DE UM ÓLEO ASFALTÊNICO USANDO EQUAÇÃO DE ESTADO", ELABORADA POR EUGENIO ANDRÉ CAMPAGNOLO E APROVADA POR TODOS OS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA FOI ACEITA PELA SUBCOMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO COMO REQUISITO PARCIAL À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO.

CAMPINAS, 15 DE DEZEMBRO DE 1992

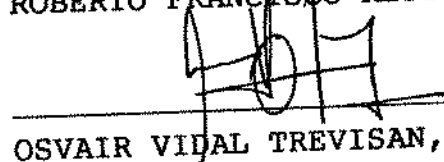
BANCA EXAMINADORA:



RAHOMA SADIK MOOHAMED, Ph.D.



ROBERTO FRANCISCO MEZZOMO, Ph.D.



OSVAIR VIDAL TREVISAN, Ph.D.

A MINHA ESPOSA RAQUEL,

AO MEU FILHO LUCAS

E AOS MEUS PAIS FRANCISCO E DIVA.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. RAHOMA SADIK MOHAMED pela sugestão do tema, orientação, dedicação e incentivo à realização do trabalho.

Ao engenheiro VALTER ANTONIO MONTEIRO BRANCO e ao químico REINALDO WASHINGTON SANTOS pela colaboração.

Aos colegas do curso de mestrado, pela amizade.

Aos professores e funcionários do departamento de engenharia de petróleo da UNICAMP, pela dedicação.

À PETROBRÁS, pela oportunidade.

RESUMO

É apresentado, nesse trabalho, uma avaliação dos resultados gerados por duas equações de estado (PENG-ROBINSON e SCHMIDT-WENZEL) para as composições das fases e propriedades volumétricas de um óleo asfáltênico, em condições de equilíbrio líquido-vapor, e também dos resultados gerados pela equação de PENG-ROBINSON para os parâmetros de solubilidade dos componentes do óleo.

Definido o equilíbrio líquido-vapor, as informações da fase líquida (óleo + asfaltenos) podem ser utilizadas na modelagem do equilíbrio líquido-pseudo-líquido (equilíbrio da fase asfáltênica).

Foi utilizada uma amostra coletada em condições de reservatório do poço 7-MRL-06-RJS do Campo de Marlin, na Bacia de Campos e foram realizados as seguintes análises PVT, utilizando uma célula PVT de alta pressão com janela de safira: pressão de bolha, expansão a composição constante, constantes de equilíbrio e liberação diferencial.

Inicialmente o óleo foi representado por 22 componentes hidrocarbonetos (C_1 até a fração C_{20+}) juntamente com o CO_2 e o N_2 separados e caracterizados por cromatografia gasosa (CG). O agrupamento dos componentes mostrou que a representação com apenas 4 componentes gera resultados praticamente iguais a representação com 24 componentes.

Uma análise de sensibilidade mostrou que a pressão crítica da fração C_{20+} é a propriedade com maior peso de influência na previsão da pressão de bolha pelas duas equações de estado utilizadas.

A equação de estado de PENG-ROBINSON, mesmo após o ajuste da pressão de bolha, gera resultados bastante inferiores aos dados experimentais para as propriedades volumétricas da fase

líquida. Realizando-se uma translação no volume molar da fração C_{20+} os resultados simulados ficaram muito próximos dos experimentais. A equação de SCHMIDT-WENZEL, que já considera uma translação de volumes para todos os componentes, apresentou resultados mais próximos aos dados experimentais de que a equação de P-R sem este ajuste. Porém, estas previsões foram piores que que aquelas previstas pela equação de PENG-ROBINSON com ajuste volumétrico (translação de volumes).

ABSTRACT

This work presents an evaluation of the results generated by two equations of state (PENG-ROBINSON and SCHMIDT-WENZEL) for the phase compositions and volumetric properties of an asphaltenic oil vapour-liquid equilibrium. Solubility parameters of the oil components were also calculated using the PENG-ROBINSON equation of state.

Once vapour-liquid equilibrium is defined, the information concerning the liquid phase (oil + asphaltenes) can be employed in the modelling of the liquid-pseudoliquid (or solid) equilibrium, i.e., the formation of the asphaltenic phase.

The samples used in this work were obtained at reservoir conditions of the well 7-MRL-06-RJS, Marlin Field, Campos Basin (Brazil). The following PVT analysis were performed: bubble point pressure, constant composition expansion, equilibrium constants, and differential vaporization.

The oil was first represented by 22 hydrocarbon components from C_1 to C_{20+} in addition to CO_2 and N_2 , as separated and characterized by gas chromatography. The lumping of components into only 4 major pseudo-components provided results as good as those obtained with the 24-component representation.

The volumetric properties of the liquid phase obtained with the PENG-ROBINSON equation of state with a bubble point pressure fit were found in poor agreement with experimental data. A translation in the molar volume of the C_{20+} fraction generated predictions that were in very close agreement with experimental data. The results obtained with the SCHMIDT-WENZEL equation of state, which implicitly consider a volume translation in all components, were better than those obtained with P-R but not as good as the results obtained with PENG-ROBINSON equation of state with volume translation in C_{20+} fraction.

ÍNDICE

	Página
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 MODELOS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO DA FASE ASFALTÊNICA.....	3
2.1 HISTÓRICO.....	3
2.2 MODELO DE HIRSCHBERG.....	4
3.0 MODELO TERMODINÂMICO PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	9
3.1 EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	11
3.2 EQUAÇÃO DE SCHMIDT-WENZEL.....	14
4.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
4.1 AMOSTRA DE ÓLEO UTILIZADA.....	21
4.2 ANÁLISES PVT.....	21
4.2.1 PRESSÃO DE BOLHA.....	24
4.2.2 EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE.....	26
4.2.3 CONSTANTES DE EQUILÍBRIO.....	27
4.2.4 COMPOSIÇÃO TOTAL DO FLUIDO.....	28
4.3 ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA.....	29
5.0 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	31
5.1 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	31
5.2 COMPOSIÇÃO DO FLUIDO.....	48
5.2.1 CONCENTRAÇÃO MOLAR DA FASE LÍQUIDA.....	48
5.2.2 RECOMBINAÇÃO DO FLUIDO.....	52
5.2.2.1 MÉTODO DA EQUAÇÃO DE ESTADO.....	52
5.2.2.2 MÉTODO UTILIZADO.....	54
5.3 DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR POR VPO..	56
6.0 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	59

7.0 RESULTADOS SIMULADOS (PREVISÕES E AJUSTES).....	68
7.1 RESULTADOS SIMULADOS PELA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	68
7.2 RESULTADOS SIMULADOS PELA EQUAÇÃO DE SCHMIDT-WENZEL.....	74
8.0 MÉTODO DE TRANSLAÇÃO DE VOLUMES.....	81
8.1 INTRODUÇÃO AO MÉTODO.....	81
8.2 APLICAÇÃO DO MÉTODO.....	84
9.0 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	88
10.0 REDUÇÃO DO NÚMERO DE COMPONENTES.....	98
10.1 ESCOLHA DO AGRUPAMENTO MAIS REPRESENTATIVO.....	102
11.0 PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE.....	112
12.0 EXISTÊNCIA DE UMA TERCEIRA FASE.....	117
13.0 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	119
14.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122
APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS.....	126
APÊNDICE B - DADOS DE ENTRADA DO PROGRAMA.....	127
APÊNDICE C - LISTAGEM DO PROGRAMA.....	129

LISTA DE FIGURAS

Foto 1 Célula PVT utilizada nos ensaios.....	23
2.1 Modelo teórico da solubilidade dos asfaltenos.....	8
4.1 Variação da compressibilidade do fluido no ponto de bolha.	25
5.1 Método gráfico para obtenção da temperatura de ebulição média das frações separadas por CG.....	35
5.2 Relação entre o peso molecular da fração e o número de átomos de carbono.....	39
5.3 Relação entre a temperatura de ebulição média das frações e o peso molecular.....	42
5.4 Relação entre a pressão crítica e o peso molecular.....	45
5.5 Relação entre a temperatura crítica e o peso molecular....	46
5.6 Relação entre o fator acêntrico e o peso molecular.....	47
7.1 Densidade do gás experimental e prevista pela equação de P-R sem translação de volumes.....	71
7.2 Fator volume de formação do gás experimental e previsto pela equação de P-R sem translação de volumes.....	72
7.3 Concentração molar do metano na fase vapor experimental e prevista pela equação de P-R sem translação de volumes..	73
7.4 Fração volumétrica da fase vapor experimental e prevista pela equação de P-R sem translação de volumes..	75
7.5 Densidade do óleo experimental e prevista pela equação de P-R sem translação de volumes.....	76
7.6 Fator volume de formação do óleo experimental e previsto pela equação de P-R sem translação de volumes....	77
7.7 Razão de solubilidade experimental e prevista pela equação de P-R sem translação de volumes.....	78
9.1 Concentração molar do metano na fase vapor experimental e prevista pelas equações de P-R com TV e S-W.....	91
9.2 Fração volumétrica de vapor experimental e prevista pelas equações de P-R com TV e S-W.....	92
9.3 Densidade do gás experimental e prevista pelas equações de P-R com TV e S-W.....	93
9.4 Fator volume de formação do gás experimental e previsto pelas equações de P-R com TV e S-W.....	94
9.5 Densidade do óleo experimental e prevista	

pelas equações de P-R com TV e S-W.....	95
9.6 Fator volume de formação do óleo experimental e previsto	
pelas equações de P-R com TV e S-W.....	96
9.7 Razão de solubilidade experimental e prevista	
pelas equações de P-R com TV e S-W.....	97
10.1 Efeito do agrupamento na pressão de bolha simulada.....	101
10.2 Concentração do componente 1 prevista	
por diferentes agrupamentos.....	105
10.3 Fração volumétrica da fase vapor prevista	
por diferentes agrupamentos.....	106
10.4 Densidade do gás prevista por diferentes agrupamentos....	107
10.5 Fator volume de formação do gás prevista	
por diferentes agrupamentos.....	108
10.6 Densidade do óleo prevista por diferentes agrupamentos...	109
10.7 Fator volume de formação do óleo previsto	
por diferentes agrupamentos.....	110
10.8 Razão de solubilidade prevista	
por diferentes agrupamentos.....	111

NOMENCLATURA

- a constante da equação de estado
- b constante da equação de estado
- b_o fator volume de formação do óleo (m^3/m^3std)
- b_g fator volume de formação do gás (m^3/m^3std)
- c fator de translação de volumes para a fase
- c_i fator de translação de volumes para um componente puro
- d coeficiente da correlação de JHAVERI-YOUNGREN
- e coeficiente da correlação de JHAVERI-YOUNGREN
- $f_{i,puro}$ fugacidade do componente puro
- $f_{j,i}$ fugacidade do componente i na fase j
- F_v fração volumétrica de vapor
- K_i constante de equilíbrio do componente i
- M peso molecular
- n número de componentes
- P pressão (KPa)
- P_c pressão crítica (KPa)
- P_r pressão reduzida = P/P_c
- R constante universal dos gases
- R_s razão de solubilidade (m^3/m^3std)
- RGO razão gás óleo
- s fator de translação de volume adimensional
- T temperatura (K)
- T_c temperatura crítica (K)
- T_r Temperatura reduzida = T/T_c
- U constante da equação de SCHMIDT-WENZEL
- v volume molar (m^3/mol)

V volume (m^3)
 w_i fator acêntrico do componente i
 W constante da equação de SCHMIDT-WENZEL
 x_i fração molar do componente i na fase líquida
 y_i fração molar do componente i na fase vapor
 z_i fração molar no fluido total
 Z fator de compressibilidade
 α função dependente da temperatura, para calcular a
 γ_o densidade do óleo
 γ_g densidade do gás
 δ parâmetro de solubilidade ($[J/cm^3]^{0.5}$)
 δ_a parâmetro de solubilidade dos alcatrens
 δ_{si} parâmetro de solubilidade dos componentes da fase
 líquida
 δ_{ij} coeficiente de interação binária
 μ_i potencial químico do componente i
 v fração molar da fase vapor

CAPÍTULO 1.0 INTRODUÇÃO

Asfaltenos, conforme a norma N-1193 da PETROBRÁS, são constituintes do petróleo, tendo massa molecular elevada, cor escura, isentos de parafinas, insolúveis no n-heptano e solúveis no benzeno. Esta norma foi elaborada com base no "Asphaltenes, precipitation with normal heptane", IP 143/78 (British standard 4696).

A precipitação dos asfaltenos acarreta problemas em todos os processos de manipulação do petróleo. Dentro do reservatório, pode ocorrer redução da permeabilidade, inversão da molhabilidade, com um consequente prejuízo para o fator de recuperação final, ou até mesmo tamponamento do meio poroso. Durante a produção, pode causar entupimento da coluna ou dos equipamentos de superfície. Na planta de refino, o problema é visto na perda de eficiência dos catalizadores e na perda de capacidade de estocagem. O transporte também pode ser afetado pela redução do escoamento do fluido nas linhas.

Considerando a tendência da exploração em buscar campos de petróleo cada vez mais profundos, onde são encontrados óleos mais pesados, e também o aumento da utilização de métodos especiais de recuperação em campos depletados, o fenômeno de precipitação do asfaleno passará a ser um fator de suma importância no projeto dos equipamentos de produção e no planejamento da exploração do campo.

Existem algumas técnicas para projetar os equipamentos de produção que podem aliviar os efeitos da deposição de asfaltenos e também alguns procedimentos de exploração que tentam minimizar essa precipitação. A opção de adotar essas medidas preventivas pode influenciar criticamente no estudo de viabilidade técnico-econômico do campo e comprometer um custo inicial caso o problema de deposição de asfaltenos não venha a se concretizar. Já a não implementação dessas medidas pode aumentar em muito o custo de manutenção da produção, podendo até

inviabilizar a recuperação.

Prever uma possível floculação e deposição de asfaltenos, tanto no reservatório, quanto nos equipamentos de produção, viria minimizar o risco nas tomadas de decisão para este tipo de investimento. Isto enfatiza a importância dos esforços para modelagem do comportamento dos asfaltenos no óleo.

A modelagem global do fenômeno de precipitação dos asfaltenos pode ser tratada como dois equilíbrios de fases: um equilíbrio líquido-vapor (VLE) do fluido total e um equilíbrio líquido-pseudo-líquido (LLE) entre o óleo na fase líquida e a fase pseudo-líquida dos asfaltenos. O equilíbrio líquido-vapor é modelado primeiro para obtenção da composição e propriedades da fase líquida (volume molar e parâmetro de solubilidade de cada componente). Na etapa LLE do modelo, o óleo é representado por duas fases líquidas: uma fase óleo que se comporta como um solvente e uma fase asfáltênica que se comporta como um polímero⁽¹⁾.

Este trabalho aborda a modelagem do equilíbrio líquido-vapor em seus aspectos de comportamento volumétrico e composicional.

CAPÍTULO 2.0 MODELOS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO DA FASE ASFALTÊNICA

2.1 Histórico

A modelagem termodinâmica do equilíbrio da fase asfáltica assume a reversibilidade do processo. Os principais estudos que defendem a irreversibilidade do fenômeno de precipitação dos asfaltenos estão baseados em experimentos de titulação. Nestes experimentos, a adição de uma substância precipitante provoca a separação dos asfaltenos e a adição de um solvente apenas recupera a solução dos asfaltenos para quantidades limitadas do precipitante. Esses resultados não significam efetivamente que o fenômeno seja reversível, pois a adição de um solvente não é o processo inverso da adição de um precipitante. Além disso, a redissolução dos asfaltenos pode ocorrer apenas após um longo período de tempo⁽²⁾. Alguns experimentos mostraram que a injeção de óleo em um meio poroso que sofreu a precipitação de asfaltenos, provoca a sua redissolução e a limpeza da superfície dos poros, sem, contudo, restabelecer a molhabilidade, que permanece fortemente molhável ao óleo⁽³⁾.

Uma das primeiras tentativas de modelar o comportamento da fase asfáltica foi apresentada por FUSSEL^(4,6). O seu modelo termodinâmico consiste no cálculo simultâneo do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido utilizando a equação de estado de REDLICH-KWONG. Os asfaltenos floculados foram tratados como um líquido pesado em equilíbrio termodinâmico com um líquido leve e com uma fase vapor. A restrição ao modelo de FUSSEL é que as equações de estado não apresentam bons resultados quando aplicados em sistemas fortemente polares, como é o caso dos asfaltenos.

No trabalho de HISCHBERG^(2,6), os asfaltenos foram tratados como moléculas de polímeros monodispersos (moléculas uniformes), e a teoria de polímeros de FLORY-HUGGINS foi

utilizada para calcular o potencial químico dos asfaltenos. O equilíbrio trifásico foi dividido, para fins de simplificação do cálculo, em duas etapas, assumindo que os equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido são independentes. Inicialmente, é calculado o equilíbrio líquido-vapor e são determinadas a composição, o volume molar dos componentes e o volume total da fase líquida, usando a equação de estado de REDLICH-KWONG-SOAVE e assumindo que não há precipitação dos asfaltenos. Com essas informações, a teoria de FLORY-HUGGINS é usada para calcular a quantidade de asfaltenos separada da fase líquida, considerando que essa precipitação não afeta o equilíbrio líquido-vapor. Esta hipótese pode não ser válida, especialmente para sistemas com alta concentração de asfaltenos, nos quais a composição da fase óleo sofre muita alteração após a floculação.

KAWANAKA-MANSOORI^(5,6) desenvolveram um modelo com alguns avanços em relação ao trabalho de HIRSCHBERG. Para melhor representar os asfaltenos, que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos e pesos moleculares, foi utilizada a teoria de polímeros heterogêneos (polidispersos) de SCOTT-MAGAT na determinação do potencial químico dos asfaltenos. O peso molecular dos asfaltenos é representado por uma função de distribuição contínua (função gamma). Uma outra diferença é que no modelo de HIRSCHBERG a floculação dos asfaltenos é determinada por um equilíbrio líquido-líquido, enquanto que no modelo de KAWANAKA a floculação dos asfaltenos é determinada por um equilíbrio líquido-sólido.

2.2 Modelo de HIRSCHBERG

As condições termodinâmicas para a existência de equilíbrio, a pressão e temperatura constantes, entre uma fase A, constituída de asfaltenos e uma fase B, que funciona como um solvente para os asfaltenos, são dadas por:

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (2.1)$$

sendo μ_i o potencial químico dos componentes utilizados para representar os asfaltenos.

Seguindo a teoria de FLORY-HUGGINS, o potencial químico é dado por:

$$\frac{\mu_i - \mu_{i,ref}}{RT} = \ln(\Phi_i) + 1 - \frac{V_i}{V_m} + \chi_i \quad (2.2)$$

onde $\mu_{i,ref}$ é o potencial químico do componente no estado de referência de líquido puro.

A fração volumétrica em uma determinada fase é calculada pela equação:

$$\Phi_i = \frac{x_i \cdot V_i}{V_m} \quad (2.3)$$

onde x_i é a fração molar, v_i é o volume molar do componente e v_m é o volume molar da mistura, que pode ser calculado pela aproximação de HILDEBRAND:

$$V_m = \sum_i x_i V_i \quad (2.4)$$

O parâmetro de interação χ_i também é calculado por uma aproximação de HILDEBRAND:

$$\chi_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (2.5)$$

O parâmetro de solubilidade da mistura δ_m é calculado em função dos parâmetros de solubilidade de cada componente:

$$\delta_m = \sum_i \Phi_i \delta_i \quad (2.6)$$

Quando é assumido que a fase precipitada é constituída unicamente de asfaltenos (subscrito a) temos que:

$$\mu_a^A = \mu_{a,ref} \quad (2.7)$$

Então, o potencial químico dos asfaltenos na fase B, fase constituída do óleo mais os asfaltenos (subscrito s), pode ser calculado pela equação:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_a^B - \mu_a^A}{RT} &= \ln \phi_a^B + 1 - \frac{V_a}{V_s} + \\ &\quad \frac{V_a}{RT} (\delta_s - \delta_a)^2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Pelo equilíbrio, temos que $\mu_a^B = \mu_a^A$, logo:

$$\phi_a^B = \exp \left(\frac{V_a}{V_s} - 1 - \frac{V_a}{RT} (\delta_s - \delta_a)^2 \right) \quad (2.9)$$

Esta equação permite calcular a fração volumétrica de asfaltenos dissolvidos na fase óleo em função do volume molar v_a e do parâmetro de solubilidade δ_a , dos asfaltenos, e do volume molar v_s e do parâmetro de solubilidade δ_s , da fase óleo, nas condições de pressão e temperatura estabelecidas. Os parâmetros v_s e δ_s são calculados a partir dos parâmetros v_i e δ_i dos componentes da fase óleo, que por sua vez são calculados nas

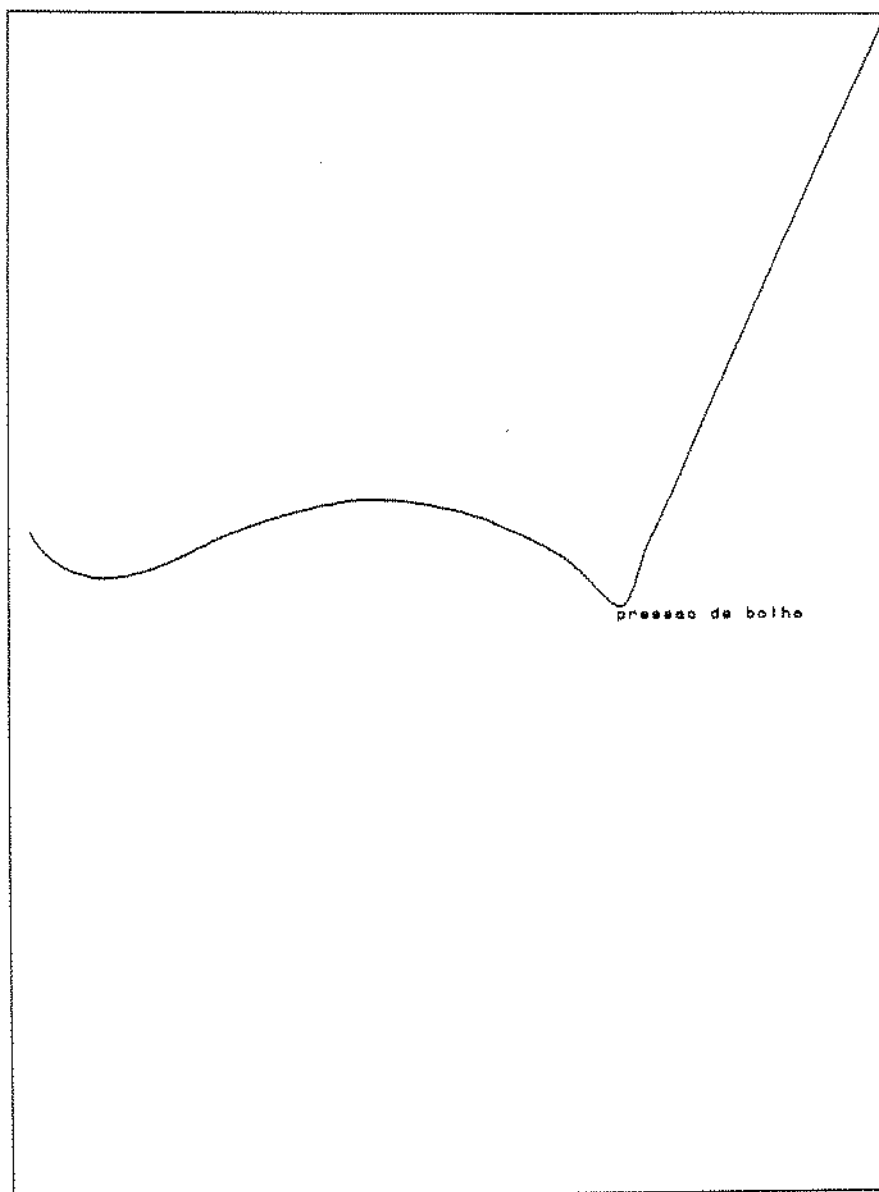
condições de equilíbrio líquido-vapor. Conhecendo-se o volume dos asfaltenos dissolvidos pode-se calcular o volume de asfaltenos precipitado. O gráfico 2.1 representa a solubilidade dos asfaltenos modelada matematicamente pela equação 2.9⁽⁶⁾.

Acima da pressão de bolha não há mudança na composição do óleo. Como as propriedades dos asfaltenos são assumidas como independentes da pressão, o aumento da solubilidade com a pressão é causada pela variação de v_s e δ_s . v_s decresce com o aumento da pressão e δ_s varia inversamente a v_s .

Abaixo da pressão de bolha, com o aumento da pressão, ocorrem dois fenômenos, simultaneamente: a compressibilidade do líquido (redução de v_s provoca aumento de ϕ_a) e dissolução do gás no óleo (redução de δ_s provoca a diminuição de ϕ_a). A combinação desses dois fenômenos pode resultar em um comportamento oscilatório na solubilidade dos asfaltenos, assumindo o seu valor mínimo no ponto de bolha.

No próximo capítulo, será apresentada a modelagem do equilíbrio líquido-vapor, utilizando-se duas equações de estado.

ASFALTENOS SOLUVEIS NA FASE LIQUIDA



PRESSAO

GRAFICO 2.1 - MODELO TEORICO
DA SOLUBILIDADE DOS ASFALTENOS

CAPÍTULO 3.0 MODELO TERMODINÂMICO PARA O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A condição termodinâmica para que as fases líquida e vapor estejam em equilíbrio a uma mesma pressão e temperatura é que os potenciais químicos de cada componente nas duas fases sejam iguais. Pode-se também utilizar o critério de igualdade das fugacidades de cada componente, que é equivalente ao critério de igualdade dos potenciais químicos.

O equilíbrio líquido-vapor de petróleos e de misturas de hidrocarbonetos tem sido modelado com sucesso com a utilização de equações de estado no cálculo das fugacidades dos componentes e dos fatores de compressibilidade dos componentes e das fases. A grande maioria dos óleos é constituída por hidrocarbonetos cujas moléculas apresentam um comportamento que pode ser aproximado por esferas rígidas e inertes (moléculas apolares de tamanhos semelhantes com pequena interação intermolecular). Essas características foram as principais premissas assumidas durante o desenvolvimento das principais equações de estado e por isso a sua boa aplicação em hidrocarbonetos que se enquadram nesse modelo.

Um óleo asfáltênico apresenta muitas características que o distingue da maioria dos óleos:

o Pode conter em sua composição compostos com 80 ou mais átomos de carbono. Essa quantidade de átomos de carbono em conjunto com a presença de heteroátomos(N,S,O) possibilita a existência de uma variedade muito grande de compostos. Com isso tem-se uma distribuição ampla de tamanho de partículas, de peso molecular e de interações intermoleculares.

o Os asfaltenos contidos no óleo são compostos com estrutura química complexa, ainda não totalmente conhecida, com peso molecular elevado e, principalmente, com acentuada polaridade.

o- As resinas, também presentes nos óleos asfáltênicos, possuem peso molecular e polaridade um pouco inferior a dos asfaltenos.

Comparando-se as premissas do desenvolvimento das equações de estado com as características dos óleos asfáltênicos, surge a dúvida da aplicabilidade dessas equações para modelagem do comportamento desses óleos. Além das restrições provocadas pela complexidade dos compostos do óleo, existe também o problema do grande número de componentes, já que as equações de estado foram desenvolvidas para substâncias puras ou, no máximo, misturas de dois componentes.

As equações de estado expressam a pressão como a soma de dois termos, uma pressão de repulsão P_r e uma pressão de atração P_a , ou seja:

$$P = P_r + P_a \quad (3.1)$$

A maioria das equações de estado expressa a pressão de repulsão pela equação de VAN DER WAALS, válida para esferas rígidas:

$$P_r = \frac{RT}{v-b} \quad (3.2)$$

A pressão de atração pode ser expressa por:

$$P_a = -\frac{a}{g(v,b)} \quad (3.3)$$

onde g é uma função do volume molar v e da constante b , que está relacionada com o tamanho das esferas. O parâmetro a pode ser interpretado como uma medida da força de atração intermolecular. Aplicando a equação (3.1) no ponto crítico, onde, pelos critérios de estabilidade, a primeira e segunda derivadas da pressão em relação ao volume devem ser nulas, pode-se obter expressões para a e b no ponto crítico, em termos das propriedades críticas. Enquanto b é usualmente tratado como independente da temperatura,

a é constante apenas na equação de VAN DER WAALS.

3.1 Equação de PENG-ROBINSON

A equação de estado de PENG-ROBINSON⁽⁷⁾ tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.4)$$

No ponto crítico, como resultado da aplicação do critério de estabilidade, os parâmetros a e b são definidos pelas equações:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.5)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.6)$$

Para outras temperaturas, o parâmetro b permanece igual ao valor no ponto crítico e o parâmetro a é corrigido por um fator α que é função da temperatura e do fator acêntrico:

$$b(T) = b(T_c) \quad (3.7)$$

$$a(T) = a(T_c) \times \alpha(T_r, \omega) \quad (3.8)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (3.9)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \omega \leq 0.49 \quad (3.10)$$

$$m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 - 0.0166666\omega^3 \quad (3.11)$$

$$\omega > 0.49$$

A função $\alpha(T_r, \omega)$ foi determinada usando valores de pressão de vapor da literatura e o método de NEWTON para obter os valores de α a serem utilizados para que a condição de equilíbrio ($f^L = f^V$) fosse satisfeita ao longo da curva de pressão de vapor. Para todas as substâncias analisadas, a relação entre α e T_r pôde ser linearizada pela equação 3.9, com a constante m característica de cada substância. O fator acêntrico ω é utilizado para introduzir uma medida da diferença na estrutura entre a substância e um gás de estrutura esférica como é o argônio ($\omega=0$).

A equação cúbica para o fator de compressibilidade é:

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + (A-3B^2-2B) Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.12)$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.13)$$

$$B = \frac{bP}{RP} \quad (3.14)$$

A equação 3.12 fornece três raízes, sendo que apenas uma (região de apenas uma fase) ou duas raízes (região de duas fases) possuem sentido físico. Na região de duas fases, a maior raiz é o fator de compressibilidade do vapor enquanto que a menor raiz positiva corresponde ao fator de compressibilidade do líquido.

A equação de estado de PENG-ROBINSON gera um único fator de

compressibilidade crítico ($Z_c = 0.307$) para todas as substâncias. Para substâncias fortemente polares, o fator de compressibilidade crítico pode ser bem inferior ao valor dado pela equação de estado, o que pode comprometer os resultados simulados, principalmente para as propriedades volumétricas da fase líquida.

A aplicação de equações de estado para o caso de misturas depende da utilização de regras de misturas que calculam os parâmetros da equação (a, b) em função dos parâmetros de cada um dos componentes (a_i, b_i). Existem algumas regras de misturas que se propõem a gerar melhores resultados quando aplicados para misturas com determinadas características. A regra de mistura mais utilizada é a regra de mistura de VAN DER WAALS, que foi utilizada nesse trabalho:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.15)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.16)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2} \quad (3.17)$$

onde δ_{ij} é o coeficiente de interação binária.

Utilizando essas regras de misturas, o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{x_i P} = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ji}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B} \right) \quad (3.18)$$

3.2 Equação de SCHMIDT-WENZEL

As equações de REDLICH-KWONG-SOAVE e PENG-ROBINSON, entre outras, trabalham com um fator de compressibilidade crítico único para todas as substâncias, com valores de $Z_c = 0.333$ e $Z_c = 0.307$, respectivamente, enquanto que valores experimentais situam-se entre 0.24 e 0.30.

A equação de estado de SCHMIDT-WENZEL^(8,9) é uma equação cúbica, derivada da equação de VAN DER WAALS, que considera fatores de compressibilidade críticos diferentes para cada substância, e tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + Ubv + Wb^2} \quad (3.19)$$

Os parâmetros U e W independem da temperatura e são definidos por:

$$U = 1 + 3\omega \quad (3.20)$$

$$W = -3\omega \quad (3.21)$$

onde ω é o fator acêntrico do componente puro, ou, no caso de misturas, é calculado pela equação:

$$\omega = \frac{\sum_i \omega_i x_i b_i^{0.7}}{\sum_i x_i b_i^{0.7}} \quad (3.22)$$

O parâmetro a depende da temperatura e é calculado da seguinte forma:

$$a(T) = a_c \alpha(T_r, m) \quad (3.23)$$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.24)$$

$$\Omega_a = (1 - Z_c(1 - \beta_c))^2 \quad (3.25)$$

O fator de compressibilidade crítico é relacionado com o fator acêntrico:

$$Z_c = \frac{1}{3(1 + \beta_c \omega)} \quad (3.26)$$

e o parâmetro β_c é dado pela menor raiz da equação:

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0 \quad (3.27)$$

Para temperaturas abaixo da temperatura crítica:

$$\alpha^{1/2} = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (3.28)$$

$$m = m_1 \quad \omega \leq 0.4$$

$$m = m_2 \quad \omega \geq 0.55$$

$$m = \left[\frac{(\omega - 0.4)}{0.15} \right] m_2 + \left[\frac{(0.55 - \omega)}{0.15} \right] m_1$$

$$0.40 < \omega < 0.55$$

$$m_1 = m_o + \frac{1}{70} (5T_r - 3m_o - 1)^2$$

$$m_2 = m_o + 0.71 (T_r - 0.779)^2$$

$$m_o = 0.465 + 1.347\omega - 0.528\omega^2$$

$$\omega \leq 0.3671$$

$$m_o = 0.536 + 0.959\omega \quad \omega > 0.3671$$

Para temperaturas supercríticas:

$$\alpha = 1 - (0.4774 + 1.328\omega) \ln T_r \quad (3.29)$$

A equação do parâmetro b é:

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.30)$$

$$\Omega_b = \beta_c Z_c \quad (3.31)$$

O fator de compressibilidade é obtido da seguinte equação cúbica:

$$\begin{aligned} Z^3 - [B+1-UB] Z^2 + [WB^2 - UB^2 - UB + A] Z - \\ [WB^3 + WB^2 + AB] = 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Os parâmetros A e B são calculados pelas equações 3.13 e 3.14, respectivamente.

Utilizando as regras de misturas de VAN DER WAALS, o coeficiente de fugacidade é dado pela equação:

$$\begin{aligned}
\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{x_i P} = & -\ln(Z-B) + \frac{b_i}{b} (Z-1) + \\
& \frac{A}{B} \frac{1}{\sqrt{U^2-4W}} \ln \left[\frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}} \right] * \\
& \left\{ \frac{-2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} + \frac{b_i}{b} + \frac{3}{U^2-4W} \frac{b_i^{0.7} (\omega_i - \omega)}{\sum_i x_i b_i^{0.7}} (U+2) \right\} - \\
& \left(\frac{1-Z+B}{Z-B} \right) \left(\frac{3}{U^2-4W} \right) \left[\frac{b_i^{0.7} (\omega_i - \omega)}{\sum_i x_i b_i^{0.7}} \right] (UZ+2Z+2WB+UB)
\end{aligned} \quad (3.33)$$

3.3 Cálculo das propriedades das fases no equilíbrio

O balanço de materiais de cada componente é dado por:

$$Z_i = (1-v)x_i + vy_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.34)$$

onde x_i , y_i , e z_i são as concentrações molares do componente i nas fases líquida e vapor e no fluido total, respectivamente, e v é a fração molar de vapor.

A equação 3.34 também pode ser apresentada nas formas:

$$x_i = \frac{z_i}{1+v(k_i-1)} \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.35)$$

$$y_i = \frac{k_i z_i}{1+v(k_i-1)} \quad i=1,2,\dots,n \quad (3.36)$$

onde $k_i = y_i/x_i$ é a constante de equilíbrio do componente i .

As concentrações molares dos componentes nas fases devem

$$\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1 \quad (3.37)$$

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = 0 \quad (3.38)$$

Substituindo as equações 3.35 e 3.36 na equação 3.38, obtem-se uma função $g(v)$ e uma condição para a fração molar de vapor:

$$g(v) = \sum_i \frac{z_i (k_i - 1)}{1 + v (k_i - 1)} = 0 \quad (3.39)$$

ou seja, quando a função g atingir o valor zero, v assume o valor correto da fração molar do vapor.

O cálculo da separação bifásica, conhecendo-se a composição molar total do fluido a uma determinada pressão e temperatura, é realizado pelo seguinte procedimento:

o Estima-se valores iniciais para as constantes de equilíbrio de todos os componentes. Para misturas de hidrocarbonetos, uma boa estimativa inicial é dada pela equação de WILSON⁽¹⁰⁾:

$$k_i = \frac{1}{p_{r,i}} \exp \left(5.3727 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{1}{t_{r,i}} \right) \right) \quad (3.40)$$

Esta equação foi obtida assumindo-se que o fluido segue a lei de RAOULT e que o logaritmo da pressão de vapor reduzida é uma função linear da temperatura reduzida correspondente.

o Calcula-se a fração molar de vapor resolvendo-se a equação 3.39 pelo método iterativo de NEWTON-RAPHSON.

o Calcula-se as composições de ambas as fases pelas equações 3.35 e 3.36 e com elas calcula-se as fugacidades de cada componente pelas equações 3.18 ou 3.33, dependendo da equação de estado utilizada.

o Utiliza-se a razão entre as fugacidades no líquido e no vapor para corrigir as constantes de equilíbrio da iteração anterior. Repete-se o procedimento até que os valores de k_i convirjam e que a soma das diferenças entre as fugacidades dos componentes nas duas fases seja próxima de zero.

o Com a composição final das fases calcula-se os fatores de compressibilidade pelas equações 3.12 ou 3.32.

o O volume molar de cada fase é calculado pela equação:

$$v = \frac{ZRT}{P} \quad (3.41)$$

o Com os volumes molares das fases em todos os estágios de pressão e considerando 1 mol do fluido, calcula-se as propriedades volumétricas do fluido: frações volumétricas, razão gás-óleo, fator volume de formação do óleo e do gás e razão de solubilidade.

o A massa específica das fases é calculada pelas seguintes equações:

$$m_o = \sum_i \frac{x_i M_i}{v_o} \quad (3.42)$$

$$m_g = \sum_i \frac{y_i M_i}{v_g} \quad (3.43)$$

onde M_i é o peso molecular dos componentes na fase e v_o e v_g são os volumes molares da fase óleo e fase gás, respectivamente. As densidades do óleo e do gás são calculadas dividindo-se as massas específicas das fases pelas massas específicas da água e do ar, respectivamente.

O programa desenvolvido (SIMPRO - Simulador de Propriedades de Fluidos), utiliza as equações de PENG-ROBINSON e SCHMIDT-WENZEL e tem as seguintes opções de cálculo:

- o Matriz de sensibilidade
- o Pressão de bolha
- o Separação a pressão e temperatura constantes
- o Expansão a composição constante
- o Liberação diferencial
- o Parâmetro de solubilidade

O capítulo 4.0 reporta os procedimentos experimentais realizados para comparação com os resultados gerados pelas equações de estado.

CAPÍTULO 4.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Amostra de óleo utilizada

Para realização desse estudo, foi utilizada uma amostra coletada em condições de reservatório do poço 7-MRL-06-RJS do campo de Marlin. Esse campo está situado na Bacia de Campos, a aproximadamente 130 Km do Cabo de São Tomé, em lâminas d'água variando de 400 a 1800 m. Foi descoberto em fevereiro de 1985 e possui um único reservatório, o arenito Carapebus oligocênico da Formação Campos, com espessura saturada de óleo de até 100 m e excelentes características permoporosas. O grau API do óleo varia de 19 a 21° API a 60° F e sua viscosidade é de aproximadamente 6 cp nas condições originais. A reserva explotável de óleo é de aproximadamente 243 milhões de m³.

O óleo do poço 7-MRL-06 foi amostrado em condições de reservatório, com o poço fechado, na data de 18 de junho de 1990 na profundidade de 2610,0 m. A temperatura e pressão originais eram 65° C e 27841,0 KPa, respectivamente. Em novembro de 1990, uma parte da amostra foi analisada e foi emitido um relatório de análise PVT⁽¹¹⁾.

Foi constatada a presença de asfaltenos nos óleos do Campo de Marlin e em Setembro de 1991 foi emitido um relatório sobre a avaliação química dos asfaltenos dos óleos dos poços 7-MRL-06 e 3-MRL-03⁽¹²⁾. O teor de asfaltenos, determinado pelo método IP-143, que utiliza o n-heptano como precipitante, foi 2.3% em peso no óleo do poço 7-MRL-06 e 2.1% em peso no óleo do poço 3-MRL-03.

4.2 Análises PVT

Na primeira análise PVT da amostra de óleo do poço 7-MRL-06, foram realizados os seguintes ensaios, todos a temperatura de 65° C:

- o Pressão de saturação (pressão de bolha).

O Expansão a composição constante (ECC): consiste de uma expansão do fluido, mantendo a sua composição constante, desde pressões elevadas até pressões bem abaixo da pressão de bolha. Neste ensaio, determina-se o volume relativo (volume a pressão P / volume a pressão de saturação) do fluido total (óleo + gás) em cada estágio de pressão.

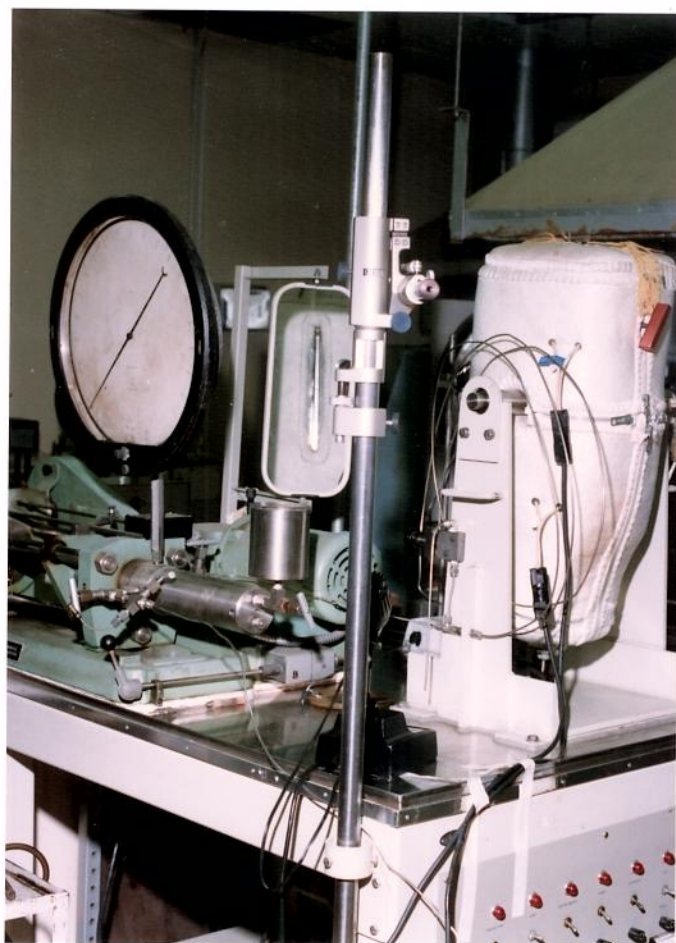
O Liberação diferencial (LD): é feita uma depleção do fluido por decréscimo de pressão com a retirada de todo o gás liberado em cada estágio de pressão, ou seja, a composição do fluido total, em cada estágio, é igual a composição da fase líquida do estágio anterior. Nesse ensaio são determinados as seguintes propriedades: densidade do gás, fator volume de formação do gás (b_g = volume do gás na pressão P / volume do gás nas condições padrões), densidade do óleo, fator volume de formação do óleo (b_o = volume do óleo na pressão P / volume do óleo nas condições padrões), razão de solubilidade (R_s = volume de gás dissolvido no óleo na pressão P / volume do óleo em condições padrões), composição molar da fase gás (tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Resultados experimentais da liberação diferencial a temperatura de 65° C						
Pressão (KPa)	metano (vapor)	γ_g	b_g	γ_o	b_o	R_s
26301.4				0.842	1.182	75.96
23637.2	95.11	0.598	0.00445	0.847	1.167	68.08
20695.2	95.17	0.596	0.00504	0.853	1.153	60.53
17753.3	95.15	0.596	0.00589	0.860	1.138	52.77
14811.3	94.90	0.598	0.00705	0.866	1.123	44.84
11869.3	94.49	0.602	0.00894	0.872	1.108	36.72
8927.3	93.64	0.610	0.01210	0.879	1.092	29.26
5985.3	92.06	0.626	0.01850	0.887	1.076	20.05
3043.3	87.24	0.677	0.03880	0.895	1.059	11.19
101.35	64.02	0.963		0.906	1.030	0.0

Alguns ensaios foram refeitos com a finalidade de obter algumas informações complementares e também para verificar a

qualidade da amostra preservada durante esse período de tempo.

Os ensaios foram realizados em uma célula PVT de visor longo, normalmente utilizada nas análises PVT de gás condensado (foto 1). A janela de safira estende-se por quase toda extensão da célula, e a localização da interface entre o óleo e o gás permite a determinação das frações volumétricas das fases presentes na célula em cada estágio de pressão.



possui um pequeno visor que permite apenas observar a formação da primeira bolha de gás, foi tentar observar uma possível precipitação dos asfaltenos durante a redução da pressão. A formação de uma terceira fase poderia ser constatada ou pela mudança da cor do óleo ou pela adsorção de partículas de asfaltenos na janela da célula, que ficariam expostos durante a passagem da fase gás. As principais características dessa célula PVT são:

- o Geometria interna: forma cilíndrica com aproximadamente 2.54 cm de diâmetro, 25.4 cm de comprimento e volume de 530 cm³.

- o A pressão de trabalho pode variar de 0 a 8000 psi com um erro de medição de 0.05 %. O controle de pressão é feito manualmente com a bomba de mercúrio e graduação do medidor a cada 10 psi.

- o As análises são efetuadas a temperatura constante, que podem variar da temperatura ambiente até 350° F com erro de medição de 0.1° F. A célula é aquecida por uma resistência elétrica no interior de uma manta térmica. A temperatura é matida constante eletronicamente através de controladores transistorizados.

4.2.1 Pressão de bolha

Por definição, pressão de bolha é o valor da pressão na qual surge a primeira bolha infinitesimal de vapor em uma amostra de líquido, que corresponde a pressão de saturação desse líquido, a uma determinada temperatura. As janelas das células PVT permitem a observação da formação da primeira bolha de gás no óleo, entretanto, a pressão correspondente é apenas um valor de referência. O valor exato da pressão de bolha é determinado graficamente. Com o surgimento do vapor, aumenta a compressibilidade total do fluido e consequentemente diminui a declividade da curva pressão-volume. O ponto de bolha corresponde a pressão na qual ocorre a interseção dos dois intervalos de compressibilidade diferentes.

O gráfico 4.1 apresenta a curva pressão versus volume total da amostra. A pressão de bolha encontrada foi 26301.4 KPa, 0.9 %

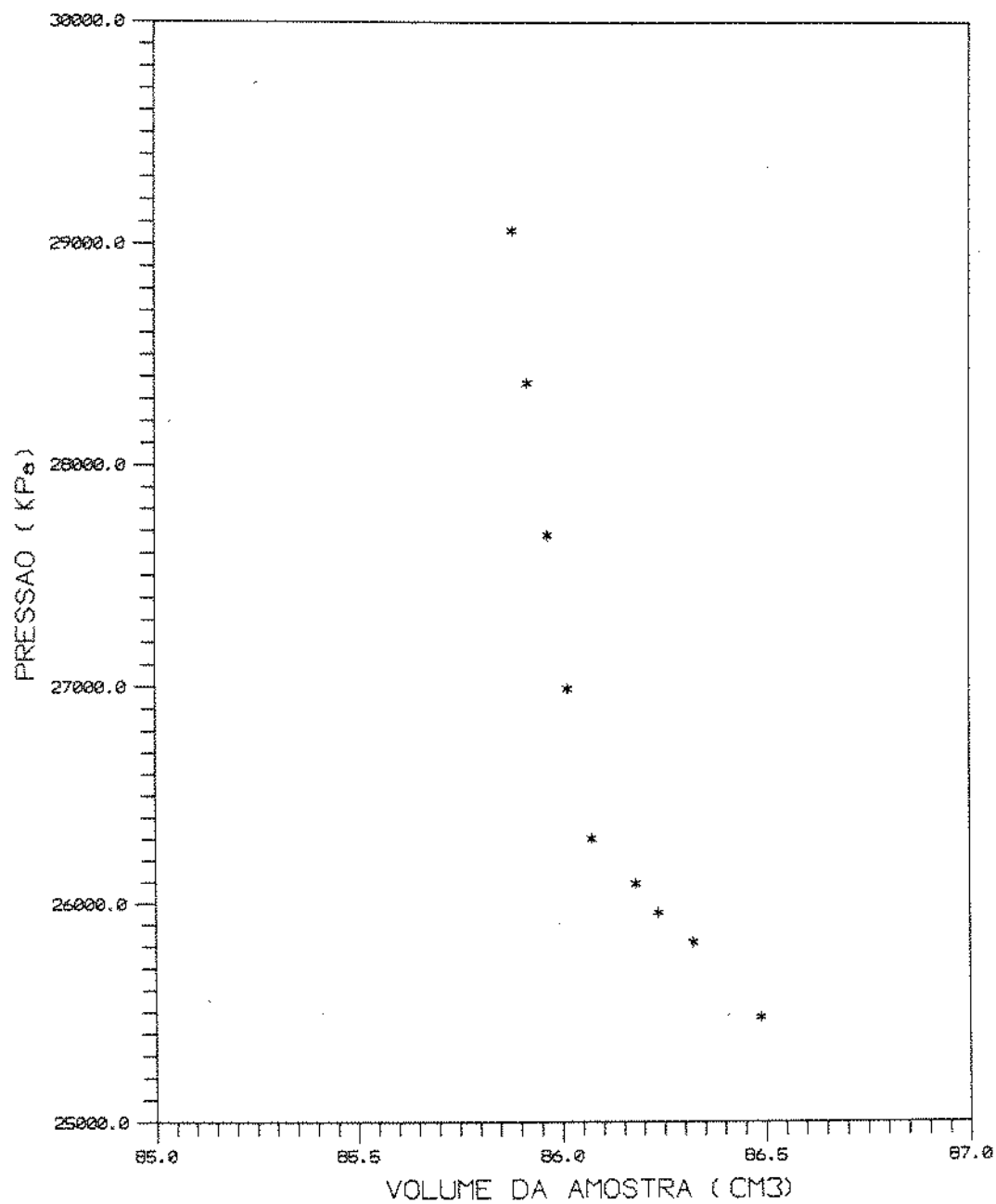


GRAFICO 4.1 - VARIACAO DA COMPRESSIBILIDADE DO FLUIDO NO PONTO DE BOLHA

inferior ao valor que tinha sido obtido nos primeiros ensaios, que foi 26536.7 KPa. Essa diferença pode ser atribuída a imprecisão do método gráfico ou mesmo ao erro experimental.

4.2.2 Expansão a composição constante (ECC)

A expansão a composição constante foi refeita com a medição da fração volumétrica de vapor em alguns estágios de pressão. Essa informação é mais importante que os volumes relativos, que são normalmente medidos em uma ECC. Os resultados são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Fração volumétrica de vapor na E.C.C. (%)	
Pressão (KPa)	Experimental
10995.05	29.68
9616.10	34.62
8375.05	40.14
6996.10	45.58
5617.15	53.50
4238.20	60.67

A parte interna da célula PVT não é um cilindro perfeito, a extremidade superior apresenta uma geometria em forma de cunha, que facilita a formação e visualização da primeira bolha de gás. A calibração da célula, que fornece a fração volumétrica em função da posição da interface só foi realizada para a região cilíndrica. Para a análise de gás condensado, onde normalmente a quantidade de líquido é pequena, a interface não ultrapassa a região cilíndrica. Entretanto, para a análise de óleo, a interface só sai da região de geometria irregular para frações volumétricas de vapor elevadas, por isso, apenas seis pontos foram obtidos.

Não foi detectado nenhum indício visual de ocorrência da precipitação dos asfaltenos durante a expansão a composição

constante.

4.2.3 Constantes de equilíbrio

Depois de concluída a expansão a composição constante, foi restabelecido o equilíbrio líquido-vapor a pressão de 19406.6 KPa na célula PVT. Primeiramente, foi deslocado todo o gás livre para um gasômetro em condições atmosféricas. Depois, foi retirada uma amostra do óleo que permaneceu na célula, resultando em um óleo morto e um gás associado a esse óleo, ambos em condições atmosféricas. Tanto o deslocamento do gás livre quanto a coleta do óleo foram realizadas com o cuidado de se manter a pressão constante, para evitar uma perturbação no equilíbrio.

Foram realizadas cromatografias gasosas nos três fluidos coletados e calculada a recombinação do óleo com o gás associado. Foi constatado que a concentração da fração C_{20+} na fase líquida nessa pressão (17.98%) foi menor que a concentração dessa mesma fração no fluido total, acima da pressão de bolha (19.27%). Esse resultado não está correto, pois com a perda de componentes leves que ocorre abaixo da pressão de bolha, deve aumentar a concentração da fração mais pesada. O experimento foi refeito e um resultado semelhante ao anterior foi obtido. Apenas na terceira tentativa foram obtidos resultados coerentes (tabela 4.3). A causa desse problema deve ser, provavelmente, a análise de cromatografia gasosa da fase líquida.

No terceiro experimento, a composição molar do óleo morto obtido da separação a pressão atmosférica do óleo contido na célula, na pressão de trabalho, foi praticamente igual a composição molar do óleo morto obtido da separação direta da pressão acima da pressão de bolha para a pressão atmosférica (experimento para determinação da composição total do óleo). A composição total da fase líquida na pressão de trabalho pode, então, ser obtida re combinando-se a composição do gás associado com a composição do óleo morto da separação direta para a pressão

atmosférica.

Tabela 4.3 - Composição molar das fases a pressão de 19406.6 KPa			
Componente	oleo	gas	K
N ₂	0.02	0.37	18.40
CO ₂	0.08	0.09	1.09
C ₁	42.32	94.62	2.24
C ₂	2.61	2.57	0.99
C ₃	1.42	0.89	0.62
iC ₄	0.63	0.14	0.22
nC ₄	0.51	0.26	0.50
iC ₅	0.31	0.06	0.19
nC ₅	0.58	0.08	0.13
C ₆	1.76	0.15	0.09
C ₇	3.14	0.78	0.25
C ₈	4.11		
C ₉	4.13		
C ₁₀	3.53		
C ₁₁	2.25		
C ₁₂	1.50		
C ₁₃	1.08		
C ₁₄	0.88		
C ₁₅	1.26		
C ₁₆	0.86		
C ₁₇	0.62		
C ₁₈	0.90		
C ₁₉	0.54		
C ₂₀₊	24.97		

4.2.4 Composição total do fluido

O fluido a ser analisado pela cromatografia gasosa deve ser

injetado na coluna cromatográfica na condição de pressão atmosférica. Na falta de uma válvula de alta pressão que permita o aprisionamento da amostra de óleo com o fluido padrão, acima da pressão de bolha, para posterior injeção na coluna, o óleo amostrado em condições de reservatório, precisa ser separado em uma fase líquida e uma fase vapor em condições atmosféricas. Essa separação é realizada diretamente da garrafa de amostragem para um recipiente mantido a temperatura constante, com a coleta do gás liberado para um gasômetro.

A tabela 4.4 apresenta as condições de separação e as grandezas medidas. Foi adotada uma temperatura de separação elevada para acelerar a obtenção do equilíbrio e também para manter a fase líquida em equilíbrio na condição de temperatura ambiente.

Tabela 4.4 - Condições de separação e grandezas medidas	
Temperatura de separação:	37.8° C
Pressão de separação:	759.8 mm Hg
Temperatura ambiente:	22.8° C
Pressão ambiente:	759.8 mm Hg
Volume de gás:	2138 cm ³
Massa de óleo:	24.5444 g
Densidade do óleo (cond. de separação):	0.925
Razão gás-óleo:	78.57 m ³ /m ³ std

4.3 Análise de cromatografia gasosa

A análise cromatográfica realizada na PETROBRÁS/CENPES consiste em uma destilação cromatográfica, já que a amostra é injetada em uma coluna recheada com uma fase apolar de apenas 1 m de comprimento, não havendo muita interação com a fase estacionária. O que ocorre, basicamente, é a separação dos componentes do petróleo por ponto de ebulição. Compostos de pesos moleculares mais altos, com temperatura de ebulição superior a

811 K, não eluem da coluna em condições cromatográficas normais ou carbonizam no injetor. Com isso, a determinação da distribuição percentual em peso dos hidrocarbonetos na cromatografia gasosa fica limitada até a fração C_{40} (a temperatura de ebulição da parafina normal com 40 átomos de carbono é 795 K). Outra limitação que dificulta a separação até a fração C_{40} é a baixa resistência da coluna a altas temperaturas.

Está implantado um procedimento automatizado que permite a identificação e quantificação até a parafina normal com 19 átomos de carbono (temperatura de ebulição de 604 K). A adição de uma mistura padrão contendo nC_{13} , nC_{14} e nC_{15} à amostra a ser analisada permite o cálculo do percentual de componentes não detectados na corrida cromatográfica (fração C_{20+}).

O uso de padrão interno para calcular a fração não eluída do óleo fornece bons resultados para óleos que contenham percentuais de C_{20+} acima de 20%, o mesmo não ocorrendo para óleos leves⁽¹²⁾.

A seguir, são apresentadas as condições cromatográficas utilizadas:

- o Cromatógrafo a gás dotado de detector por ionização em chama de hidrogênio Perkin Elmer modelo 990
- o Temperatura do injetor: 300° C
- o Temperatura do detector: 300° C
- o Coluna: 10% UCW 982 sobre chromosorb PAW 80-100 mesh (1m x 1/8" de diâmetro interno)
- o Forno: -10° C a 300° C (24° C / min)
- o Vazão de gás: N_2 = 10 ml/min (gás de arraste)
 H_2 = 30 ml/min
 Ar = 300 ml/min
- o Volume injetado: 1 μ l

As informações do óleo utilizadas pelas equações de estado estão apresentadas no capítulo de caracterização (capítulo 5.0).

CAPÍTULO 5.0 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

Para fins desse estudo, define-se caracterização como a obtenção de todas as informações do óleo necessárias para aplicação das equações de estado e simulação das propriedades do fluido.

5.1 Propriedades termodinâmicas

As equações de estado foram desenvolvidas para serem aplicadas em substâncias puras, ou, no máximo, misturas de dois componentes. Para esses casos, as propriedades críticas (temperatura e pressão) podem ser determinadas em ensaios de laboratório. Para misturas com mais componentes, as regras de misturas possibilitam o cálculo dos parâmetros da equação de estado em função das propriedades de cada um dos componentes puros ou pseudo-componentes. Portanto, precisa-se, de alguma forma, estabelecer as propriedades para os componentes puros ou agrupados do petróleo.

O petróleo é constituído de uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos com uma ampla distribuição de componentes puros, impossíveis de serem identificados na sua totalidade. Na prática, apenas os primeiros termos da série parafínica (do metano ao pentano) e os compostos nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio são considerados componentes puros.

Já que uma distribuição completa dos componentes existentes no óleo não pode ser obtida, uma definição satisfatória da mistura pode ser produzida agrupando-se os constituintes em um número limitado de frações.

O procedimento mais simples é identificar os hidrocarbonetos com até cinco átomos de carbono, com propriedades conhecidas, e agrupar o restante em um pseudo-componente denominado C_{6+} . As propriedades críticas e fator acêntrico desse pseudo-componente podem ser obtidas através de correlações que

usam parâmetros medidos experimentalmente (densidade e peso molecular, por exemplo). Com essa simplificação, fica bastante fácil a caracterização da amostra de óleo, e permite uma modelagem razoável do equilíbrio de fases e das propriedades PVT da maioria dos óleos. Entretanto, para alguns óleos pesados, principalmente os que apresentam problemas de parafinas ou alcatrões, essa caracterização pode não ser suficiente. Para esses casos, os componentes de mais alto peso molecular é que influenciam criticamente no comportamento do fluido e por isso precisam ser melhor caracterizados⁽¹⁴⁾.

Existem, basicamente, quatro processos para quantificação das frações do petróleo, que utilizam, principalmente, a temperatura de ebulição como parâmetro de separação e agrupamento:

o Uma análise de ponto de ebulição verdadeiro (TBP) completa. O resíduo C_{6+} é submetido a um fracionamento em uma coluna de destilação. Os intervalos de temperatura do fracionamento são conduzidos de tal forma que sejam pequenos os volumes separados em cada intervalo. Com esse procedimento, as frações separadas são constituídas por um número reduzido de componentes e a curva de destilação (temperatura X volume separado acumulado) se aproxima de uma curva contínua). Para cada fração separada são medidos o peso molecular e a densidade. Um exemplo de TBP é apresentado na referência 15.

o Uma análise de ponto de ebulição verdadeira (TBP) parcial. A curva TBP é reportada mas a densidade e o peso molecular são medidos apenas em algumas frações acumuladas.

o Uma análise ASTM (American Society for Testing and Materials). Os intervalos de fracionamento são maiores que os adotados na destilação TBP. As frações separadas representam um conjunto maior de componentes do petróleo. Também são medidos o peso molecular e a densidade para cada fração^(16,17,18).

o Uma análise de cromatografia gasosa. A injeção de uma mistura de calibração contendo hidrocarbonetos C_2 a nC_{19} permite a quantificação dos tempos de retenção na coluna desses compostos. Com isso, na análise cromatográfica de uma amostra de petróleo,

as parafinas normais até a nC_{19} podem ser identificadas pelo seu tempo de retenção, que deve ser muito próximo do registrado na análise de calibração. Os demais componentes, que são registrados quantitativamente, mas não são identificados, são agrupados à primeira parafina normal com maior tempo de retenção na coluna. Esse método considera que todos os hidrocarbonetos que eluem antes de determinada parafina normal (nC_{10} , por exemplo) possuem o mesmo número de átomos de carbono da parafina em referência. Isto não é sempre verdadeiro, pois, um hidrocarboneto em C_{11} bastante ramificado, por exemplo, eluiria na região da parafina nC_{10} . Da mesma forma, os hidrocarbonetos aromáticos podem não eluir nos tempos de retenção correspondentes ao seu número de átomos de carbono^(13,19). Como informação direta da cromatografia gasosa tem-se apenas uma distribuição quantitativa de frações, em porcentagem volumétrica, no caso de amostra gasosa, e porcentagem em peso, no caso de amostra líquida.

Os quatro processos foram apresentados em ordem decrescente da quantidade de informações obtidas para cada fração e consequentemente também em ordem decrescente de representatividade.

Os três primeiros procedimentos são ensaios demorados e exigem uma quantidade relativamente grande de amostra (aproximadamente 20 litros) o que restringe à aplicação em amostras de superfície (óleo e gás do separador).

A possível precipitação dos asfaltenos no separador comprometeria a representatividade da amostra. Por isso, preferiu-se trabalhar apenas com as amostras coletadas no fundo, em condições de reservatório. Consequentemente, apenas a cromatografia gasosa foi realizada, devido a pequena quantidade de amostra necessária.

Como já foi visto, a cromatografia gasosa gera apenas uma distribuição quantitativa das frações e nenhuma informação quanto a densidade, peso molecular ou temperatura de ebulição média de cada fração.

Foi testado um método, desenvolvido por PENG-ROBINSON⁽²⁰⁾, que permite a obtenção das propriedades termodinâmicas das frações a partir de informações da cromatografia gasosa. O relatório expandido da CG apresenta uma tabela com os tempos de retenção e as áreas de cada pico registrado. A área de cada pico está associada a quantidade do componente. O ponto de ebulição médio da fração (WABP) é obtido lendo-se em uma curva que relaciona os tempos de retenção com as temperaturas de ebulição das parafinas normais (gráfico 5.1), a temperatura correspondente ao tempo de retenção em que a soma acumulada das áreas dos picos é igual a metade da área total dos picos da fração (tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Dados obtidos do relatório expandido da cromatografia gasosa e temperatura de ebulição média das frações			
Fração	Área total	Tempo de retenção médio	WABP (K)
C6	80.14	9.15	332
C7	185.30	16.33	360
C8	273.90	26.57	385
C9	312.07	40.18	411
C10	299.46	50.84	437
C11	211.08	58.35	459
C12	151.77	66.04	477
C13	123.52	81.99	504
C14	108.04	92.43	521
C15	164.81	99.07	537
C16	120.18	104.99	553
C17	92.50	110.23	568
C18	138.14	112.70	576
C19	88.13	117.30	591

Assumindo que cada fração seja constituída por grupos parafínicos (P), naftênicos (N) e aromáticos (A), a quantidade relativa de cada grupo pode ser obtida da solução do seguinte sistema de equações:

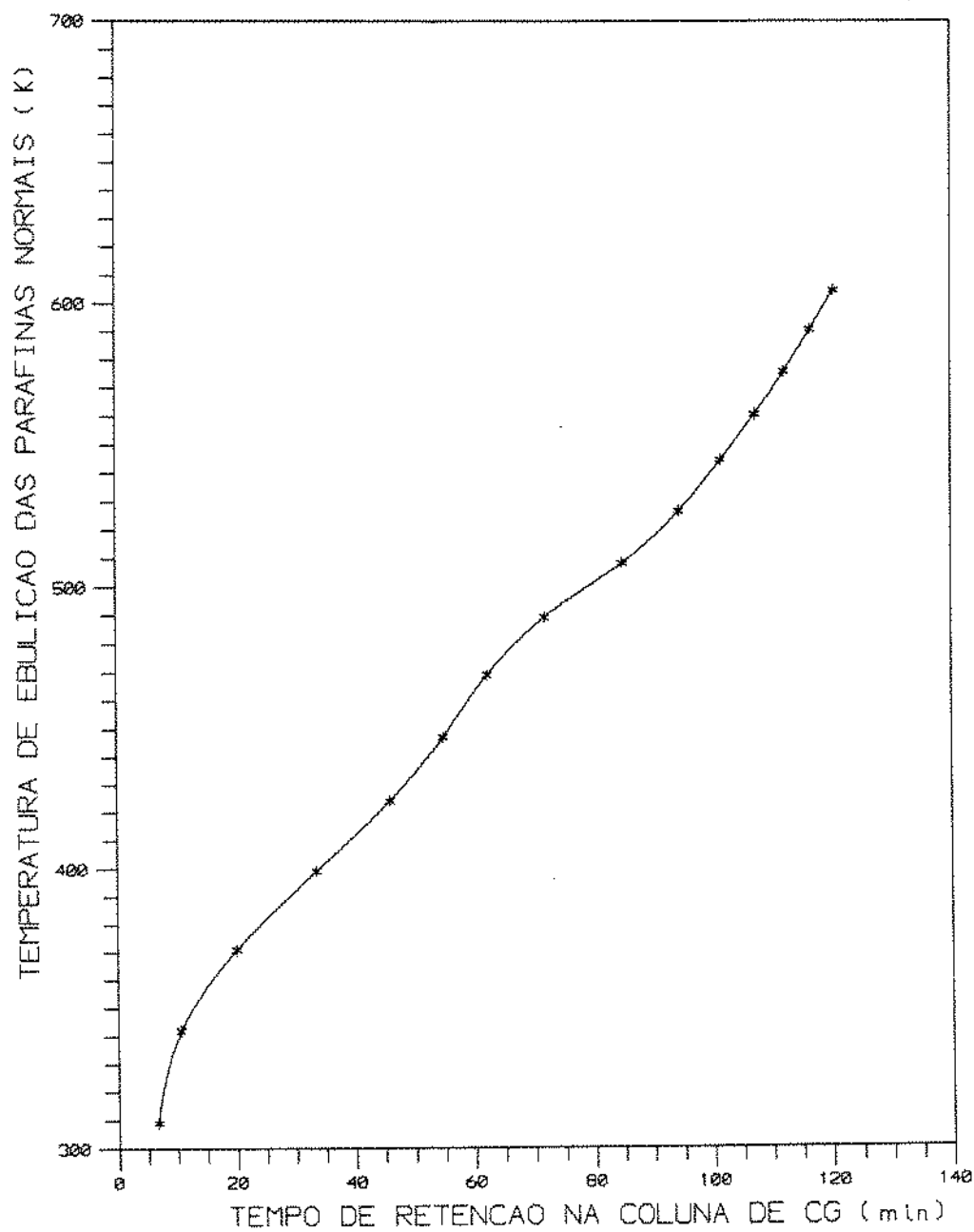


GRAFICO 5.1 - RELACAO ENTRE A TEMPERATURA DE EBULICAO DAS PARAFINAS NORMAIS E O TEMPO DE RETENCAO NA COLUNA DE CROMATOGRAFIA

$$\sum x_i = 1 \quad (5.1)$$

$$\sum x_i M_i T_{B_i} = M \cdot WABP \quad (5.2)$$

$$\sum x_i M_i = M \quad (5.3)$$

onde x_i representa as concentrações dos grupos parafínicos, naftênicos e aromáticos. O peso molecular (M_i) e a temperatura de ebulição de cada grupo (T_{B_i}) foram calculados pelas correlações de PENG-ROBINSON⁽²¹⁾ e o peso molecular total da fração, pela correlação de BERGMAN⁽²⁰⁾. Com a distribuição PNA, a temperatura e pressão críticas poderiam ser calculadas pelas correlações de LYDERSEN⁽²¹⁾ e BERGMAN, respectivamente.

Apenas o cálculo da temperatura de ebulição média das frações foi aproveitado, pois muitos valores de quantidade relativa dos grupos PNA resultaram negativos (tabela 5.2).

O peso molecular e a densidade das frações C_6 e C_{19} foram calculadas através das correlações de BERGMAN⁽²¹⁾ e KATZ-FIROOZABADI⁽²¹⁾, que utilizam a temperatura de ebulição média:

BERGMAN

$$M = 58.7208 + 1.3806 \times 10^{-1} T + 2.2369 \times 10^{-4} T^2 + 1.4598 \times 10^{-7} T^3 \quad (5.4)$$

$$\gamma = \frac{(0.4189 + 2.786 \times 10^{-3} T - 8.685 \times 10^{-6} T^2)}{0.9991} + \frac{1.306 \times 10^{-8} T^3 - 7.092 \times 10^{-12} T^4}{0.9991} \quad (5.5)$$

KATZ E FIROOZABADI

$$M = 72.5257 + 1.1380 \times 10^{-2} T + 5.5708 \times 10^{-4} T^2 - 1.195 \times 10^{-7} T^3 \quad (5.6)$$

$$\gamma = \frac{0.5516 + 1.208 \times 10^{-3} T - 2.231 \times 10^{-6} T^2}{0.9991} + \frac{2.265 \times 10^{-9} T^3 - 8.614 \times 10^{-13} T^4}{0.9991} \quad (5.7)$$

onde M é o peso molecular, γ é a densidade e T é a temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{F}$).

Tabela 5.2 - Composição PNA das frações			
Fração	Parafínico	Naftênico	Aromático
C6	0.764	0.248	-0.012
C7	0.722	-0.061	0.338
C8	0.647	-0.229	0.582
C9	0.634	-0.320	0.686
C10	0.670	-0.334	0.664
C11	0.645	-0.297	0.652
C12	0.542	-0.239	0.697
C13	0.776	-0.150	0.374
C14	0.727	-0.068	0.340
C15	0.674	0.021	0.305
C16	0.656	0.105	0.239
C17	0.628	0.192	0.180
C18	0.254	0.514	0.232
C19	0.259	0.656	0.085

Os resultados foram muito próximos entre as duas correlações (tabela 5.3), e os valores da correlação de BERGMAN é que foram efetivamente utilizados.

Tabela 5.3 - Propriedades básicas das frações					
Fração	WABP	M BERGMAN	M FIROOZ.	γ BERGMAN	γ FIROOZ.
C6	332.0	82.46	84.42	0.671	0.682
C7	360.0	93.69	93.68	0.715	0.715
C8	385.0	105.04	104.05	0.742	0.739
C9	411.0	118.24	116.87	0.762	0.760
C10	437.0	132.96	131.69	0.778	0.778
C11	459.0	146.66	145.73	0.789	0.791
C12	477.0	158.77	158.21	0.798	0.801
C13	504.0	178.51	178.56	0.813	0.815
C14	521.0	191.95	192.33	0.823	0.823
C15	537.0	205.34	205.96	0.833	0.830
C16	553.0	219.47	220.20	0.844	0.837
C17	568.0	233.40	234.10	0.853	0.843
C18	576.0	241.11	241.73	0.859	0.846
C19	591.0	256.11	256.42	0.868	0.853
C20 ₊		713.1		0.972	

A relação entre o peso molecular das frações C₆ a C₁₉ e o número de átomos de carbono pode ser representado pela equação 5.8 (gráfico 5.2):

$$M = -3.15 + 13.76C_N \quad R^2 = 0.998 \quad (5.8)$$

Essa correlação fornece um número de átomos de carbono médio da fração C₂₀₊, cujo peso molecular é 713.1 g/mol, de 52 átomos de carbono. Essa grandeza não tem sentido físico nenhum, mas reforça a idéia do grande número de átomos de carbono dos compostos de um óleo asfáltico. A presença de heteroátomos na estrutura química dos asfaltenos também contribui para elevar o peso molecular da fração C₂₀₊.

A temperatura e pressão críticas das frações C₆ a C₁₉ foram calculadas usando as correlações de RIAZI-DAUBERT⁽²¹⁾:

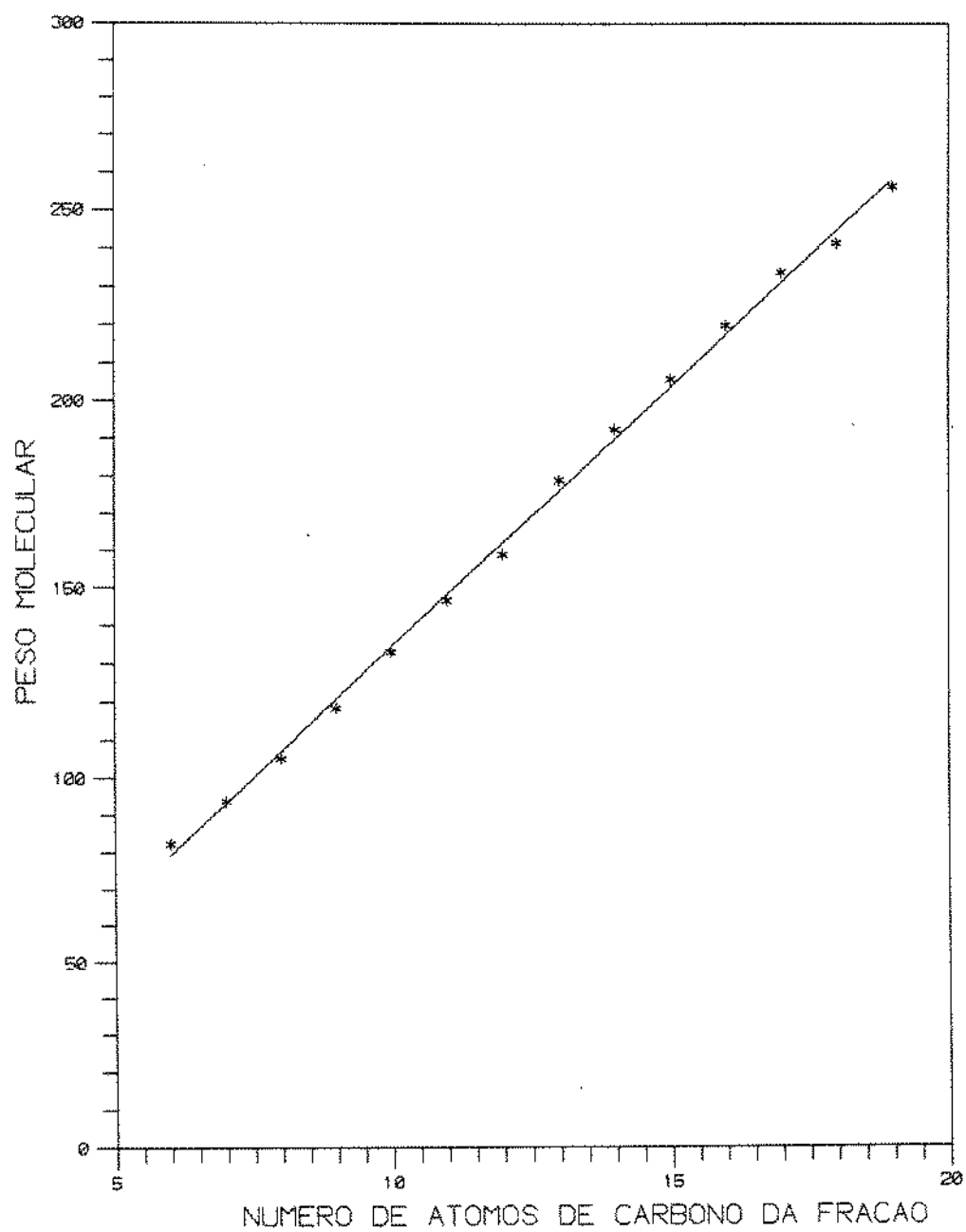


GRAFICO 5.2 - RELACAO ENTRE O PESO MOLECULAR DA FRACAO E O NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO

$$T_c = 19.0623 T^{0.58948} \gamma^{0.3596} \quad (5.9)$$

$$P_c = 5.53028 \times 10^9 T^{-2.3125} \gamma^{2.3201} \quad (5.10)$$

onde T é a temperatura de ebulição, em Kelvin, T_c , a temperatura crítica, também em Kelvin, e P_c , a pressão crítica, em KPa.

O fator acêntrico foi calculado pela correlação de KESLER-LEE⁽²¹⁾:

$$\theta = \frac{T}{T_c} \quad (5.11)$$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{101.325}\right) - 5.92714 + 6.09248\theta^{-1}}{15.2518 - 15.687\theta^{-1} - 13.4721\ln\theta + 0.43577\theta^6} + \frac{1.28862\ln\theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.687\theta^{-1} - 13.4721\ln\theta + 0.43577\theta^6} \quad \theta < 0.8 \quad (5.12)$$

$$k_w = \frac{(1.8T)^{\frac{1}{3}}}{\gamma} \quad (5.13)$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352k_w - 0.007465k_w^2 + 8.359\theta + \frac{(1.408 - 0.01063k_w)}{\theta} \quad \theta > 0.8 \quad (5.14)$$

unidades: P_c (kPa), T (K).

A tabela 5.4 apresenta as propriedades críticas e o fator acêntrico para as frações C_6 a C_{19} da fase líquida.

Tabela 5.4 - Propriedades termodinâmicas das frações			
Fração	Temperatura Crítica (K)	Pressão crítica (kPa)	Fator acêntrico
C6	502.8	3235.18	0.245
C7	539.6	3110.62	0.271
C8	568.9	2903.57	0.302
C9	596.9	2656.91	0.341
C10	623.4	2416.22	0.384
C11	645.1	2232.06	0.423
C12	662.6	2098.48	0.456
C13	689.0	1927.62	0.505
C14	705.7	1836.72	0.536
C15	721.5	1761.13	0.565
C16	737.3	1693.38	0.594
C17	752.1	1635.18	0.621
C18	760.0	1605.62	0.635
C19	774.6	1551.75	0.663

Para a fração C₂₀₊ só estão disponíveis o peso molecular e a densidade. A temperatura de ebulição média da fração foi obtida utilizando a equação de RIAZI-DAUBERT⁽²⁹⁾:

$$T_b = 52.6044 M^{0.4553} \gamma^{0.4628} \quad (5.15)$$

Foi obtido um valor de 1033.8 K, muito próximo do valor obtido extrapolando-se a temperatura de ebulição das frações C₆ a C₁₉ para o peso molecular da fração C₂₀₊, que foi 998.2 K (gráfico 5.3).

As propriedades críticas e fator acêntrico da fração C₂₀₊ foram obtidas por diferentes correlações disponíveis na literatura e também extrapolando-se as propriedades críticas das frações C₆ a C₁₉.

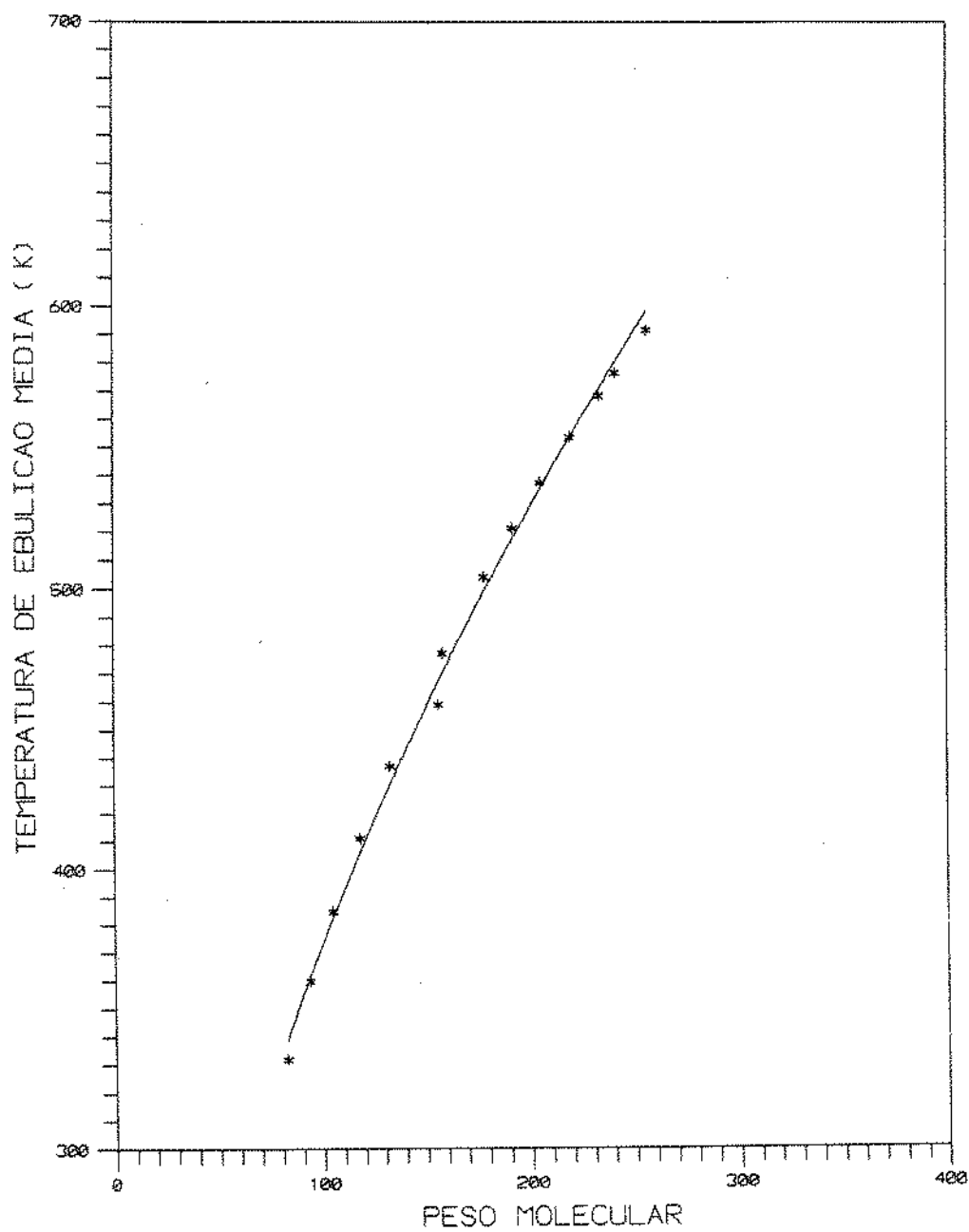


GRAFICO 5.3 - RELACAO ENTRE A TEMPERATURA DE EBULICAO MEDIA DAS FRACOES E O PESO MOLECULAR

Apresentamos, a seguir, as propriedades críticas da fração C_{20+} obtidas por quatro correlações disponíveis na literatura. O fator acêntrico foi determinado utilizando apenas a correlação de KESLER-LEE⁽²¹⁾:

CORRELAÇÃO DE RIAZI-DAUBERT⁽²⁹⁾

$$P_c = 553.6 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1121.2 \text{ K}$$

$$\omega = 1.700$$

CORRELAÇÃO DE CAVETT⁽²¹⁾

$$P_c = 1303.6 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1156.7 \text{ KPa}$$

$$\omega = 0.879$$

CORRELAÇÃO DE KESLER-LEE⁽²¹⁾

$$P_c = 305.0 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1103.4 \text{ K}$$

$$\omega = 1.802$$

CORRELAÇÃO DE TWU⁽³⁰⁾

$$P_c = 401.4 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1131.6 \text{ K}$$

$$\omega = 1.642$$

Todas as correlações utilizam a temperatura de ebulição média da fração como uma das variáveis independentes. No caso das frações C_6 a C_{19} essa propriedade pode ser obtida da cromatografia gasosa. Para a fração resíduo, que não elue da coluna cromatográfica, não há como determinar experimentalmente. A temperatura de ebulição média calculada pela correlação de RIAZI-DAUBERT, apesar de ter resultado próxima da temperatura de ebulição extrapolada, pode não ser representativa para as características da fração mais pesada de um óleo asfáltênico.

Para tentar suprir essa deficiência, foi utilizado também um método para determinação das propriedades críticas da fração

resíduo que não necessita do valor da temperatura de ebulição média.

Em relação a densidade, que foi obtida a partir da densidade do corte C_{10+} , assumindo uma mistura com comportamento ideal, o peso molecular é a propriedade mais representativa da fração C_{20+} .

Foram obtidas correlações para a pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico em função do peso molecular, utilizando as informações das frações C_6 a C_{19} (gráficos 5.4, 5.5 e 5.6):

$$P_c = 70602.0M^{-0.6913} \quad R^2 = 0.996 \quad (5.16)$$

$$T_c = 102.8M^{0.36608} \quad R^2 = 0.994 \quad (5.17)$$

$$\omega = 0.004696M^{0.898} \quad R^2 = 0.997 \quad (5.18)$$

A pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico da fração C_{20+} , obtidos dessas correlações foram:

$$P_c = 752.4 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1138.5 \text{ K}$$

$$\omega = 1.713$$

Com a temperatura e pressão crítica obtidas pode-se calcular o fator acêntrico de KESLER-LEE:

$$\omega = 1.604$$

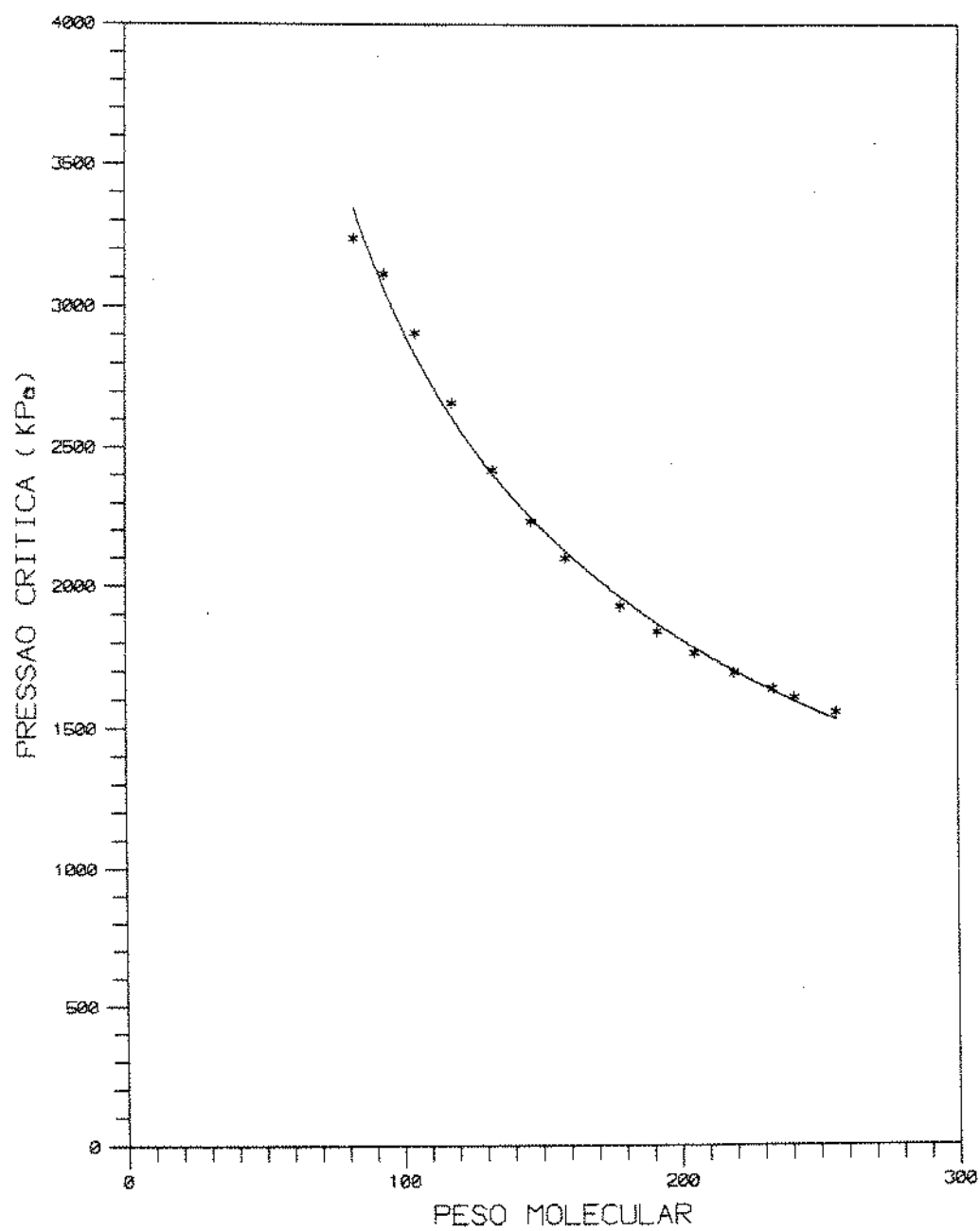


GRAFICO 5.4 - RELACAO ENTRE A PRESSAO CRITICA E O PESO MOLECULAR DAS FRACOES

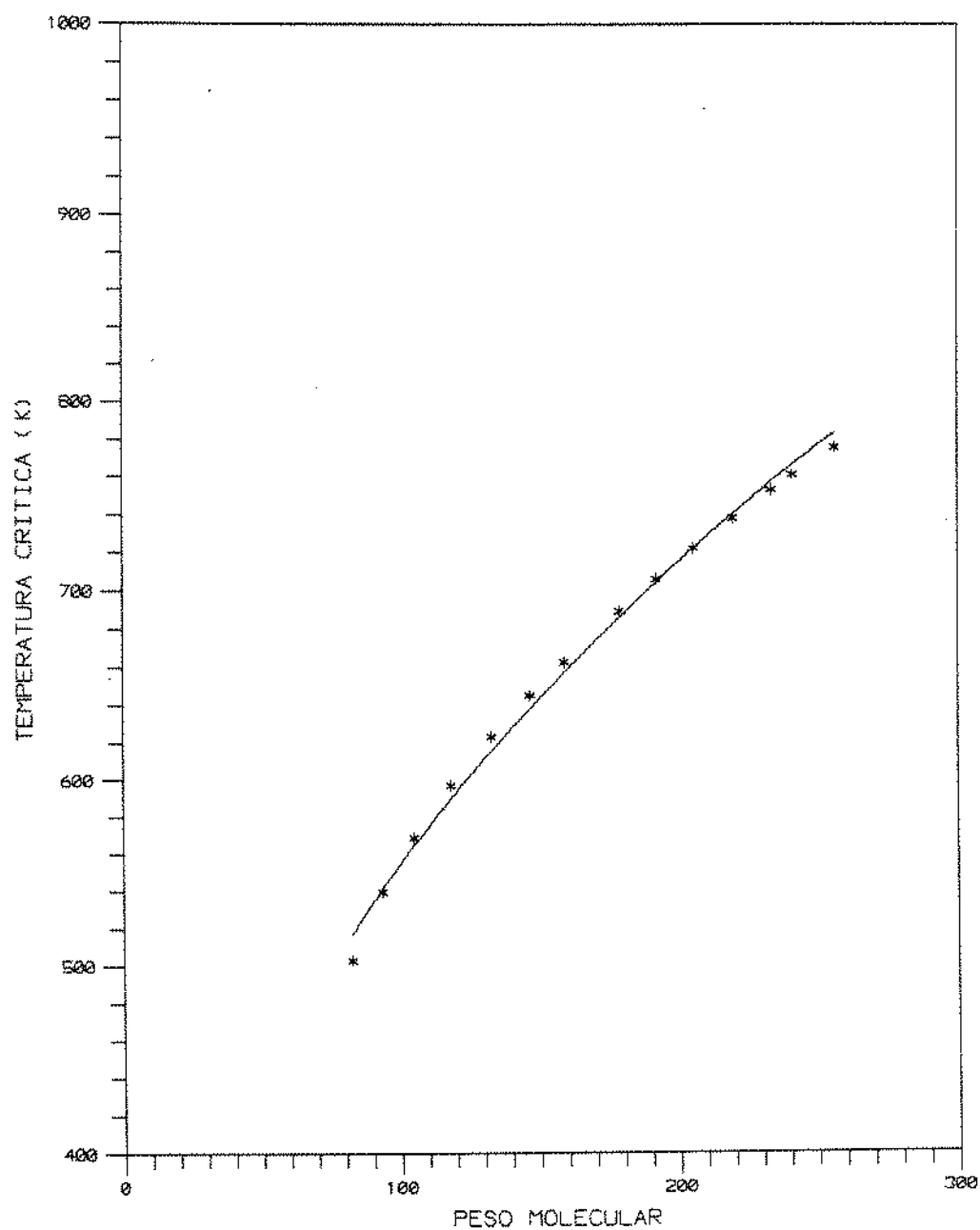


GRAFICO 5.5 - RELACAO ENTRE A TEMPERATURA CRITICA E O PESO MOLECULAR DAS FRACOES

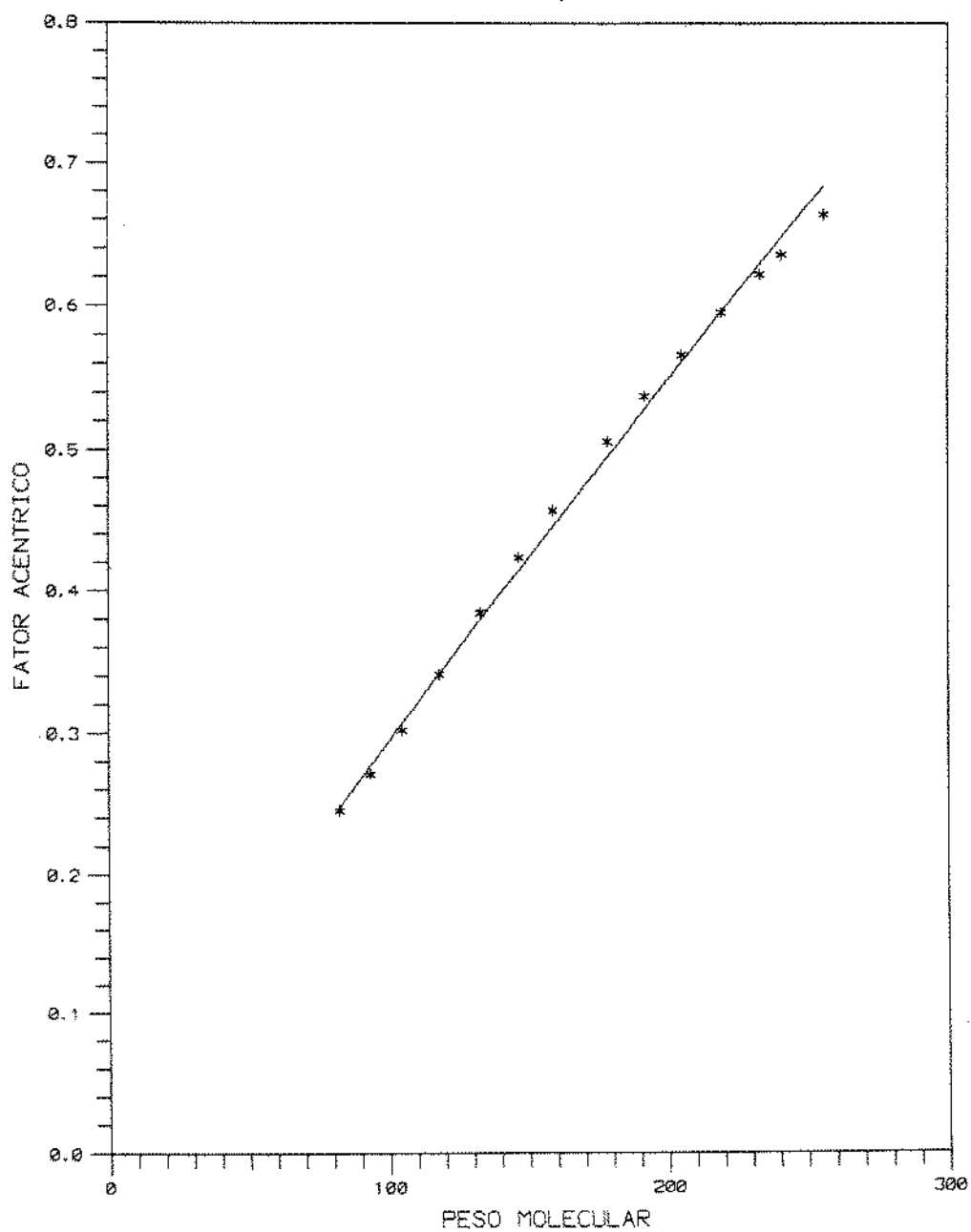


GRAFICO 5.6 - RELACAO ENTRE O FATOR ACENTRICO E O PESO MOLECULAR DAS FRACOES

5.2 Composição do fluido

5.2.1 Concentração molar da fase líquida

A cromatografia gasosa (CG) fornece, para a amostra de gás, uma distribuição da porcentagem em volume de cada componente puro ou pseudo-componente. Como a CG é realizada em condições nas quais o gás se comporta como um gás ideal, a distribuição da porcentagem em volume é igual a distribuição da porcentagem em mol. Pode ocorrer a presença de oxigênio na amostra devido a contaminação com ar ocorrida em qualquer uma das etapas de coleta ou separação. A descontaminação na composição é realizada eliminando-se totalmente a porcentagem do oxigênio e parcialmente uma porcentagem do nitrogênio, na seguinte proporção:

$$20.946\% \text{ O}_2 \rightarrow 78.084\% \text{ N}_2$$

Para a amostra líquida, a cromatografia gasosa gera uma distribuição da porcentagem em peso para os componentes puros e pseudo-componentes. Para transformar a concentração em peso em concentração molar, são necessários os pesos moleculares de todos os componentes da fase líquida do óleo. Os pesos moleculares dos componentes puros são conhecidos. Os pesos moleculares das frações são normalmente assumidos iguais aos pesos moleculares das parafinas normais que representam cada fração. Nesse trabalho, foram utilizados os pesos moleculares obtidos no procedimento de caracterização.

O peso molecular do resíduo (fração C_{20+}) pode ser obtido de três modos:

- o diretamente no resíduo C_{20+} , obtido por microdestilação (corte).
- o indiretamente, através da determinação do peso molecular do óleo como um todo.
- o indiretamente, através da determinação do peso molecular de um corte intermediário (C_{10+} , por exemplo).

O procedimento experimental ASTM D-2502⁽²²⁾ permite estimar

um peso molecular de frações de óleo a partir da medição da viscosidade cinemática em duas temperaturas (100° F e 210° F). Esse método é aplicável em amostras com pesos moleculares variando entre 250 e 700 g/mol e não deve ser utilizado em óleos cuja composição não se enquadra nos padrões normais, que pode ser o caso dos óleos asfáltênicos. Por falta de outro método disponível, esse foi o procedimento utilizado.

A medição do peso molecular direto na fração C₂₀₊ pode resultar valores fora dos limites de aplicação do método. Além disso, a microdestilação não é muito eficiente, pois os componentes nessa faixa de número de átomos de carbono têm temperatura de ebulição próximas. A medição do peso molecular no óleo total pode provocar a perda de leves nas temperaturas de medição da viscosidade. Por isso, foi adotada a medição indireta na fração C₁₀₊ (tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Peso molecular e densidade do corte C ₁₀₊		
	Peso molecular	Densidade
poço 7-MRL-06 RJS	525	0.951

Com os pesos moleculares e as concentrações em peso dos componentes C₃ a C₉ e da fração C₁₀₊, determina-se as concentrações molares dessas frações e o peso molecular total do óleo morto (tabela 5.7) através das seguintes equações:

$$\%Mol = \frac{\%Peso/M}{\sum \%peso/M} \quad (5.19)$$

$$M_o = \frac{\sum \%Mol.M}{100} \quad (5.20)$$

Tabela 5.7 - Concentração molar das frações C_3 a C_{10+} e peso molecular da fase óleo					
Fração	M	% P	% P / M	% Mol	%Mol*M
C3	44.097	0.008	0.00018	0.074	0.033
iC4	58.124	0.016	0.00028	0.116	0.067
nC4	58.124	0.063	0.00108	0.446	0.259
iC5	72.151	0.060	0.00083	0.343	0.247
nC5	72.151	0.166	0.00230	0.949	0.685
C6	82.460	0.582	0.00706	2.914	2.403
C7	93.690	1.346	0.01437	5.931	5.556
C8	105.04	1.990	0.01895	7.821	8.215
C9	118.24	2.268	0.01918	7.915	9.360
C10+	525	93.501	0.17810	73.504	385.896
SOMATÓRIO		100 %	0.2423	100 %	$M_t=412.7$

O corte C_{10+} é constituído das frações C_{10} a C_{20+} . O somatório da razão entre as porcentagens em peso e os pesos moleculares das frações C_{10} a C_{20+} deve ser igual a razão entre a porcentagem em peso e o peso molecular da fração C_{10+} . Essa relação permite a determinação do peso molecular da fração C_{20+} . Com esse dado, calcula-se as concentrações molares das frações C_{10} a C_{20+} , usando a equação 5.19 (tabela 5.8).

A densidade da fração C_{20+} é obtida considerando-se que o somatório da razão entre as porcentagens em peso e as densidades das frações C_{10} a C_{20+} é igual a razão entre a porcentagem em peso e a densidade do corte C_{10+} (tabela 5.9).

Tabela 5.8 - Concentração molar das frações C ₁₀ a C ₂₀₊ é peso molecular da fração C ₂₀₊				
Fração	M	%P	%P / M	% Mol
C10	132.96	2.176	0.01637	6.754
C11	146.66	1.534	0.01046	4.317
C12	158.77	1.103	0.00695	2.867
C13	178.51	0.898	0.00503	2.076
C14	191.95	0.785	0.00409	1.688
C15	205.34	1.198	0.00583	2.408
C16	219.47	0.873	0.00398	1.642
C17	233.40	0.672	0.00288	1.188
C18	241.11	1.004	0.00416	1.719
C19	256.11	0.640	0.00250	1.031
C20+	713.10	82.618		47.814

Tabela 5.9 - Cálculo da densidade da fração C ₂₀₊			
Fração	γ	% P	% P / γ
C10	0.778	2.176	2.797
C11	0.789	1.534	1.944
C12	0.798	1.103	1.382
C13	0.813	0.898	1.105
C14	0.823	0.785	0.954
C15	0.833	1.198	1.438
C16	0.844	0.873	1.034
C17	0.853	0.672	0.788
C18	0.859	1.004	1.169
C19	0.868	0.640	0.737
C20+	0.972	82.618	
C10+	0.951	93.501	98.319

A regra da conservação do número de moles (somatório da razão entre as porcentagens em peso e os pesos moleculares dos

componentes igual a razão entre a porcentagem em peso e o peso molecular da mistura) utilizada na determinação do peso molecular da fração C_{20+} é sempre válida. Entretanto, a regra da conservação dos volumes (somatório da razão entre as porcentagens em peso e as densidades dos componentes igual a razão entre a porcentagem em peso e a densidade da mistura) é apenas uma aproximação, pois essa hipótese só é válida para soluções ideais.

5.2.2 Recombinação do fluido

A composição total da amostra do poço 7-MRL-06 foi determinada recombinação-se as composições do óleo e gás separados a pressão atmosférica. Foram utilizados, inicialmente, dois métodos de recombinação, um método que utiliza a equação de estado e outro que utiliza apenas as grandezas medidas na separação e o peso molecular da fase líquida, mas apenas a composição resultante do segundo método foi utilizada.

A confiabilidade do primeiro método depende da caracterização das frações e dos resultados gerados pela equação de estado para os fatores de compressibilidade das fases. O segundo método depende criticamente da medição do peso molecular do corte C_{10+} e da determinação dos pesos moleculares das frações.

5.2.2.1 Método da equação de estado

Com a razão gás-óleo em condições de separação, calcula-se a fração volumétrica de vapor:

$$F_v = \frac{RGO}{RGO+1.0} \quad (5.21)$$

Utilizando a equação de estado, calcula-se os fatores de compressibilidade das fases. Com a fração volumétrica do vapor e os fatores de compressibilidade calcula-se a fração molar de vapor:

$$v = \frac{1}{1 + \frac{Z_L(1-F_V)}{Z_V \cdot F_V}} \quad (5.22)$$

A composição molar do fluido total é determinada com a fração molar de vapor e as composições molares de cada fase:

$$z_i = v \cdot y_i + (1-v) x_i \quad (5.23)$$

Os resultados obtidos, utilizando a equação de PENG-ROBINSON, estão apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Composição molar total do fluido, calculada pelo método da equação de estado		
Componente		Concentração
1	N ₂	0.131
2	CO ₂	0.100
3	CH ₄	58.449
4	C ₂ H ₆	2.986
5	C ₃ H ₈	1.469
6	iC ₄	0.428
7	nC ₄	0.877
8	iC ₅	0.332
9	nC ₅	0.592
10	C6	1.375
11	C7	2.205
12	C8	2.832
13	C9	2.765
14	C10	2.340
15	C11	1.495
16	C12	0.993
17	C13	0.719
18	C14	0.585
19	C15	0.834
20	C16	0.569
21	C17	0.412
22	C18	0.595
23	C19	0.357
24	C20+	16.562
Z _l = 0.0226 Z _v = 0.9972 v = 65.36%		

5.2.2.2 Método utilizado

Com o volume do gás separado, em condições ambiente,

calcula-se o número de moles de gás, assumindo um comportamento ideal. O número de moles do óleo é calculado pela razão entre a massa de óleo separada e o peso molecular do óleo. A composição total do fluido é calculada pela equação 5.23 (tabela 5.11).

Tabela 5.11 - Composição molar das fases separadas e do fluido re combinado pelo método do peso molecular			
Componente	Vapor	Líquido	Fluido total
1	0.200		0.119
2	0.153		0.091
3	89.430		53.149
4	4.568		2.715
5	2.209	0.074	1.343
6	0.594	0.116	0.400
7	1.105	0.446	0.836
8	0.326	0.343	0.332
9	0.403	0.949	0.622
10	0.559	2.914	1.506
11	0.230	5.931	2.659
12	0.188	7.821	3.288
13	0.035	7.915	3.302
14		6.754	2.742
15		4.317	1.740
16		2.867	1.155
17		2.076	0.837
18		1.688	0.680
19		2.408	0.970
20		1.642	0.662
21		1.188	0.479
22		1.719	0.693
23		1.031	0.415
24		47.814	19.267
$n_l = 0.0595 \quad n_v = 0.0881 \quad v = 59.70 \%$			

5.3 Determinação do peso molecular por VPO

O peso molecular é, sem dúvida, a propriedade mais importante na modelagem de um fluido através de equações de estado. Um erro experimental na determinação do peso molecular do óleo ou de uma fração, compromete desde as concentrações molares de todos os componentes, inclusive dos componentes puros, até as propriedades termodinâmicas dos pseudo-componentes. O método ASTM D-2502 que correlaciona o peso molecular de petróleos com a viscosidade cinemática pode não ser representativo para o caso de óleos asfáltênicos. Por isso, foi testada a possibilidade de determinação do peso molecular do corte C₁₀₊ através do VPO.

A medição do peso molecular de substâncias pela técnica de osmometria de pressão de vapor está baseada no princípio de que, a temperatura e pressão constante, a pressão de vapor de um líquido puro diminui quando se dissolve uma segunda substância. A concentrações suficientemente baixas, o decréscimo da pressão de vapor é diretamente proporcional à concentração molar do soluto.

O aparelho de VPO possui uma câmara de medição contendo dois sensores térmicos e um reservatório de solvente. Os sensores são conectados a um circuito ponte e a variação da pressão de vapor, que gera uma diferença de temperatura, é registrada na forma de uma tensão elétrica. Inicialmente, atinge-se o balanceamento da ponte com a saturação de solvente em ambos os sensores. Quando em um desses sensores injeta-se uma solução padrão ou de uma amostra que tem a pressão de vapor menor que a do solvente, o resultado é uma diferença de temperatura entre os sensores, medida como um desbalanceamento da ponte e que é proporcional à concentração da solução adicionada:

$$V = K \frac{C}{M} \quad (5.24)$$

onde M é o peso molecular da amostra analisada e K é a constante de calibração do aparelho, específica para cada solvente.

Para análises de amostras de óleo é utilizado o tolueno como solvente, com uma constante de calibração, obtida utilizando os padrões benzila ($M = 210$) e sucrose octaacetato ($M = 678.6$), igual a 2293 mV/L.mol.

O experimento é realizado utilizando cinco amostras da substância a ser analisada, em diferentes concentrações em relação ao solvente. O valor de V/C utilizado no cálculo do peso molecular é obtido extrapolando-se a equação linear que relaciona V/C com C para o valor de concentração igual a zero. A tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos na análise do corte C_{10+} do óleo do poço 7-MRL-06.

Tabela 5.12 - Resultados da análise por VPO			
Concetração	Leitura média	V (mV)	V/C
2.18 g/L	17.4	12.1	5.55
4.37 g/L	28.8	23.5	5.38
6.55 g/L	40.6	35.3	5.39
8.74 g/L			
10.92 g/L			
$(V/C)_{C=0} = 5.44$		$M = 2293/5.44 = 421$	

A variação de tensão (V) é obtida subtraindo-se a leitura média do valor de tensão encontrado com o solvente puro, que foi 5.3 mV.

Para as duas maiores concentrações, não foi concluída a análise porque não ocorreu a estabilização da leitura.

O peso molecular obtido por VPO para o corte C_{10+} foi 20% menor que o obtido pelo método ASTM. Entretanto, esse resultado também não deve ser conclusivo, pois a técnica de VPO foi desenvolvida para ser aplicada em substâncias puras e misturas que não tenham uma variação grande de ponto de ebulição entre os seus componentes. Como já foi visto, os óleos asfáltênicos são constituídos por um número muito grande de compostos e, conseqüentemente, os pontos de ebulição são bastante diferentes

entre si. Essa deve ser a causa da não estabilização da leitura para concentrações elevadas.

Apesar do resultado quantitativo não ser conclusivo, reforça a idéia do desenvolvimento de uma metodologia apropriada para determinação do peso molecular de óleos asfáltênicos.

Existem muitas incertezas na determinação das propriedades termodinâmicas das frações, por isso podem ser realizados alguns ajustes baseados em resultados experimentais. Para realização desse ajuste, é necessário identificar as propriedades e frações com maior peso de influência na propriedade do fluido escolhida como função objetivo (análise de sensibilidade - capítulo 6.0).

CAPÍTULO 6.0 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

As propriedades termodinâmicas de cada componente puro ou pseudo-componente (frações C_6 a C_{20+}) apresentam um peso de influência nos parâmetros da equação de estado e, consequentemente, no cálculo das propriedades do fluido.

A temperatura de ebulição média das frações foi obtida por um método bem fundamentado, porém é apenas um valor médio. O método que relaciona o peso molecular (fração C_{10+}) com duas medições de viscosidade⁽²²⁾, pode não ser totalmente confiável, principalmente no caso de um óleo asfáltico. As correlações usadas para cálculo do peso molecular, densidade, pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico, trazem consigo a dispersão inerente a toda correlação empírica.

Devido a todas essas incertezas, as propriedades termodinâmicas das frações devem ser encaradas como valores de referência, podendo sofrer modificações baseadas em resultados experimentais. A fração C_{20+} , cujo peso molecular e densidade foram calculados a partir das medições na fração C_{10+} e em cujo cálculo entram as propriedades e composições molares de todos os demais componentes, é que apresenta a maior incerteza. Os componentes puros, cujas propriedades termodinâmicas estão bem definidas, também podem sofrer pequenas modificações, para compensar os erros embutidos na concentração molar. Esse erro é consequência das incertezas dos pesos moleculares das frações que entram no cálculo da distribuição molar.

O número de variáveis (propriedades termodinâmicas das frações) não pode ser maior que o número de valores experimentais que são usados como funções objetivo para ajuste e também a variação de uma propriedade termodinâmica não deve ser muito grande, pois pode perder o sentido físico ou mesmo pode se aproximar do componente anterior ou posterior (recomenda-se uma variação máxima de 10 %)⁽²³⁾. Por isso é importante identificar as propriedades com maior peso de influência e também quantificar

esse peso para avaliar a possibilidade do ajuste com essas propriedades.

Os pesos de influência das propriedades termodinâmicas nas propriedades do fluido foram calculados pela seguinte equação:

$$F_{ij} = \frac{\delta f_j}{\delta P_i} \frac{P_i}{f_j} \quad (6.1)$$

onde f_j representa as propriedades do fluido escolhidas como função de ajuste e p_i , as propriedades termodinâmicas T_c , P_c , w , e os coeficientes de interação binária.

Esse método é baseado no trabalho de GANI e FREDENSLUND⁽²³⁾, no qual foram calculados apenas os pesos de influência em relação a grandezas deriváveis analiticamente: os parâmetros da equação de estado (A , B , A_p , B_p) e algumas propriedades (Z , v , ϕ_i).

Nesse trabalho, foram calculados numericamente os pesos de influência em relação as propriedades do fluido escolhidas como funções de ajuste: pressão de bolha e algumas constantes de equilíbrio. As tabelas 6.1 a 6.4 apresentam os pesos de influência em relação a pressão de bolha e constantes de equilíbrio do metano, etano e propano a pressão de 19406.6 KPa para a equação de PENG-ROBINSON e a tabela 6.5 apresenta os pesos de influência em relação a pressão de bolha para a equação de SCHMIDT-WENZEL. Só foram reportados os pesos de influência superiores a 0.01%. Para determinação dos pesos de influência dos coeficientes de interação binária foi utilizado um valor inicial de referência de 0.01. Um peso de influência igual a 1.0 significa que a função objetivo varia 100% com uma variação de 100% na variável considerada, se o comportamento da função seguir a derivada calculada no valor inicial da variável.

Tabela 6.1 - Matriz de sensibilidade para a pressão de bolha usando a equação de PENG-ROBINSON

Componente	P_c	T_c	ω	δ_{ii}
1	-0.0021	-0.0057	0.0042	-
2	0.0005	-0.0038	0.0001	-
3	-0.1270	-2.4300	0.0151	0.0000
4	0.0063	-0.1050	0.0010	-0.0003
5	0.0033	-0.0389	-0.0004	-
6	0.0010	-0.0091	-0.0002	-
7	0.0024	-0.0160	-0.0005	-
8	0.0011	-0.0044	-0.0002	-
9	0.0022	-0.0071	-0.0003	-
10	0.0059	-0.0099	-0.0003	0.0003
11	0.0119	-0.0036	0.0007	0.0006
12	0.0170	0.0078	0.0026	0.0010
13	0.0204	0.0187	0.0048	0.0011
14	0.0204	0.0234	0.0061	0.0011
15	0.0150	0.0186	0.0052	0.0008
16	0.0112	0.0142	0.0042	0.0006
17	0.0095	0.0123	0.0042	0.0005
18	0.0084	0.0110	0.0040	0.0004
19	0.0130	0.0169	0.0065	0.0006
20	0.0095	0.0124	0.0050	0.0005
21	0.0073	0.0095	0.0040	0.0003
22	0.0109	0.0142	0.0061	0.0005
23	0.0069	0.0090	0.0040	0.0003
24	0.9460	0.819	0.7100	0.0353

Tabela 6.2 - Matriz de sensibilidade para a constante de equilíbrio do metano usando a equação de PENG-ROBINSON				
Componente	P_c	T_c	ω	δ_{ii}
1	-0.0001	-0.0007	-	-
2	0.0001	-0.0002	-	-
3	-0.0473	-1.4800	0.0090	0.0000
4	0.0033	-0.0039	-	0.0001
5	0.0020	0.0011	-	0.0001
6	0.0008	0.0008	-	-
7	0.0015	0.0023	0.0001	0.0001
8	0.0007	0.0013	0.0001	-
9	0.0014	0.0026	0.0002	0.0001
10	0.0037	0.0074	0.0008	0.0002
11	0.0072	0.0153	0.0020	0.0005
12	0.0102	0.0211	0.0032	0.0006
13	0.0121	0.0234	0.0044	0.0007
14	0.0120	0.0212	0.0047	0.0007
15	0.0088	0.0144	0.0036	0.0005
16	0.0065	0.0101	0.0028	0.0003
17	0.0055	0.0079	0.0026	0.0003
18	0.0048	0.0068	0.0024	0.0002
19	0.0074	0.0102	0.0038	0.0004
20	0.0054	0.0073	0.0029	0.0003
21	0.0041	0.0055	0.0023	0.0002
22	0.0062	0.0082	0.0035	0.0003
23	0.0039	0.0051	0.0023	0.0002
24	0.5330	0.4560	0.3960	0.0195

Tabela 6.3 - Matriz de sensibilidade para a constante de equilíbrio do etano usando a equação de PENG-ROBINSON

Componente	P_c	T_c	ω	δ_{ii}
1	0.0001	0.0027	-0.0002	-
2	-0.0002	0.0004	-	-
3	-0.1680	0.7730	-0.0036	0.0000
4	0.0480	-2.3330	0.0228	-0.0111
5	-0.0026	-0.0069	-0.0001	-
6	-0.0007	-0.0033	-0.0001	-
7	-0.0011	-0.0071	-0.0003	-
8	-0.0003	-0.0032	-0.0002	-
9	-0.0005	-0.0060	-0.0004	-0.0001
10	-0.0007	-0.0133	-0.0010	-0.0001
11	0.0001	-0.0198	-0.0017	-0.0001
12	0.0010	-0.0202	-0.0020	-0.0001
13	0.0019	-0.0157	-0.0017	-0.0001
14	0.0024	-0.0090	-0.0009	-0.0001
15	0.0021	-0.0036	-0.0002	-0.0001
16	0.0017	-0.0012	0.0001	-
17	0.0016	0.0004	0.0004	-
18	0.0015	0.0009	0.0005	-
19	0.0024	0.0020	0.0010	-
20	0.0018	0.0018	0.0008	-
21	0.0014	0.0016	0.0007	-
22	0.0021	0.0025	0.0011	-
23	0.0014	0.0017	0.0008	-
24	0.1970	0.192	0.1560	-0.0001

Tabela 6.4 - Matriz de sensibilidade para a constante de equilíbrio do propano usando a equação de PENG-ROBINSON

Componente	P_c	T_c	ω	δ_{ij}
1	0.0002	0.0053	-0.0003	-
2	-0.0004	0.0009	-	-
3	-0.3290	1.5500	-0.0072	0.0000
4	-0.0150	0.0118	-	-0.0001
5	0.0396	-3.1800	-0.0382	-0.0154
6	-0.0018	-0.0065	-0.0002	-0.0001
7	-0.0028	-0.0142	-0.0006	-0.0001
8	-0.0011	-0.0066	-0.0004	-
9	-0.0018	-0.0124	-0.0009	-0.0001
10	-0.0034	-0.0286	-0.0023	-0.0002
11	-0.0042	-0.0451	-0.0044	-0.0003
12	-0.0043	-0.0495	-0.0057	-0.0003
13	-0.0038	-0.0427	-0.0057	-0.0003
14	-0.0028	-0.0293	-0.0045	-0.0002
15	-0.0015	-0.0153	-0.0026	-0.0001
16	-0.0008	-0.0084	-0.0016	-0.0001
17	-0.0004	-0.0042	-0.0009	-
18	-0.0002	-0.0026	-0.0006	-
19	-0.0001	-0.0026	-0.0006	-
20	-	-0.0012	-0.0003	-
21	0.0001	-0.0005	-0.0001	-
22	0.0002	-0.0005	-0.0001	-
23	0.0002	-	-	-
24	0.0373	0.0658	0.0412	-0.0014

Tabela 6.5 - Matriz de sensibilidade para a pressão de bolha usando a equação de SCHMIDT-WENZEL

Componente	P_c	T_c	ω	δ_{ij}
1	-0.0019	-0.0065	0.0005	-
2	0.0004	-0.0037	0.0001	-
3	-0.0827	-2.500	0.0166	0.0000
4	0.0027	-0.0927	0.0012	-0.0001
5	0.0007	-0.0301	-0.0003	-
6	0.0001	-0.0063	-0.0002	-
7	0.0006	-0.0107	-0.0005	0.0001
8	0.0004	-0.0026	-0.0002	-
9	0.0008	-0.0041	-0.0004	0.0001
10	0.0026	-0.0042	-0.0007	0.0003
11	0.0063	0.0024	-0.0005	0.0006
12	0.0105	0.0108	0.0003	0.0009
13	0.0143	0.0172	0.0015	0.0010
14	0.0157	0.0185	0.0026	0.0010
15	0.0123	0.0138	0.0031	0.0007
16	0.0095	0.0103	0.0026	0.0005
17	0.0084	0.0087	0.0026	0.0004
18	0.0076	0.0077	0.0025	0.0004
19	0.0119	0.0116	0.0036	0.0005
20	0.0088	0.0083	0.0029	0.0004
21	0.0069	0.0063	0.0024	0.0003
22	0.0103	0.0093	0.0037	0.0005
23	0.0066	0.0058	0.0025	0.0003
24	0.9480	0.4390	0.6000	0.0314

Os pesos de influência da temperatura crítica do metano (-2.43), e da pressão crítica (0.95), temperatura crítica (0.82) e fator acêntrico (0.71) da fração C_{20+} são os quatro maiores pesos de influência, em relação a pressão de bolha, para a equação de

Para a equação de SCHMIDT-WENZEL, os maiores pesos de influência, em relação a pressão de bolha foram: temperatura crítica do metano (-2.50), pressão crítica (0.95), fator acêntrico (0.60) e temperatura crítica (0.44) da fração C_{20+} .

O coeficiente de interação binária entre o metano e a fração C_{20+} possui peso de influência, em relação a pressão de bolha, bastante superior aos pesos de influência dos coeficientes de interação binária entre o metano e os demais hidrocarbonetos, para as duas equações de estado utilizadas. Foram analisados apenas os coeficientes de interação binária entre o metano e os hidrocarbonetos. Os coeficientes de interação binária entre os demais hidrocarbonetos apresentam pesos de influência muito pequenos e podem ser desprezados⁽²⁴⁾.

Conforme a referência (23), este óleo pode ser classificado como de sensibilidade mista, pois os maiores pesos de influência estão associados a um hidrocarboneto leve (metano) e a um hidrocarboneto pesado (fração C_{20+}). Esse resultado é devido a grande concentração do metano (53.149%) e da fração mais pesada (19.267%).

Os quatro maiores pesos de influência na constante de equilíbrio do metano foram obtidos nos mesmos parâmetros com maior peso de influência na pressão de bolha. Além da semelhança dos pesos de influência em valor absoluto, os sinais dos pesos também foram os mesmos. Isto significa que a constante de equilíbrio do metano acompanha o comportamento da pressão de bolha, e vice-versa. Nesse caso, é muito difícil realizar um bom ajuste das propriedades termodinâmicas se a pressão de bolha experimental estiver abaixo do valor simulado e a constante de equilíbrio do metano estiver acima do valor simulado, ou vice-versa. Esse tipo de informação só é possível de ser obtido calculando-se os pesos de influência diretamente em relação as funções de ajuste. Da mesma forma, o coeficiente de interação

binária entre o metano e a fração C_{20+} é que apresentou peso de influência considerável.

Para a constante de equilíbrio do etano, foram as seguintes as propriedades termodinâmicas com maior peso de influência: temperatura crítica do etano (-2.33), temperatura crítica do metano (0.77), pressão crítica (0.19) e temperatura crítica (0.19) da fração C_{20+} . O coeficiente de interação binária entre o metano e o etano teve o maior peso de influência entre os coeficientes de interação.

Os pesos de influência da temperatura crítica do propano (-3.18), da temperatura crítica do metano (1.55), da pressão crítica do metano (-0.33) e da temperatura crítica da fração C_{20+} (0.07) foram os maiores pesos de influência em relação a constante de equilíbrio do propano, e o maior peso de influência entre os coeficientes de interação, foi o peso de influência do coeficiente de interação entre o metano e o propano.

Os pesos de influência das propriedades termodinâmicas das frações pesadas, inclusive da fração C_{20+} , em relação às constantes de equilíbrio do etano e do propano são pequenos, o que dificulta o processo de ajuste, pois deve-se evitar modificar as propriedades termodinâmicas dos componentes puros. Nesse caso, deve-se utilizar, preferencialmente, os coeficientes de interação binária.

No capítulo 7.0 são apresentados os ajustes realizados nas propriedades termodinâmicas e os resultados gerados pelas duas equações de estado.

CAPÍTULO 7.0 RESULTADOS SIMULADOS (PREVISÕES E AJUSTES)

7.1 Resultados simulados pela equação de PENG-ROBINSON

Com as propriedades termodinâmicas da fração C_{20+} obtidas pelos seis métodos utilizados, foi simulada a pressão de bolha a temperatura de 65°C , utilizando a equação de PENG-ROBINSON, considerando nulos todos os coeficientes de interação binária (tabela 7.1).

Tabela 7.1 - Métodos de caracterização da fração C_{20+} e pressões de bolha simuladas			
P_c e T_c	w	P_b simulada	erro (%)
CAVETT	KESLER-LEE	33021.1	25.5
KESLER-LEE	KESLER-LEE	11764.5	-55.3
RIAZI-DAUBERT	KESLER-LEE	18861.1	-28.3
TWU	KESLER-LEE	13868.5	-47.3
EXTRAPOLAÇÃO	EXTRAPOLAÇÃO	27876.8	6.0
EXTRAPOLAÇÃO	KESLER-LEE	25742.1	-2.1
Pressão de bolha experimental = 26301.4 KPa			

O melhor resultado foi obtido utilizando o método da extrapolação para as propriedades críticas e a correlação de KESLER-LEE no cálculo do fator acêntrico. O resultado também foi bom utilizando o fator acêntrico da extrapolação.

Utilizando as propriedades críticas do método da extrapolação e o fator acêntrico calculado pela correlação de KESLER-LEE, foi realizado um ajuste da pressão crítica da fração C_{20+} para aproximar as pressões de bolha simuladas e experimental. Esse ajuste foi realizado corrigindo-se a variável de ajuste, em um processo iterativo, pelo produto entre o peso de influência da variável e a diferença entre o valor simulado e o valor objetivo (valor experimental). Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Ajuste realizado com a equação de P-R			
P_c inicial	P_c final	variação (%)	P_b simulada
752.3 KPa	764.8 KPa	1.7 %	26308.3 KPa

As tabelas 7.3 e 7.4 apresentam as propriedades volumétricas do fluido na expansão a composição constante e na liberação diferencial simuladas pela equação de PENG-ROBINSON com a pressão crítica da fração C_{20+} ajustada pela pressão de bolha. A tabela 7.4 também apresenta as concentrações molares de metano na fase vapor da liberação diferencial.

Tabela 7.3 - Frações volumétricas de vapor na E.C.C. simuladas pela equação de P-R com 24 comp.		
Pressão	F_v	ERRO (%)
10995.0	23.75	-20.0
9619.1	28.23	-18.5
8375.0	32.97	-17.9
6996.1	39.22	-14.0
5617.2	46.77	-12.6
4238.2	55.97	-7.7

Tabela 7.4 - Liberação diferencial simulada pela equação de P-R utilizando 24 componentes

Pressão	metano	γ_g	b_g	γ_o	b_o	R_s
26308.3				0.683	1.138	61.59
23627.2	93.97	0.638	0.00431	0.686	1.126	55.03
20695.2	94.32	0.627	0.00486	0.690	1.112	47.97
17753.3	94.61	0.617	0.00565	0.693	1.099	41.07
14811.3	94.79	0.610	0.00680	0.697	1.086	34.31
11869.3	94.82	0.605	0.00861	0.701	1.073	27.69
8927.3	94.61	0.604	0.01170	0.705	1.060	21.21
5985.3	93.85	0.607	0.01800	0.709	1.047	14.88
3043.3	91.37	0.627	0.03690	0.713	1.034	8.66
101.35	59.04	1.123		0.719	1.010	0.0
ERRO (%)						
26308.3				-18.9	-3.7	-20.0
23627.2	-1.2	6.7	-3.1	-19.0	-3.5	-19.2
20695.2	-0.9	5.2	-3.6	-19.1	-3.6	-20.8
17753.3	-0.6	3.5	-4.1	-19.4	-3.4	-22.2
14811.3	-0.1	2.0	-3.5	-19.5	-3.3	-23.5
11869.3	0.3	0.5	-3.7	-19.6	-3.2	-24.6
8927.3	1.0	-1.0	-3.3	-19.8	-2.9	-27.5
5985.3	1.9	-3.0	-2.7	-20.1	-2.7	-25.8
3043.3	4.7	-7.4	-4.9	-20.3	-2.4	-22.6
101.35	-7.8	16.6		-20.6	-1.9	

Os valores simulados para as propriedades volumétricas que dependem apenas da fase gás ficaram próximos dos valores experimentais (gráficos 7.1 e 7.2). As diferenças observadas são devido aos pequenos erros na composição da fase gás (máximo de 7.8% na concentração do metano na pressão atmosférica (gráfico 7.3)), já que as propriedades volumétricas básicas (fator de compressibilidade e volume molar) são bem estimados pelas equações de estado para a fase vapor.

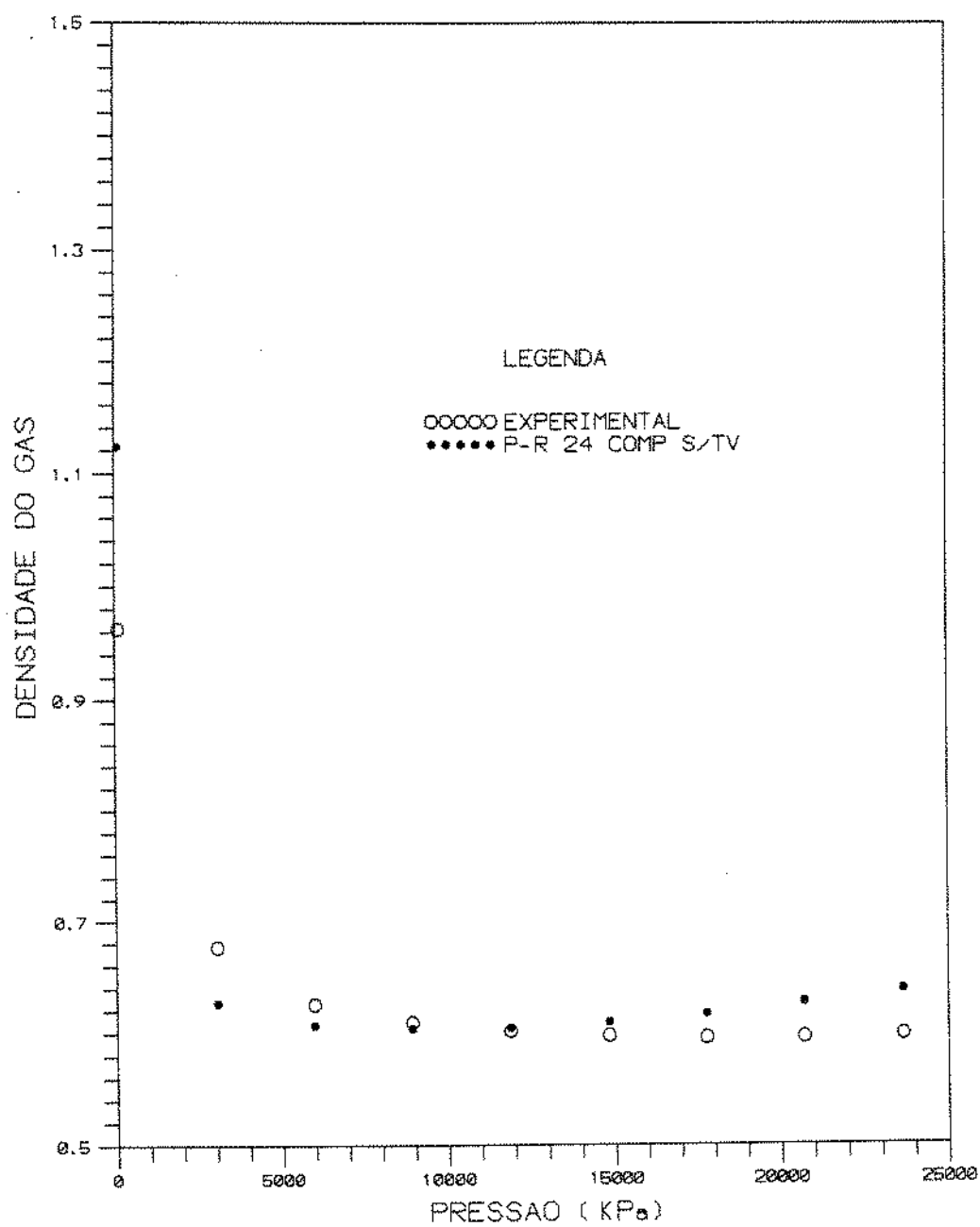


GRAFICO 7.1 - DENSIDADE DA FASE
GAS NA LIBERACAO DIFERENCIAL

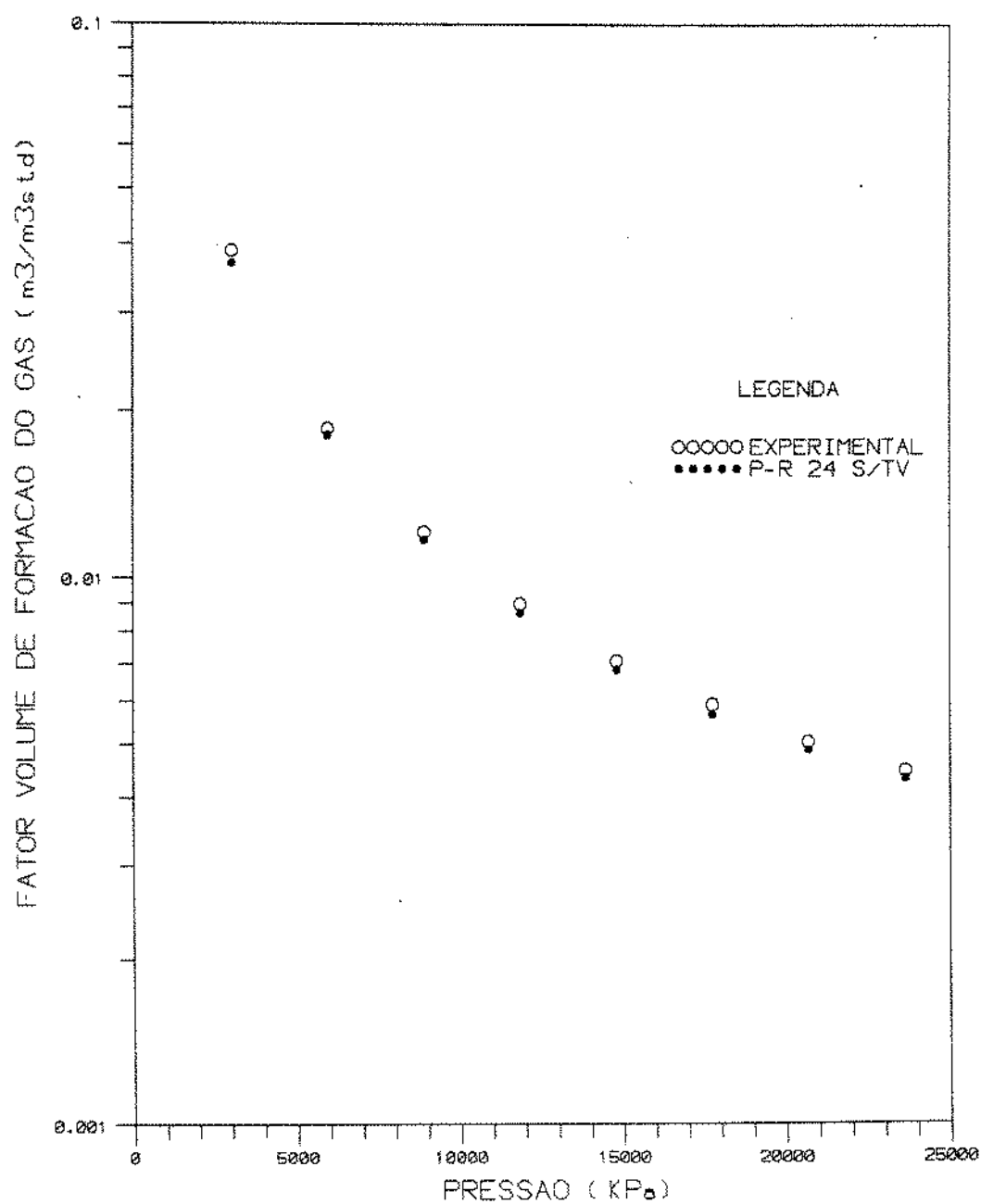


GRAFICO 7.2 - FATOR VOLUME DE FORMACAO
DA FASE GAS NA LIBERACAO DIFERENCIAL

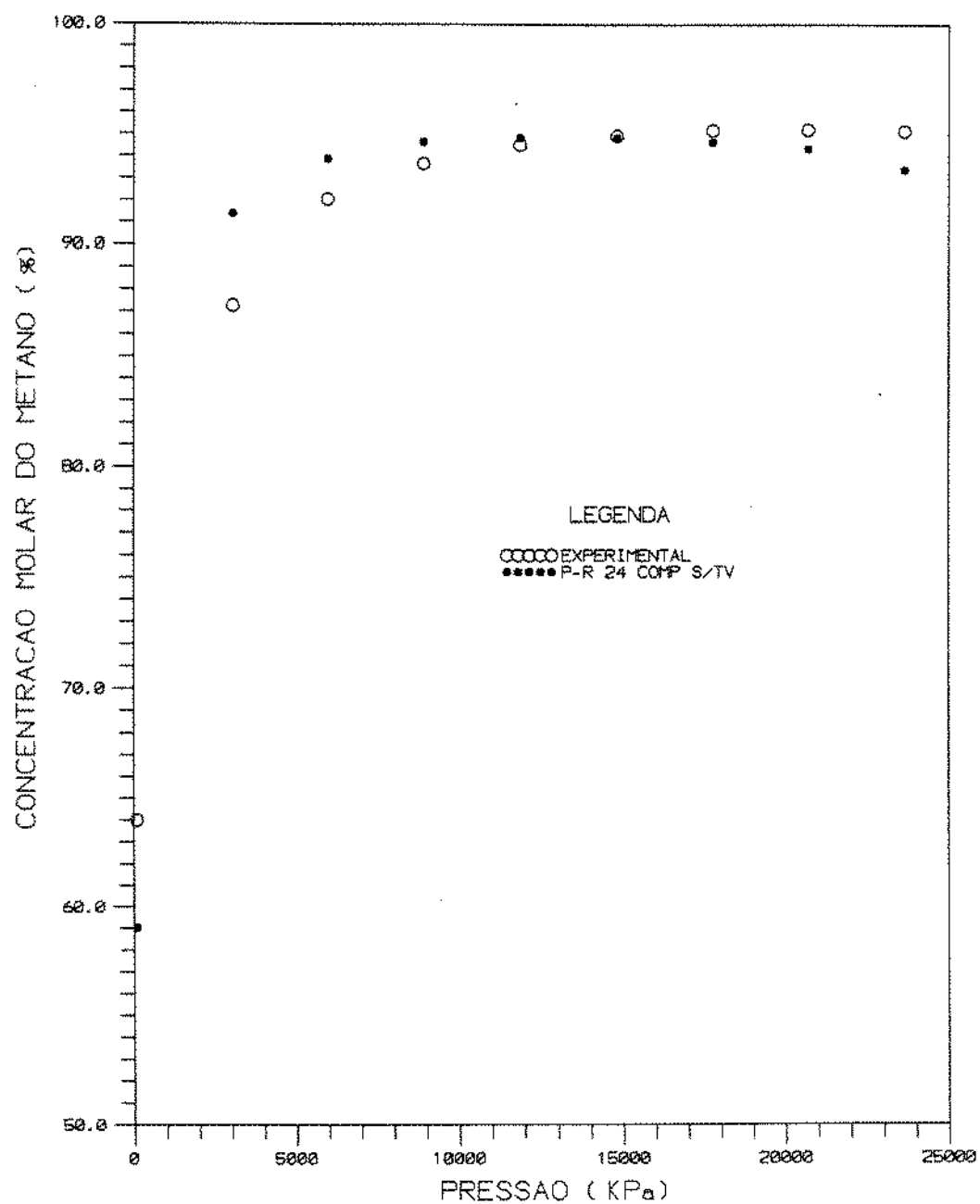


GRAFICO 7.3 - CONCENTRACAO MOLAR DO METANO
NA FASE VAPOR DA LIBERACAO DIFERENCIAL

As propriedades volumétricas do fluido simuladas que dependem da fase líquida (γ_o , b_o , R_s , F_v) tiveram, todas, valores inferiores aos resultados experimentais (gráficos 7.4, 7.5, 7.6 e 7.7). Essa diferença ocorre, principalmente, porque a equação de estado de PENG-ROBINSON considera um fator de compressibilidade crítico único para todos os componentes. Esse problema pode ser minimizado aplicando-se um método de translação de volumes. No capítulo 8.0 é apresentado o método de PENELOUX^(26,27) e a aplicação para o óleo estudado.

A fase vapor, nas condições de pressão e temperatura consideradas, é constituída de componentes leves, por isso, as propriedades volumétricas são menos afetadas por essa simplificação.

7.2 Resultados simulados pela equação de SCHMIDT-WENZEL

Com as mesmas propriedades termodinâmicas iniciais utilizadas na simulação com a equação de PENG-ROBINSON, a equação de SCHMIDT-WENZEL gerou uma pressão de bolha de 21624.4 KPa, 17.8 % inferior ao resultado experimental.

O ajuste da pressão de bolha utilizando a pressão crítica da fração C_{20+} como variável apresentou os seguintes resultados:

Tabela 7.5 - Ajuste realizado com a equação de S-W utilizando P_c da fração C_{20+} como variável			
P_c inicial	P_c final	variação (%)	P_b simulada
752.3 KPa	870.9 KPa	15.8	26305.2 KPa

A utilização das propriedades termodinâmicas como variáveis de ajuste só é recomendado quando a variação necessária não exceder em 10%. Nesses casos, deve-se utilizar os coeficientes de interação binária.

O ajuste da pressão de bolha utilizando o coeficiente de interação binária entre o metano e a fração C_{20+} como variável de

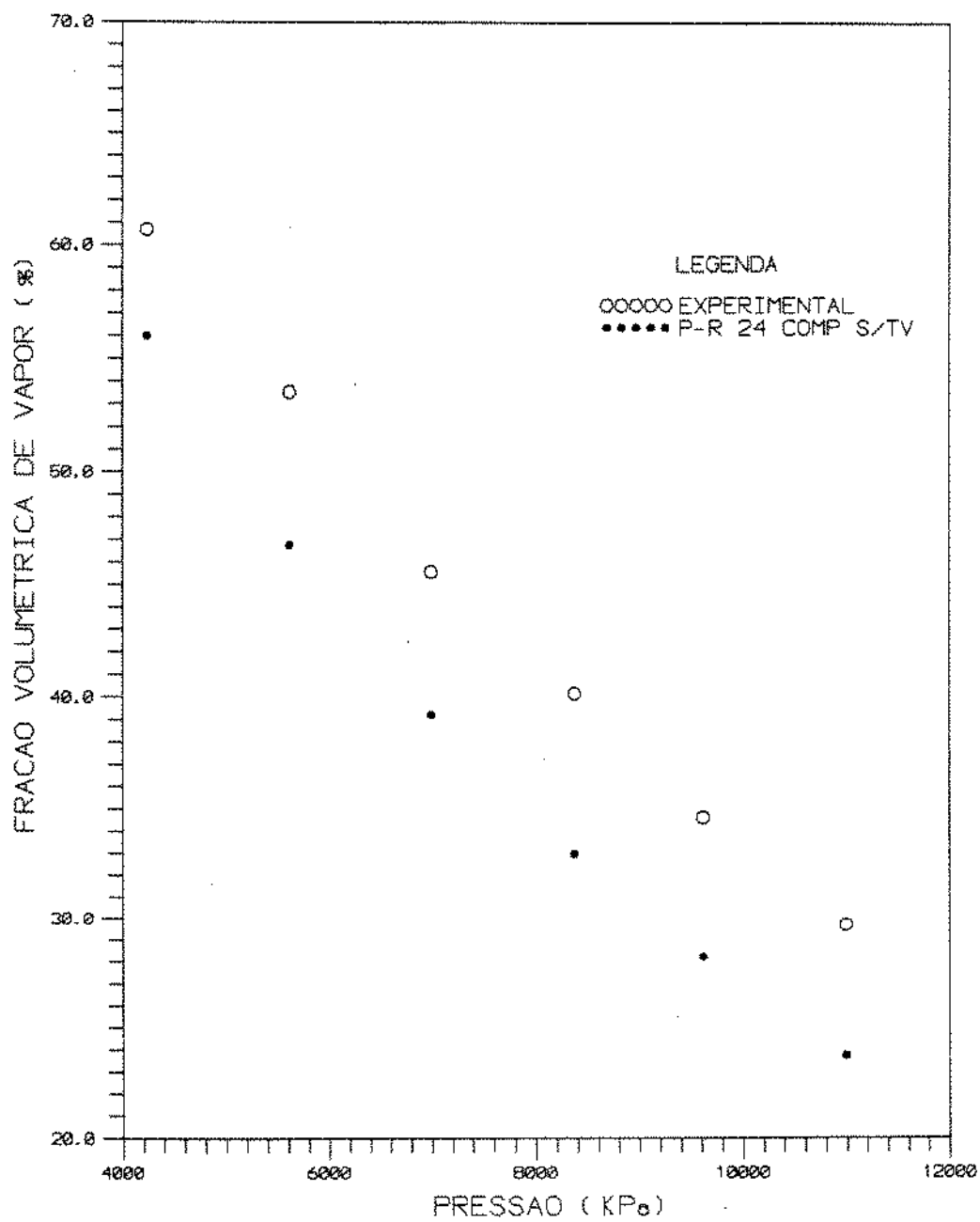


GRAFICO 7.4 - FRACAO VOLUMETRICA DA FASE VAPOR NA EXPANSAO A COMPOSICAO CONSTANTE

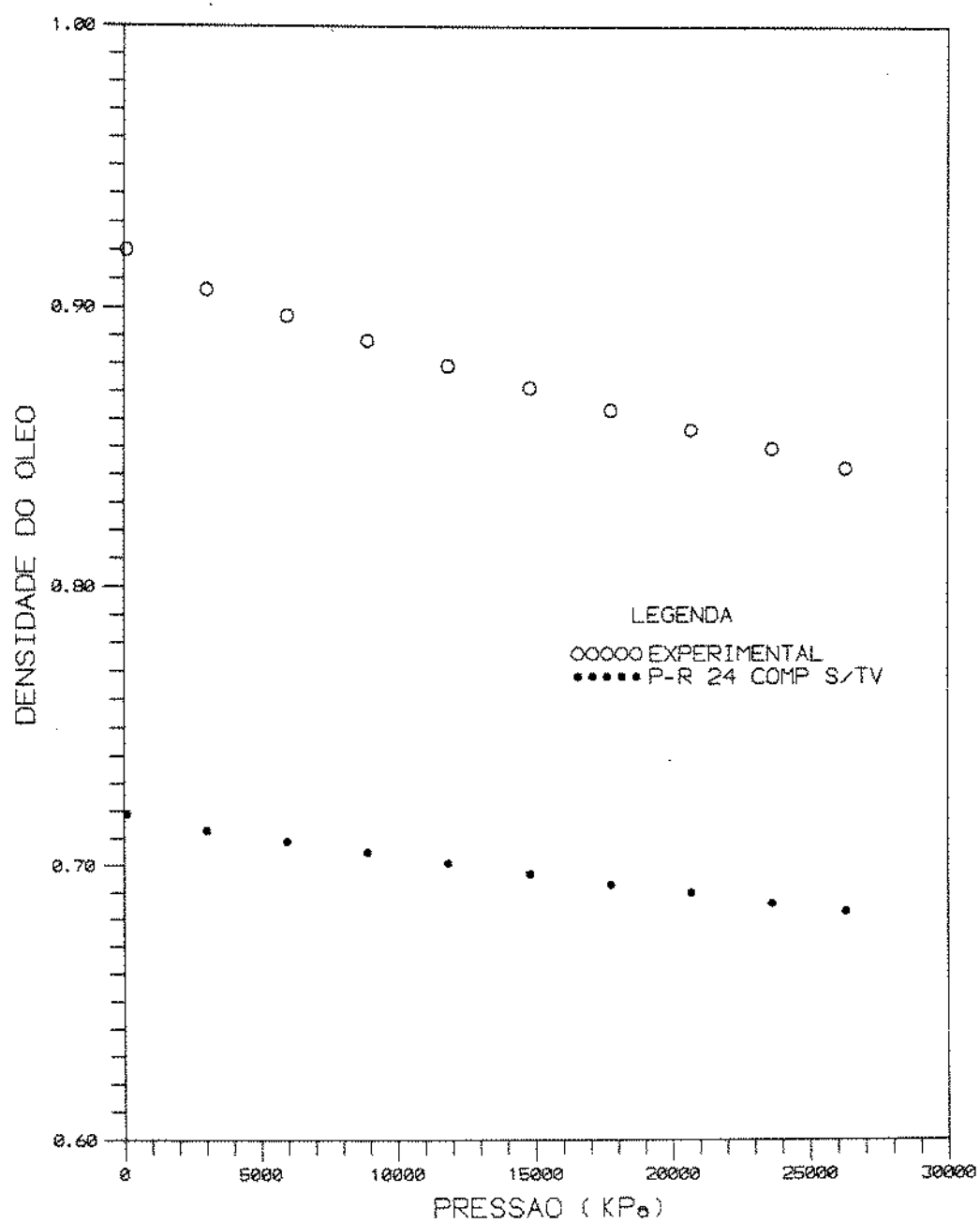


GRAFICO 7.5 - DENSIDADE DA FASE
OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

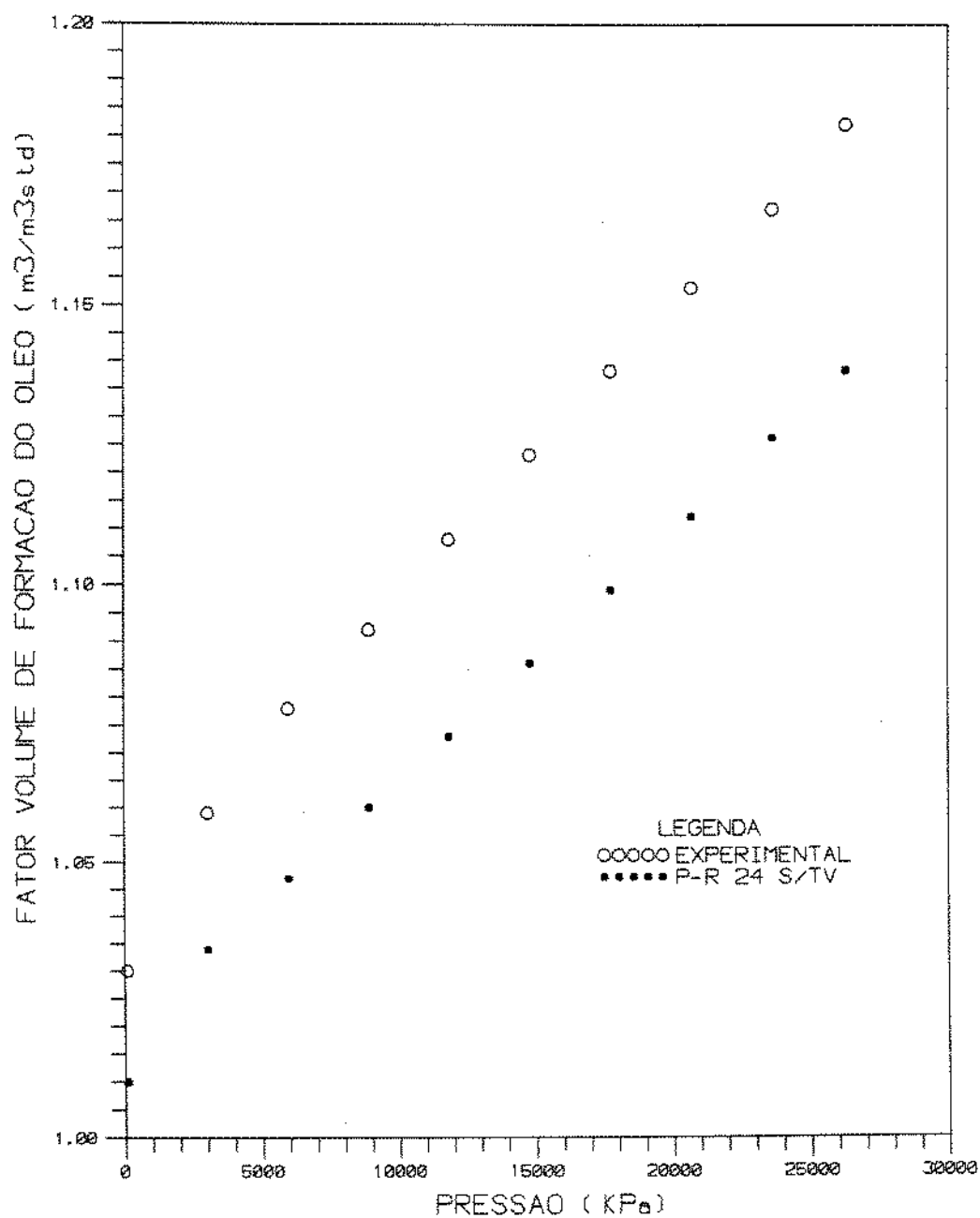


GRAFICO 7.6 - FATOR VOLUME DE FORMACAO DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

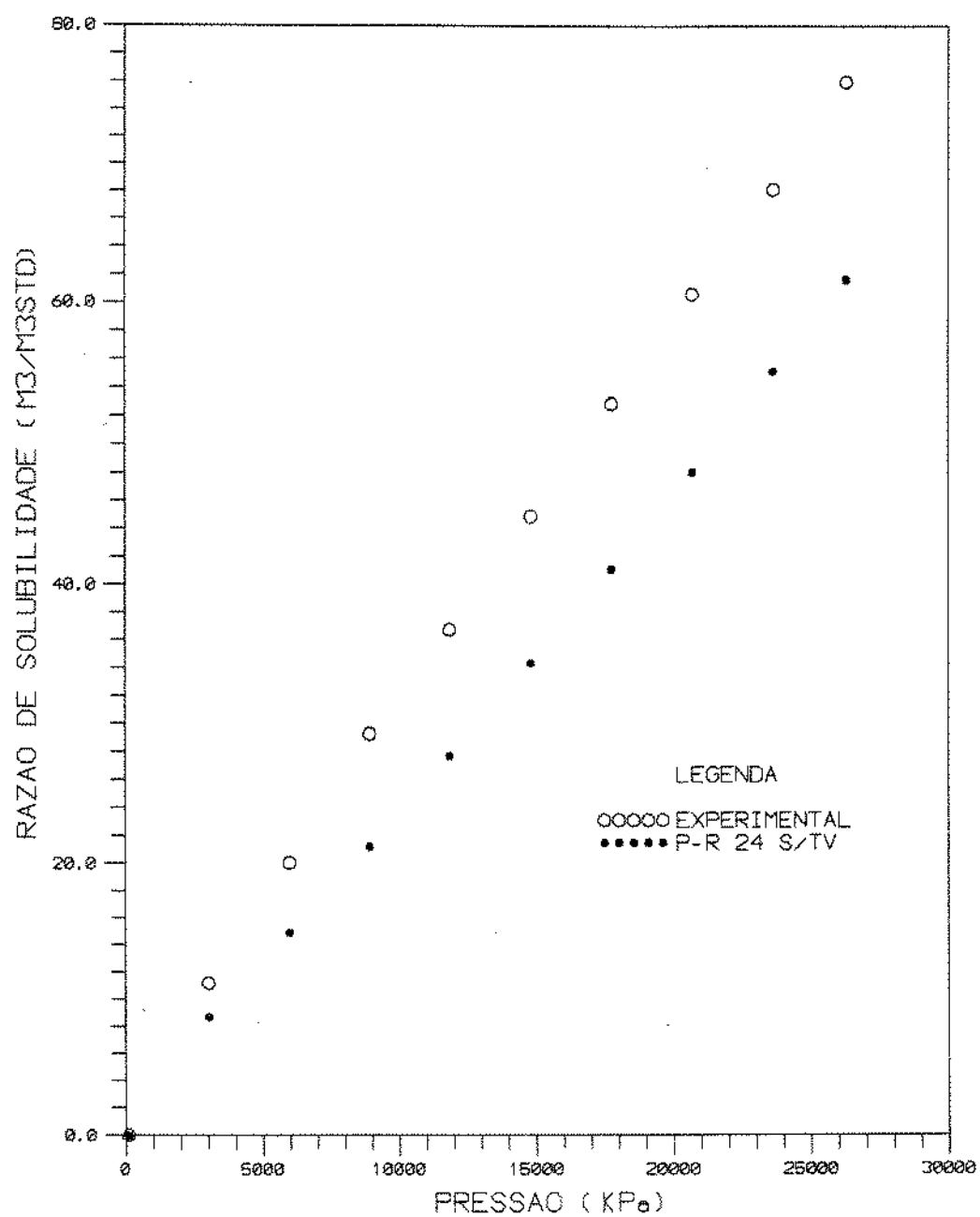


GRAFICO 7.7 - RAZAO DE SOLUBILIDADE
DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

ajuste gerou os seguintes resultados:

$\delta_{C1-C20+}$	P_b simulada
0.0487	26303.9

Os resultados simulados para a expansão a composição constante e liberação diferencial, utilizando a equação de SCHMIDT-WENZEL com o coeficiente de interação binária estão apresentados nas tabelas 7.5 e 7.6, respectivamente.

Tabela 7.5 - Frações volumétricas de vapor na E.C.C. simuladas pela equação de S-W com 24 comp.		
Pressão	F_v	ERRO(%)
10995.0	28.96	-2.4
9619.1	33.95	-1.9
8375.0	39.09	-2.6
6996.1	45.66	0.2
5617.2	53.29	-0.4
4238.2	62.19	2.5

Tabela 7.6 - Liberação diferencial simulada pela eq. de S-W						
Pressão	metano	γ_g	b_g	γ_o	b_o	R_s
26303.9				0.865	1.160	77.50
23627.2	95.85	0.604	0.00460	0.869	1.150	70.07
20695.2	96.01	0.598	0.00517	0.876	1.133	61.24
17753.3	96.12	0.594	0.00598	0.884	1.117	52.52
14811.3	96.16	0.590	0.00716	0.891	1.100	43.92
11869.3	96.09	0.588	0.00899	0.899	1.084	35.44
8927.3	95.82	0.588	0.01210	0.906	1.068	27.11
5985.3	95.08	0.593	0.01850	0.914	1.053	18.95
3043.3	92.76	0.609	0.03740	0.922	1.038	10.94
101.35	61.52	0.999		0.933	1.011	0.0
ERRO (%)						
26303.9				3.9	-1.9	2.0
23627.2	0.8	1.0	3.4	2.6	-1.5	2.9
20695.2	0.9	0.3	2.6	2.7	-1.7	1.2
17753.3	1.0	-0.3	1.5	2.8	-1.8	-0.5
14811.3	1.3	-1.3	1.6	2.9	-2.0	-2.1
11869.3	1.7	-2.3	0.6	3.1	-2.2	-3.5
8927.3	2.3	-3.6	0.0	3.1	-2.2	-7.3
5985.3	3.3	-5.3	0.0	3.0	-2.1	-5.5
3043.3	6.3	-10.0	-3.6	3.0	-2.0	-2.2
101.35	-3.9	3.7		3.0	-1.8	

As previsões da equação de SCHMIDT-WENZEL (tabelas 7.5 e 7.6) são bem melhores que aquelas obtidas pela equação de PENG-ROBINSON com as propriedades ajustadas pela pressão de bolha (tabelas 7.3 e 7.4).

O capítulo 9.0 apresenta uma comparação entre os resultados gerados pela equação de SCHMIDT-WENZEL e os resultados gerados pela equação de PENG-ROBINSON com translação de volumes, em relação aos dados experimentais.

CAPÍTULO 8.0 MÉTODO DE TRANSLAÇÃO DE VOLUMES

8.1 Introdução ao método

A equação de estado de PENG-ROBINSON considera um fator de compressibilidade crítico único para todos os componentes e por isso, os volumes molares simulados tornam-se maiores que os medidos experimentalmente, a medida que aumenta o fator acêntrico do componente, principalmente para substâncias polares.

Um método para aumentar a eficiência na previsão do comportamento volumétrico das fases, principalmente da fase líquida, por equações de estado, foi apresentado por PENELOUX^(26,27). O método consiste na introdução de um terceiro parâmetro c , em adição aos parâmetros a e b das equações de estado. Esse terceiro parâmetro, chamado fator de translação de volumes, não altera as condições de equilíbrio líquido-vapor definidas pela equação de estado de dois parâmetros não modificada.

O cálculo da fração molar de vapor e das composições das fases no equilíbrio envolve um sistema de $2n+1$ equações, sendo n o número de componentes da mistura. Esse sistema é composto pela equação de balanço de material global, por n equações de balanço de cada componente nas fases e por n condições de equilíbrio, que igualam as fugacidades de cada componente nas duas fases. Apenas a fugacidade é calculada usando a equação de estado e caso a inclusão do fator de translação de volume alterasse esse cálculo, os resultados do equilíbrio (fração molar de vapor e composições) poderiam ser diferentes.

A equação de estado de dois parâmetros pode ser escrita da forma:

$$E^2(T, P, v, z_i, a, b) = 0 \quad (8.1)$$

onde v é o volume molar e z_i a composição molar da fase.

O fator de translação de volume c gera um volume molar modificado:

$$\bar{v} = v - c \quad (8.2)$$

O parâmetro da mistura c está relacionado com os parâmetros de cada componente c_i através de uma equação linear:

$$c = \sum_i c_i z_i \quad (8.3)$$

Substituindo a relação de translação de volume (equação 8.2) na equação 8.1 resulta na equação de estado modificada para três parâmetros:

$$E^3 = (T, P, \bar{v}, z_i, a, b, c) = 0 \quad (8.4)$$

O coeficiente de fugacidade modificado pode ser representado em termos do coeficiente de fugacidade não modificado⁽²⁷⁾:

$$\bar{\phi}_i = \phi_i(T, P, z_i) \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) \quad (8.5)$$

As condições de equilíbrio termodinâmico adaptadas a equação de estado modificada podem ser escritas por:

$$x_i \bar{\phi}_i^L(T, P, x_i) = y_i \bar{\phi}_i^V(T, P, y_i) \quad (8.6)$$

$$x_i \bar{\phi}_i^L(T, P, x_i) \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) = y_i \bar{\phi}_i^V(T, P, y_i) \exp\left(\frac{-c_i P}{RT}\right) \quad (8.7)$$

$$x_i \phi_i^L(T, P, x_i) = y_i \phi_i^V(T, P, y_i) \quad (8.8)$$

Então, as condições de equilíbrio derivadas da equação de estado modificada para três parâmetros são as mesmas derivadas da equação de estado não modificada. A solução do equilíbrio líquido-vapor (v, x_i, y_i) é obtida do sistema de equações de estado não modificada. Com essa solução, são calculados os volumes molares das fases, também usando a equação de estado original:

$$E^2(P, T, v_L, x_i, a, b,) = 0 \quad (8.9)$$

$$E^2(P, T, v_V, y_i, a, b,) = 0 \quad (8.10)$$

Os volumes molares das fases são, então, modificados, usando os fatores de translação de volume de cada componente:

$$\bar{v}_L = v_L - \sum_i c_i x_i \quad (8.11)$$

$$\bar{v}_V = v_V - \sum_i c_i y_i \quad (8.12)$$

Os volumes molares das fases são utilizados para cálculo de todas as propriedades relacionadas ao comportamento volumétrico do fluido.

Como o fator de translação de volume tem a mesma unidade que o segundo parâmetro da equação de estado, foi criado um parâmetro adimensional definido por:

$$s = \frac{c}{b} \quad (8.13)$$

JHAVERI-YOUNGREN⁽²⁷⁾ apresentaram uma relação empírica para calcular o parâmetro s dos pseudo-componentes de amostras de petróleo:

$$s = 1 - \frac{d}{M^e} \quad (8.14)$$

onde d e e são coeficientes que foram obtidos escolhendo-se algumas propriedades volumétricas da fase líquida como funções de ajuste e aplicando um método de otimização.

Na tabela 8.1 apresenta-se alguns valores obtidos para os coeficientes d e e em função do tipo de componente.

Tabela 8.1 - Coeficientes da correlação de JHAVERI-YOUNGREN		
Tipo de componente	d	e
n-alcanos	2.258	0.1823
n-alkyl-ciclohexanos	3.004	0.2324
n-alkyl-benzenos	2.516	0.2008

8.2 Aplicação do método

Uma propriedade do fluido, para ser escolhida como função de ajuste, precisa ser determinada experimentalmente através de um procedimento o mais preciso possível. Todo o erro embutido no valor experimental é propagado para as propriedades termodinâmicas escolhidas como variáveis de ajuste, comprometendo todos os valores simulados.

A densidade do óleo residual na liberação diferencial foi escolhida como função de ajuste para o método de translação de volumes porque é a única propriedade volumétrica da fase líquida determinada diretamente e em condições atmosféricas. O seu valor é obtido a partir da medição da massa, em uma balança de precisão e do volume, em um picnômetro.

O valor experimental da densidade do óleo residual na liberação diferencial foi 0.934, enquanto que o valor simulado

pela equação de PENG-ROBINSON, utilizando as propriedades termodinâmicas ajustadas pela pressão de bolha, foi 0.726 (-22.3%).

Pode ser atribuído um fator de translação de volume adimensional diferente para cada componente, entretanto, para isso, precisaríamos utilizar um número de funções objetivo pelo menos igual ao número de variáveis para ajuste. Devido a grande concentração da fração mais pesada, constituída por uma distribuição de hidrocarbonetos com muitos átomos de carbono e também devido a presença de compostos polares nessa fração, adotou-se como variável de ajuste, apenas o fator de translação de volume da fração C_{20+} . O método utilizado para ajuste foi o de repetições sucessivas da variável até o valor simulado da função objetivo atingir um valor o mais próximo possível do valor experimental.

A densidade do óleo residual simulada atingiu um valor de 0.933, praticamente igual ao valor experimental, para um fator de translação de volume adimensional da fração C_{20+} igual a 0.274. Esse valor ficou próximo dos valores obtidos pela correlação de JHAVERI-YOUNGREN, utilizando o peso molecular da fração C_{20+} (tabela 8.2).

Tabela 8.2 - Fator de translação de volume adimensional obtido pela correlação de JHAVERI-YOUNGREN	
Tipo de componente	$s_{C_{20+}}$
n-alcanos	0.318
n-alkyl-ciclohexanos	0.347
n-alkyl-benzenos	0.327

A aplicação do método de translação de volume não provocou nenhuma alteração nos valores simulados de pressão de bolha, fração molar de vapor e composições das fases. As propriedades volumétricas da fase gás (densidade e fator volume de formação) também permaneceram constantes, devido a ausência da fração C_{20+} na fase gás nas condições de pressão e temperatura consideradas.

Os valores simulados das propriedades volumétricas do fluido que dependem do comportamento da fase líquida (densidade do óleo, fator volume de formação do óleo e razão de solubilidade na liberação diferencial e fração volumétrica de vapor na expansão a composição constante) se aproximaram consideravelmente dos valores experimentais, em todos os valores de pressão, mesmo o ajuste tendo sido realizado com uma propriedade volumétrica medida em condições atmosféricas (tabelas 8.3 e 8.4).

Tabela 8.3 - Frações volumétricas de vapor na E.C.C. simuladas pela equação de P-R com 24 comp e T. V.		
Pressão	F_v	ERRO (%)
10995.0	28.22	-4.9
9619.1	33.20	-4.1
8375.0	38.37	-4.4
6996.1	44.89	-1.5
5617.2	52.73	-1.4
4238.2	61.78	1.8

Tabela 8.4 - Liberação diferencial simulada pela eq. de P-R utilizando 24 comp. e translação de volumes

Pressão	metano	γ_g	b_g	γ_o	b_o	R_s
26308.3				0.848	1.178	79.17
23627.2	93.97	0.638	0.00431	0.855	1.162	70.74
20695.2	94.32	0.627	0.00486	0.862	1.144	61.67
17753.3	94.61	0.617	0.00565	0.869	1.127	52.79
14811.3	94.79	0.610	0.00680	0.876	1.110	44.10
11869.3	94.82	0.605	0.00861	0.884	1.093	35.59
8927.3	94.61	0.604	0.01170	0.892	1.077	27.26
5985.3	93.85	0.607	0.01800	0.900	1.060	19.13
3043.3	91.37	0.627	0.03690	0.908	1.044	11.13
101.35	59.04	1.123		0.921	1.013	0.0
ERRO (%)						
26308.3				0.7	-0.3	4.2
23627.2	-1.2	6.7	-3.1	0.9	-0.4	3.9
20695.2	-0.9	5.2	-3.6	1.1	-0.8	1.9
17753.3	-0.6	3.5	-4.1	1.0	-1.0	0.0
14811.3	-0.1	2.0	-3.5	1.2	-1.2	-1.7
11869.3	0.3	0.5	-3.7	1.4	-1.4	-3.1
8927.3	1.0	-1.0	-3.3	1.5	-1.4	-6.8
5985.3	1.9	-3.0	-2.7	1.5	-1.5	-4.6
3043.3	4.7	-7.4	-4.9	1.5	-1.4	-0.5
101.35	-7.8	16.6		1.7	-1.7	

As previsões da equação de PENG-ROBINSON após a translação de volumes foram significativamente melhores que as previsões apenas com o ajuste pela pressão de bolha (tabelas 7.3 e 7.4).

CAPÍTULO 9.0 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os gráficos 9.1 a 9.7 e as tabelas 9.1 a 9.3 apresentam os resultados experimentais e simulados pelas equações de SCHMIDT-WENZEL e PENG-ROBINSON com translação de volumes para a expansão a composição constante e liberação diferencial. Em ambos os casos simulados foram utilizados 24 componentes para representar o óleo. Na simulação com a equação de PENG-ROBINSON, foi utilizada a pressão crítica da fração C_{20+} ajustada pela pressão de bolha, enquanto que na simulação com a equação de SCHMIDT-WENZEL, as propriedades da fração C_{20+} foram as originais e foi utilizado o coeficiente de interação binária entre essa fração e o metano, também ajustado pela pressão de bolha.

Os resultados simulados para a fração volumétrica de vapor na ECC e para o fator volume de formação do gás e razão de solubilidade na LD foram muito próximos entre si e também em relação aos dados experimentais (gráficos 9.2, 9.4 e 9.7).

A equação de SCHMIDT-WENZEL gera melhores resultados para a concentração molar do metano na LD para a pressão próxima a pressão de bolha e também para a pressão atmosférica, enquanto que os resultados simulados pela equação de PENG-ROBINSON são melhores nas pressões intermediárias (gráfico 9.1). Como o gás liberado na LD é constituído principalmente de metano, o comportamento da densidade do gás segue o comportamento do metano (gráfico 9.3).

A densidade e o fator volume de formação do óleo simulados pela equação de PENG-ROBINSON com translação de volumes ficaram mais próximos dos resultados experimentais que os simulados pela equação de SCHMIDT-WENZEL (gráficos 9.5 e 9.6).

As composições molares da fase vapor na pressão de 11869.3 KPa da LD e na pressão de 19406.6 KPa da ECC e da fase líquida na pressão de 19406.6 KPa da ECC apresentadas nas tabelas 9.1, 9.2 e 9.3 mostram que as composições simuladas estão próximas dos

valores experimentais, para as duas equações de estado utilizadas.

Tabela 9.1 - Composição molar da fase vapor na pressão de 11869.3 KPa da liberação diferencial			
Componente	Experimental	P-R	S-W
N ₂	0.60	0.23	0.23
CO ₂	0.20	0.10	0.09
C ₁	94.49	94.82	96.10
C ₂	2.81	2.81	2.31
C ₃	0.74	0.80	0.56
iC ₄	0.24	0.16	0.10
nC ₄	0.35	0.27	0.17
iC ₅	0.09	0.07	0.04
nC ₅	0.12	0.11	0.07
C ₆	0.12	0.17	0.10
C ₇₊	0.24	0.46	0.23

Tabela 9.2 - Composição molar da fase vapor na pressão de 19406.6 KPa			
Componente	Experimental	P-R	S-W
N ₂	0.37	0.31	0.31
CO ₂	0.09	0.09	0.08
C ₁	94.62	94.45	96.07
C ₂	2.57	2.54	1.99
C ₃	0.89	0.79	0.54
iC ₄	0.14	0.17	0.11
nC ₄	0.26	0.30	0.19
iC ₅	0.06	0.09	0.05
nC ₅	0.08	0.14	0.08
C ₆	0.15	0.25	0.14
C ₇₊	0.78	0.88	0.45

Tabela 9.3 - Composição molar da fase líquida na pressão de 19406.6 KPa			
Componente	Experimental	P-R	S-W
N ₂	0.02	0.08	0.08
CO ₂	0.08	0.09	0.09
C ₁	42.32	45.26	45.28
C ₂	2.61	2.74	2.85
C ₃	1.42	1.45	1.49
iC ₄	0.63	0.44	0.45
nC ₄	0.51	0.94	0.96
iC ₅	0.31	0.38	0.38
nC ₅	0.58	0.71	0.72
C ₆	1.76	1.75	1.76
C ₇	3.14	3.11	3.12
C ₈	4.11	3.87	3.87
C ₉	4.13	3.90	3.89
C ₁₀	3.53	3.25	3.24
C ₁₁	2.25	2.06	2.06
C ₁₂	1.50	1.37	1.36
C ₁₃	1.08	0.99	0.99
C ₁₄	0.88	0.81	0.80
C ₁₅	1.26	1.15	1.15
C ₁₆	0.86	0.79	0.78
C ₁₇	0.62	0.57	0.57
C ₁₈	0.90	0.82	0.82
C ₁₉	0.54	0.49	0.49
C ₂₀₊	24.97	22.94	22.80

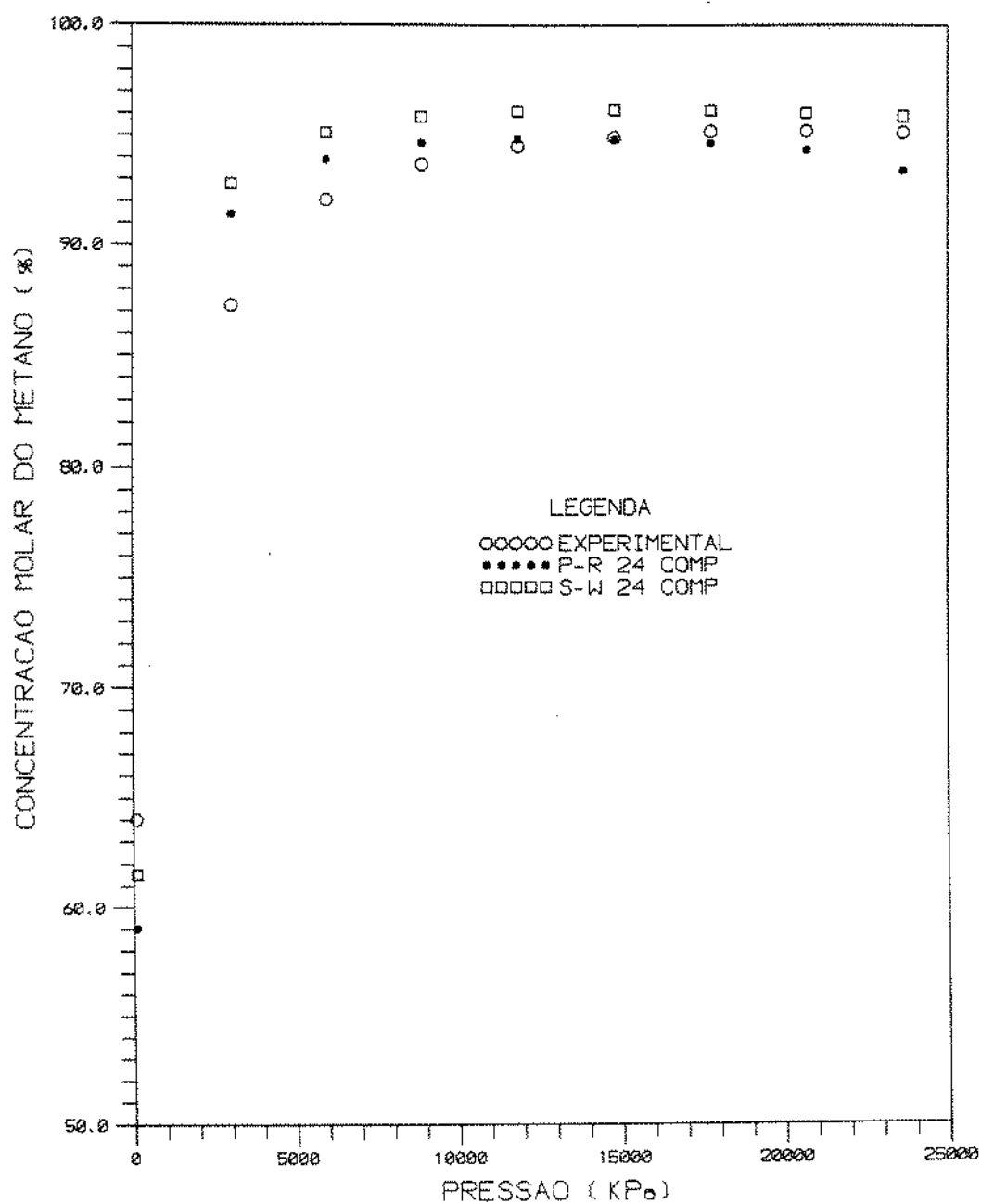


GRAFICO 9.1 - CONCENTRACAO MOLAR DO METANO
NA FASE VAPOR DA LIBERACAO DIFERENCIAL

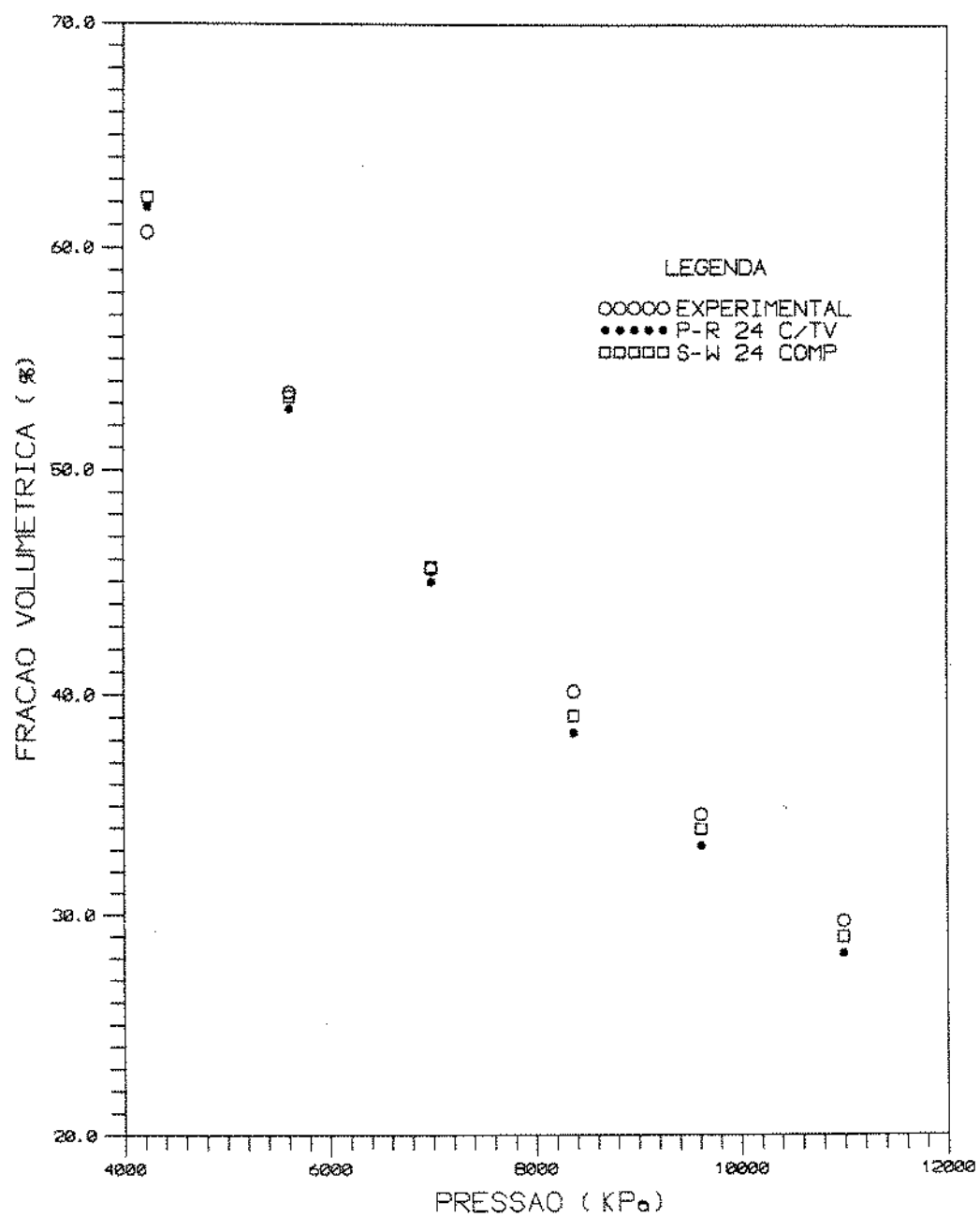


GRAFICO 9.2 - FRACAO VOLUMETRICA DA FASE VAPOR NA EXPANSAO A COMPOSICAO CONSTANTE

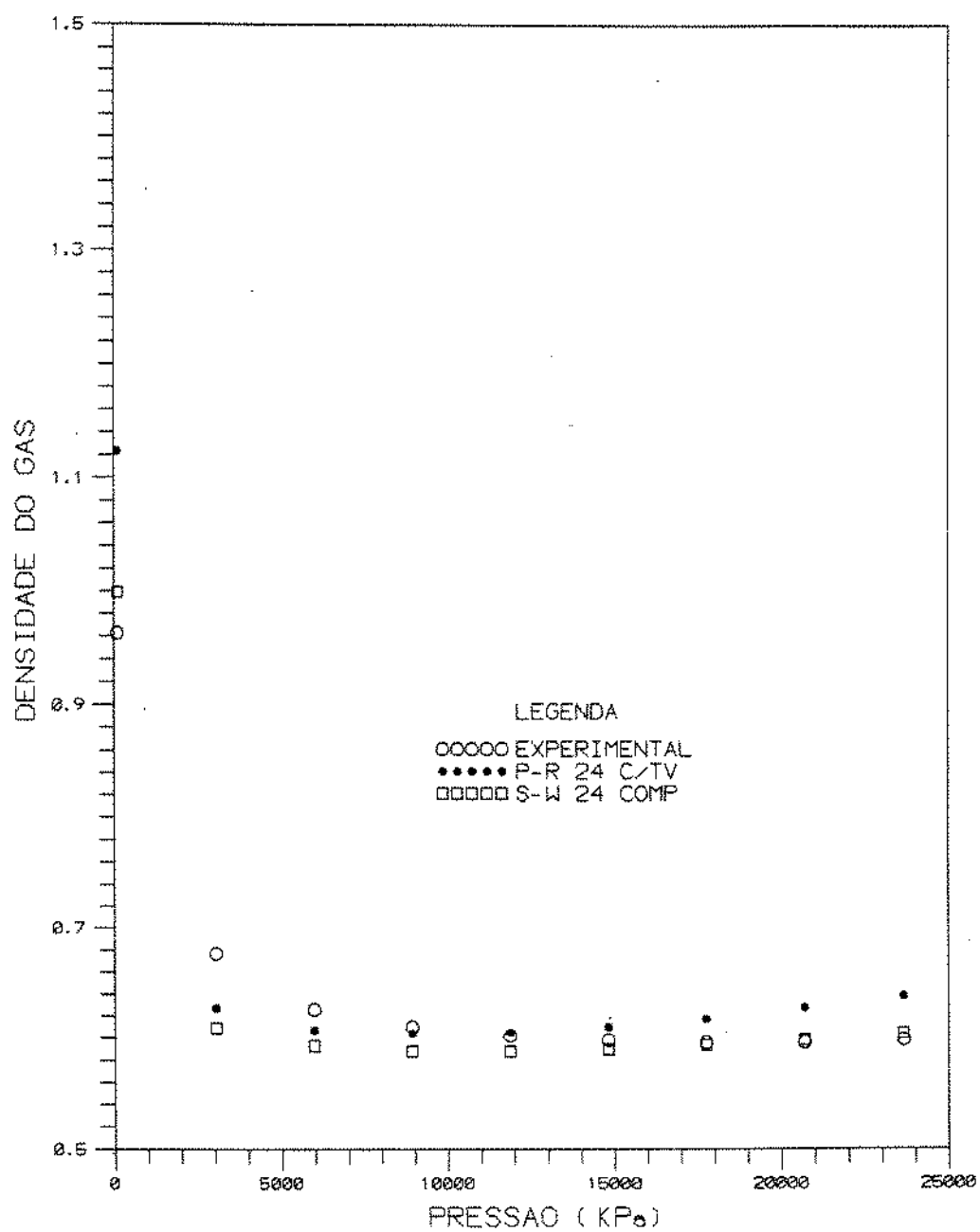


GRAFICO 9.3 - DENSIDADE DA FASE
GAS NA LIBERACAO DIFERENCIAL

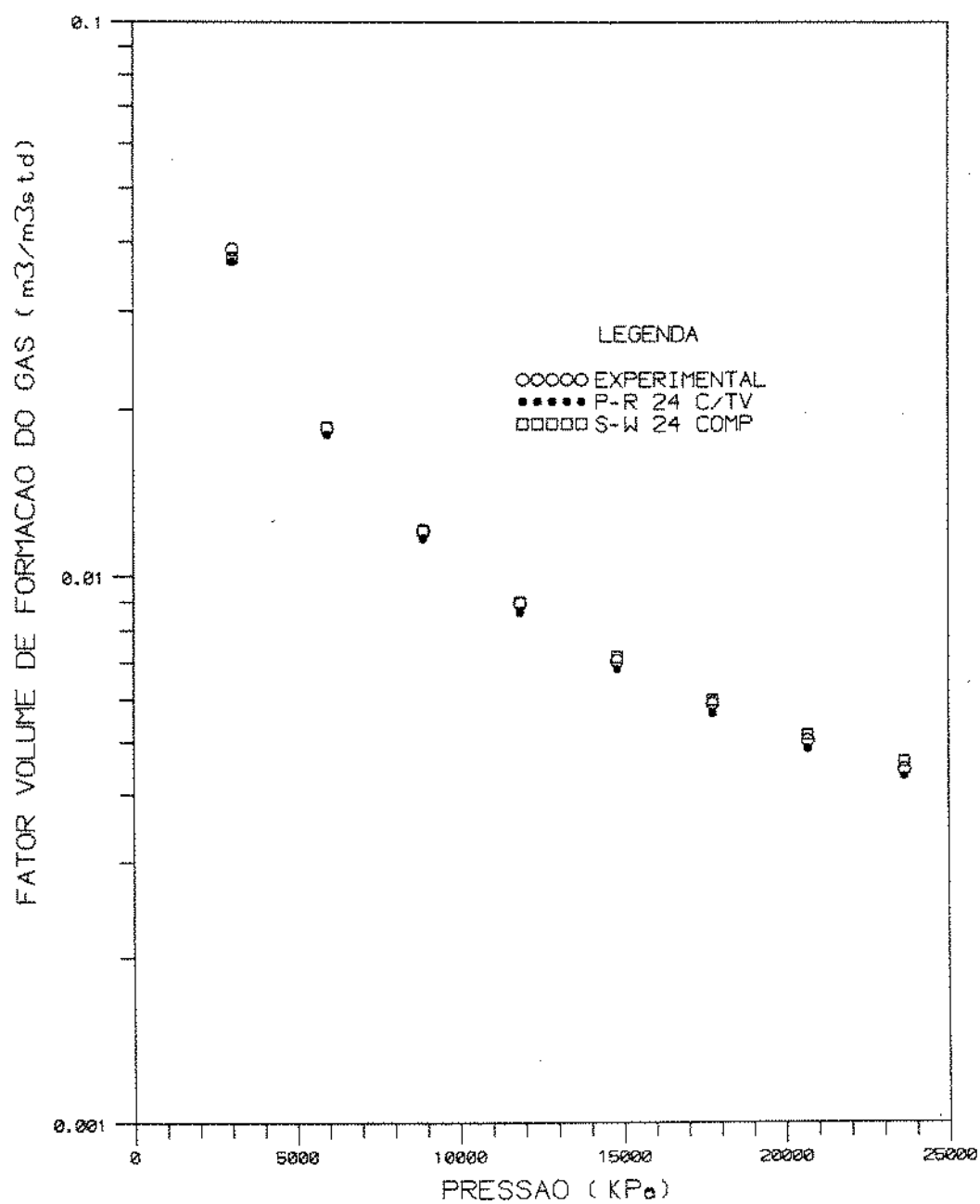


GRAFICO 9.4 - FATOR VOLUME DE FORMACAO
DA FASE GAS NA LIBERACAO DIFERENCIAL

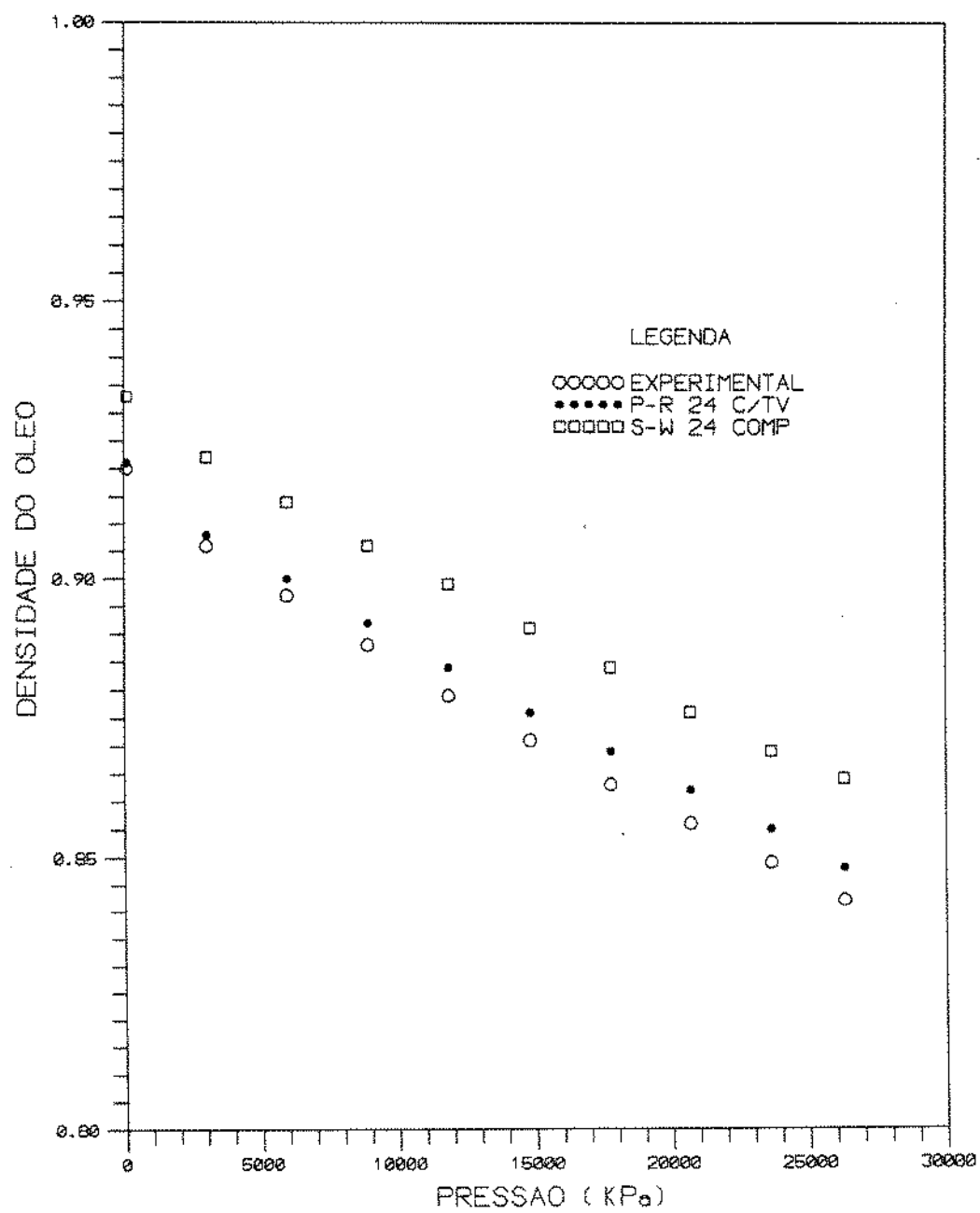


GRAFICO 9.5 - DENSIDADE DA FASE
OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

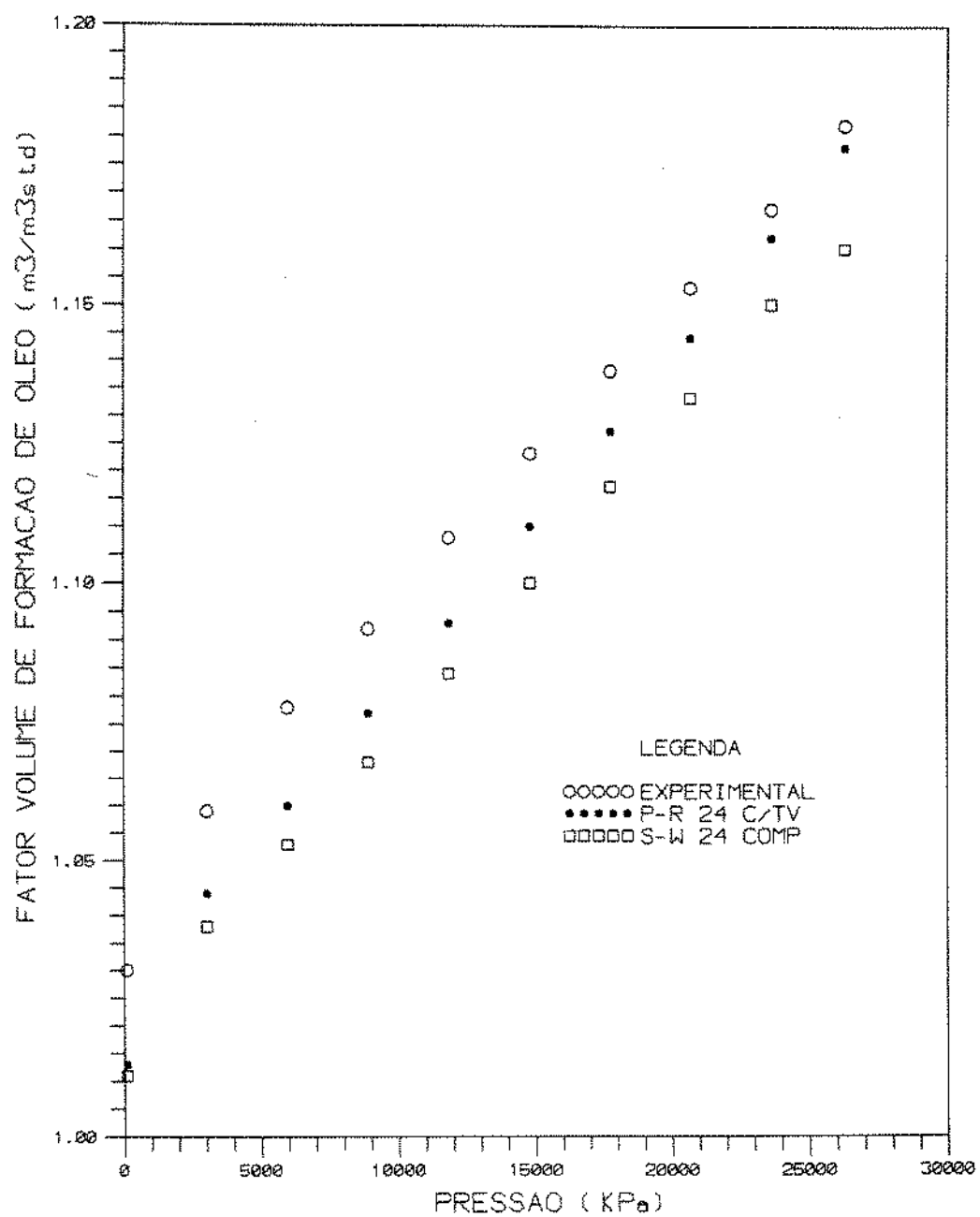


GRAFICO 9.6 - FATOR VOLUME DE FORMACAO DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL:

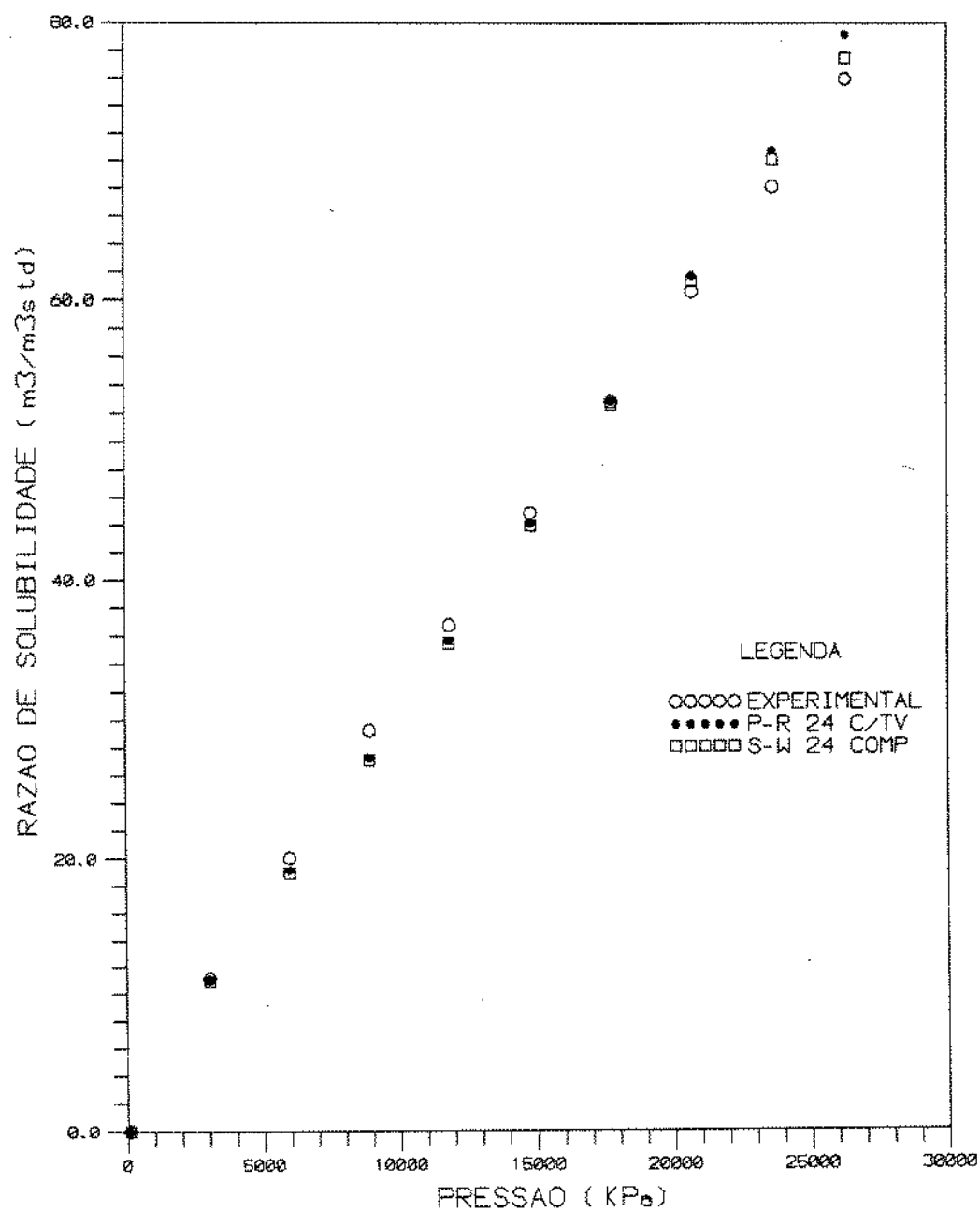


GRAFICO 9.7 - RAZAO DE SOLUBILIDADE DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

CAPÍTULO 10.0 REDUÇÃO DO NÚMERO DE COMPONENTES

A utilização de muitos componentes para representar o petróleo na simulação de processos através de equações de estado pode exigir um elevado custo computacional. A redução do número de componentes utilizados deve ser realizada com critério para não comprometer os resultados.

O petróleo, como já foi visto, é uma mistura complexa de muitos hidrocarbonetos, e durante a sua caracterização são identificados alguns poucos componentes puros. Os demais componentes, que apresentam um comportamento semelhante com respeito a uma determinada propriedade física (temperatura de ebulição para a cromatografia gasosa, polaridade na cromatografia líquida e tamanho de partículas na cromatografia por exclusão (GPC)) são agrupados em pseudo-componentes. Esses pseudo-componentes, juntamente com os componentes puros, representam a caracterização original da amostra.

O outro processo de agrupamento de componentes difere do anterior por se tratar de uma pseudoização teórica. Os novos pseudo-componentes têm suas propriedades ponderadas em função das propriedades dos componentes originais, que podem ser componentes puros ou mesmo pseudo-componentes agrupados pelo processo físico de caracterização.

As propriedades dos pseudo-componentes agrupados pela pseudoização teórica foram determinadas pelas regras de misturas de KESLER-LEE⁽²⁵⁾:

$$x_1 = \sum_{j=1}^I x_j \quad (10.1)$$

$$M_1 = \sum_{j=1}^I \frac{x_j}{x_1} M_j \quad (10.2)$$

$$f_{w_1} = \sum_{j=1}^1 f_{w_j} \quad (10.3)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\sum_{j=1}^1 \frac{f_{w_j}}{f_{w_1}} \frac{1}{\gamma_j}} \quad (10.4)$$

$$V_{c_1} = \frac{1}{8} \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^1 x_j x_k (V_{c_j}^{1/3} + V_{c_k}^{1/3})^3 \quad (10.5)$$

$$T_{c_1} = \frac{1}{8V_{c_1}} \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^1 x_j x_k (V_{c_j}^{1/3} + V_{c_k}^{1/3})^3 \sqrt{T_{c_j} T_{c_k}} \quad (10.6)$$

$$\omega_1 = \sum_{j=1}^1 x_j \omega_j \quad (10.7)$$

$$P_{c_1} = (0.2905 - 0.085\omega_1) R \frac{T_{c_1}}{V_{c_1}} \quad (10.8)$$

onde x é a fração molar e f_w , a fração peso. Os subscritos j, k representam os componentes agrupados e 1 refere-se ao pseudo-componente após o agrupamento.

Foram adotados dois procedimentos de pseudoização, um que apenas agrupa alguns componentes na fração mais pesada e outro, aqui denominado agrupamento seletivo, que agrupa componentes de acordo com uma provável equivalência de comportamento.

O conjunto original de 24 componentes foi inicialmente agrupado em 20, 16 e 10 componentes, representando misturas caracterizadas até C_{16+} , C_{12+} e C_{6+} , respectivamente. A caracterização original da amostra já é um agrupamento na fração C_{20+} , que é o limite da coluna de cromatografia gasosa disponível. Foram realizados quatro agrupamentos seletivos, com 8, 6, 4 e 3 pseudo-componentes, conforme esquema apresentado na tabela 10.1.

Tabela 10.1 - Distribuição de componentes nos agrupamentos		
Agr. na fração C_{n+}	Agrupamento seletivo	
Agrupamento 0 C_{20+}	Agrupamento 4 N_2, CO_2, C_1 C_2 C_3 iC_4, nC_4, iC_5, nC_5 C_6, C_7, C_8 C_9, C_{10}, C_{11} $C_{12}, \dots, C_{19}$ C_{20+}	Agrupamento 5 N_2, CO_2, C_1 $C_2, \dots, nC_5$ C_6, C_7, C_8, C_9 $C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}$ $C_{14}, \dots, C_{19}$ C_{20+}
Agrupamento 1 C_{16+}		
Agrupamento 2 C_{12+}		
Agrupamento 3 C_{6+}	Agrupamento 6 N_2, CO_2, C_1 $C_2, \dots, nC_5$ $C_6, \dots, C_{19}$ C_{20+}	Agrupamento 7 N_2, CO_2, C_1 $C_2, \dots, C_{19}$ C_{20+}

A tabela 10.2 apresenta os valores de pressão de bolha simulados e o gráfico 10.1 mostra o comportamento do erro em relação a pressão de bolha experimental, em função do número de componentes de cada agrupamento.

Tabela 10.2 - Pressão de bolha simulada			
Agrupamento na fração C_{n+}		Agrupamento seletivo	
Agrupamento (nº comp.)	Pressão de bolha (KPa)	Agrupamento (nº comp.)	Pressão de bolha (KPa)
0 (24)	26303.6	4 (8)	26227.4
1 (20)	27576.4	5 (6)	25978.3
2 (16)	29325.9	6 (4)	25795.4
3 (10)	33516.9	7 (3)	24270.3
Pressão de bolha experimental = 26301.4 KPa			

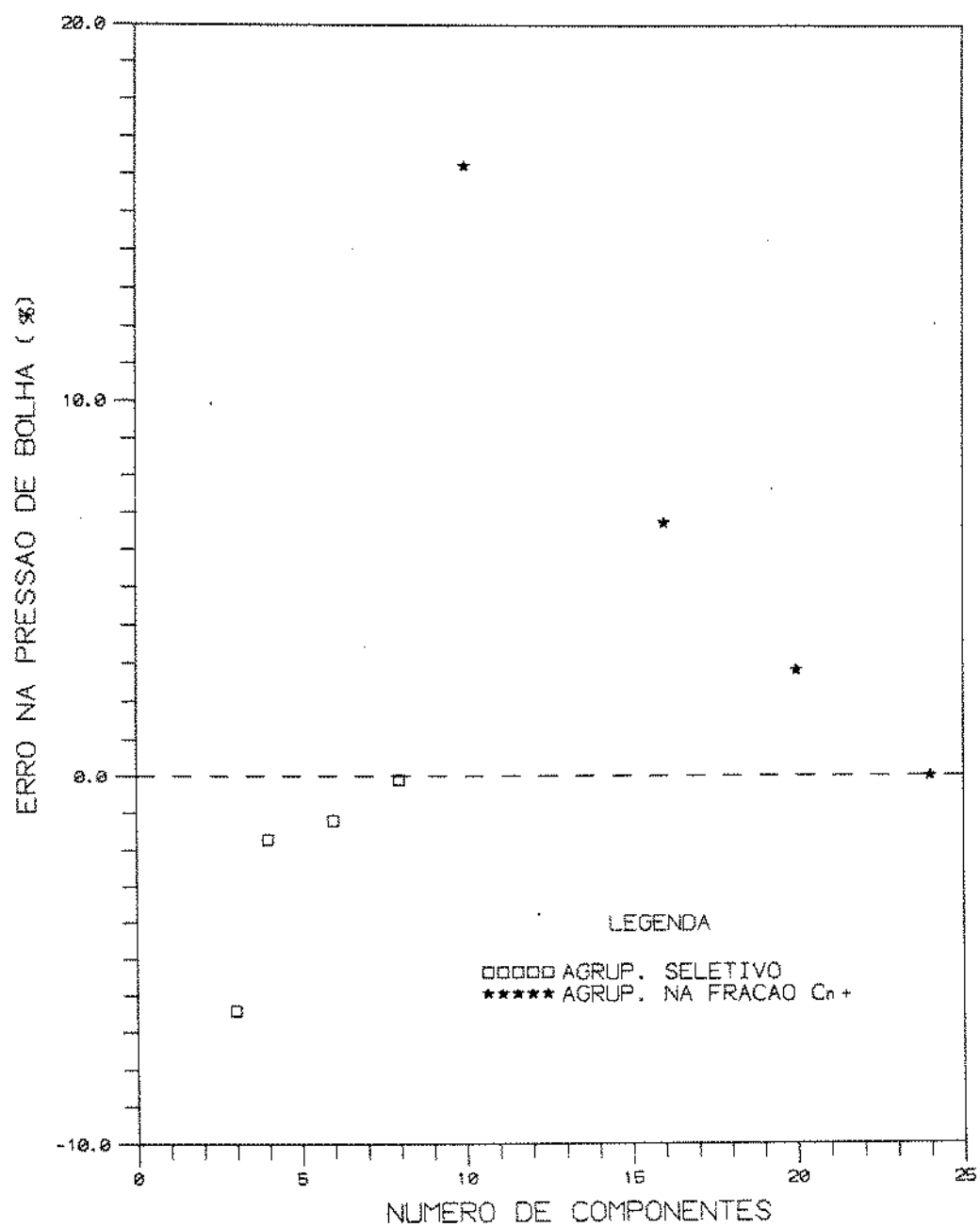


GRAFICO 10.1 - EFEITO DO AGRUPAMENTO E DO NUM. DE COMPONENTES NA PRESSAO DE BOLHA

O agrupamento na fração mais pesada resulta em erros muito superiores aos agrupamentos seletivos, mesmo trabalhando com um número maior de componentes. Isto reflete a importância da caracterização de uma fração resíduo o mais próximo possível da distribuição final de componentes da mistura.

Os erros relativos na pressão de bolha encontrados para os agrupamentos seletivos foram pequenos, mesmo para o caso de apenas três pseudo-componentes (erro = 6.4%). Isto significa que este óleo pode ser razoavelmente caracterizado por uma fração leve, uma fração intermediária e por uma fração pesada, sendo que essa caracterização será mais representativa quanto mais próxima do final de componentes estiver a fração mais pesada.

10.1 Escolha do agrupamento mais representativo

A escolha do agrupamento que poderá ser utilizado para representar o óleo nas modelagens matemáticas não pode ser feita comparando-se apenas as pressões de bolha simuladas. Essa análise preliminar é realizada apenas para reduzir o número de opções a ser utilizado no estudo comparativo mais completo. As tabelas 10.3 e 10.4 apresentam as propriedades termodinâmicas e composição molar resultantes do processo de pseudoização para os agrupamentos seletivos com 3 e 4 componentes, respectivamente.

Tabela 10.3 - Agrupamento em 3 componentes					
Componente	Fração molar	P_c	T_c	ω	M
1	53.36	4601.2	190.6	0.0084	16.12
2	27.38	2733.7	584.0	0.3360	117.01
3	19.27	764.8	1138.5	1.6040	713.10

Tabela 10.4 - Agrupamento em 4 componentes					
Componente	Fração molar	P_c	T_c	ω	M
1	53.36	4601.2	190.6	0.0084	16.12
2	6.25	4263.8	372.8	0.1494	45.06
3	21.13	2414.6	628.1	0.3912	138.29
4	19.27	764.8	1138.5	1.6040	713.10

Foi realizado um novo ajuste da pressão crítica da fração C_{20+} para aproximar a pressão de bolha simulada, após o agrupamento, à pressão de bolha experimental. Os resultados obtidos por esse novo ajuste estão apresentados na tabela 10.5.

Tabela 10.5 - Resultados do ajuste após o agrupamento			
nº de comp.	P_c do C_{20+}	Variação (%)	P_b simulada
3	805.1	+5.3	26370.5
4	774.6	+1.3	26305.5
Pressão de bolha experimental = 26301.4 KPa			

Também foi realizada uma nova translação de volumes, utilizando como função objetivo a densidade do óleo residual na liberação diferencial e como variável de ajuste, o fator de translação de volumes adimensional da fração C_{20+} (tabela 10.6).

Tabela 10.6 - Resultados da T. V. após o agrupamento		
nº de comp.	s do C_{20+}	γ_o res. sim.
3	0.230	0.934
4	0.260	0.934

Os gráficos 10.2 a 10.8 e a tabela 10.7 apresentam as propriedades do fluido simuladas pela equação de PENG-ROBINSON, utilizando 24, 4, e 3 componentes. Pode-se observar que a simulação com 4 componentes gera resultados praticamente iguais

a simulação com 24 componentes. A simulação com 3 componentes não gerou bons resultados, principalmente para a concentração do metano na fase vapor da liberação diferencial.

Tabela 10.7 - Composição molar da fase líquida a 19496.6 KPa		
Componente	24 componentes	3 componentes
1	45.44	45.38
2	31.62	31.96
3	22.94	22.66
Componente	24 componentes	4 componentes
1	45.44	45.38
2	6.67	6.76
3	24.95	24.97
4	22.94	22.88

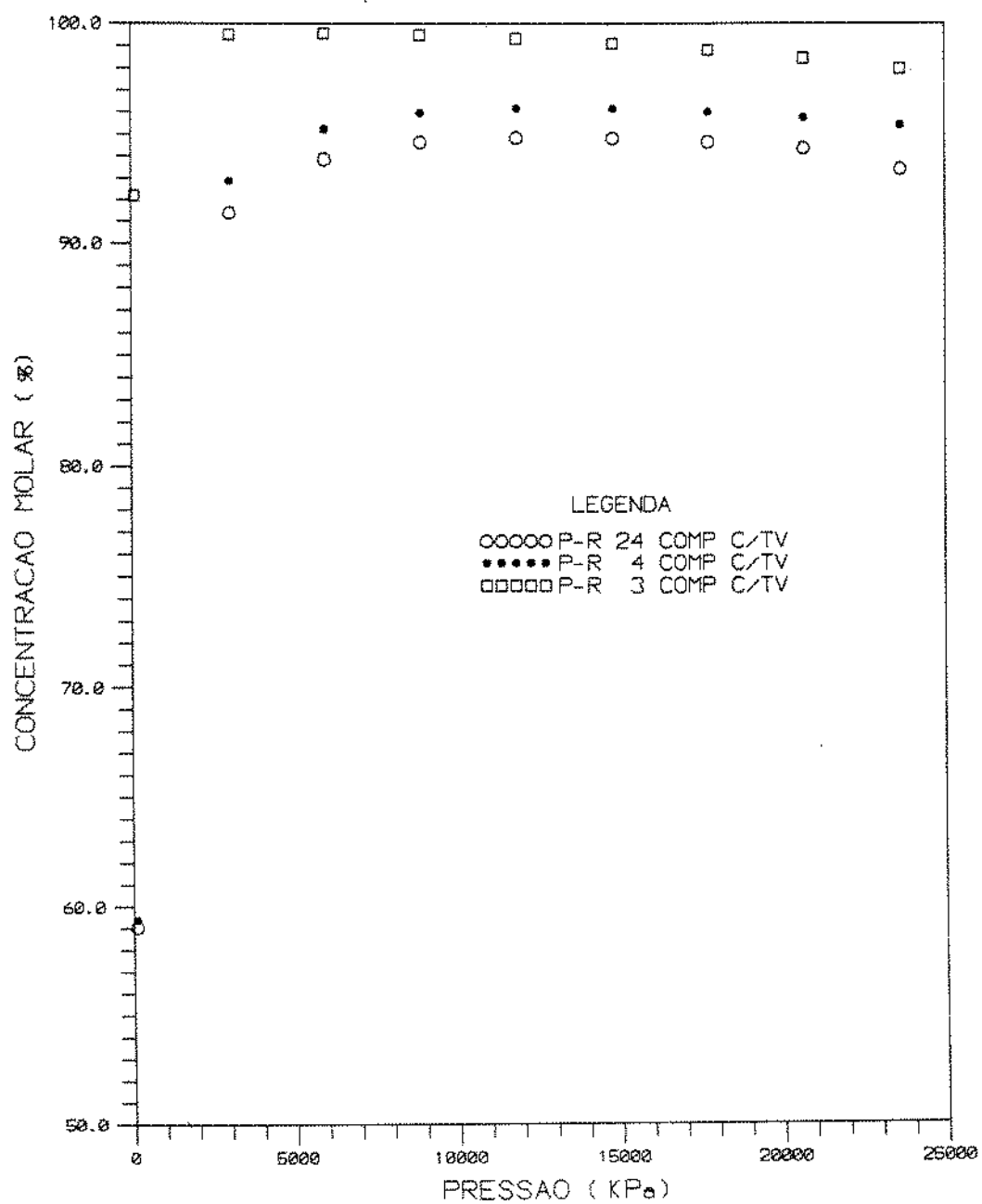


GRAFICO 10.2 - CONCENTRACAO MOLAR DO PSEUDO-COMPONENTE 1 NA FASE VAPOR DA LD

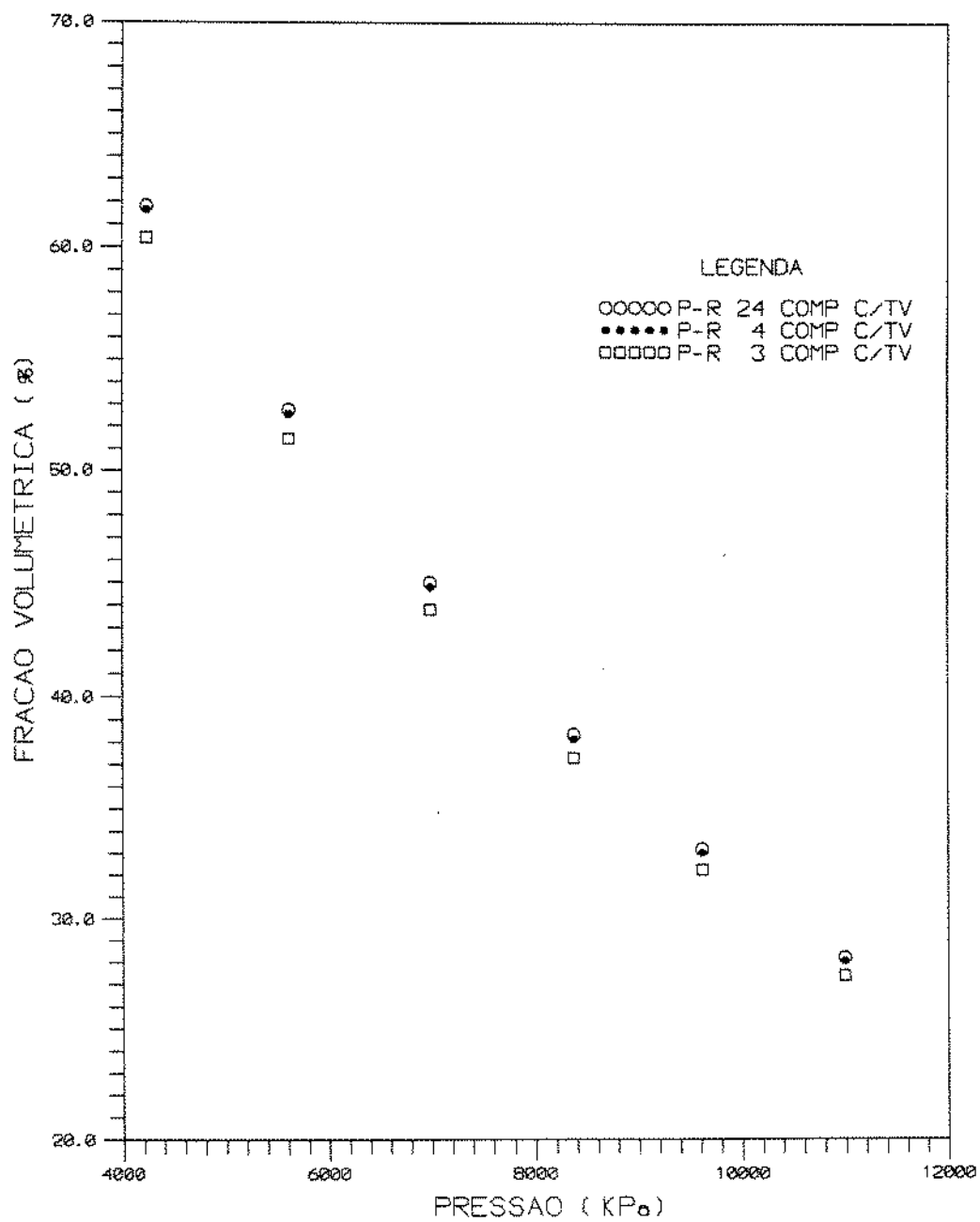


GRAFICO 10.3 - FRACAO VOLUMETRICA DA FASE VAPOR NA EXPANSAO A COMPOSICAO CONSTANTE

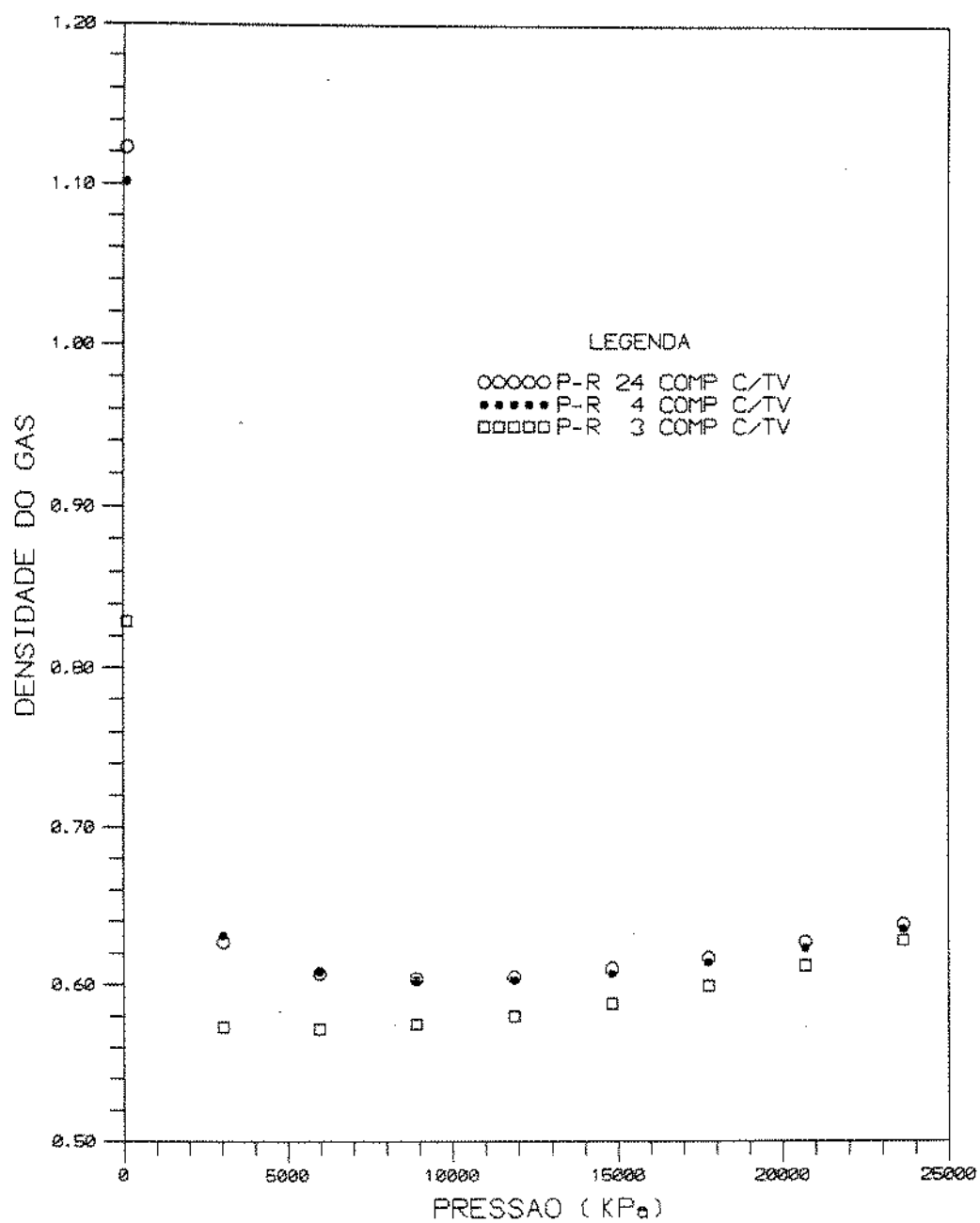


GRAFICO 10.4 - DENSIDADE DA FASE VAPOR NA LIBERACAO DIFERENCIAL

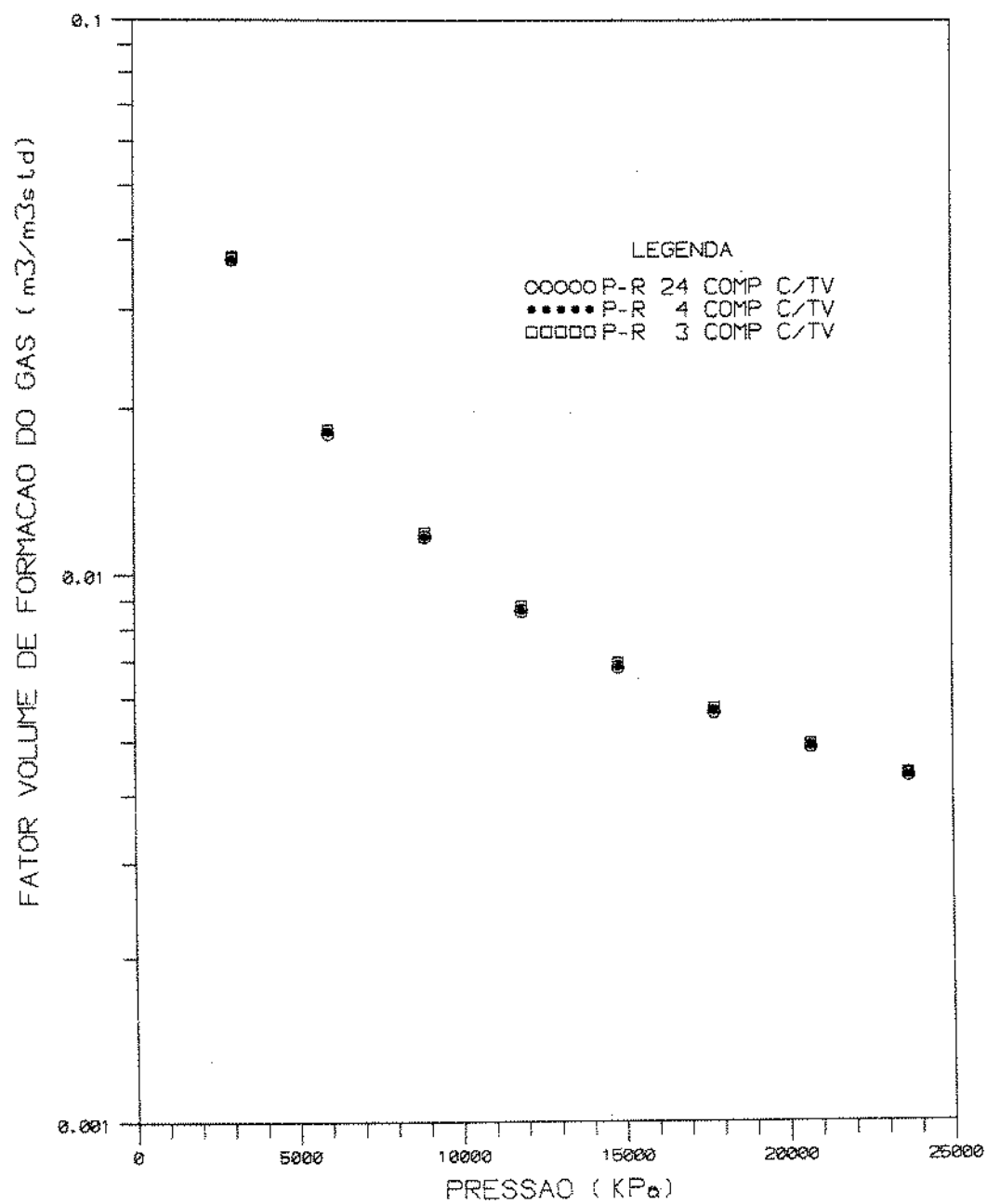


GRAFICO 10-5 - FATOR VOLUME DE FORMACAO DA FASE VAPOR NA LIBERACAO DIFERENCIAL

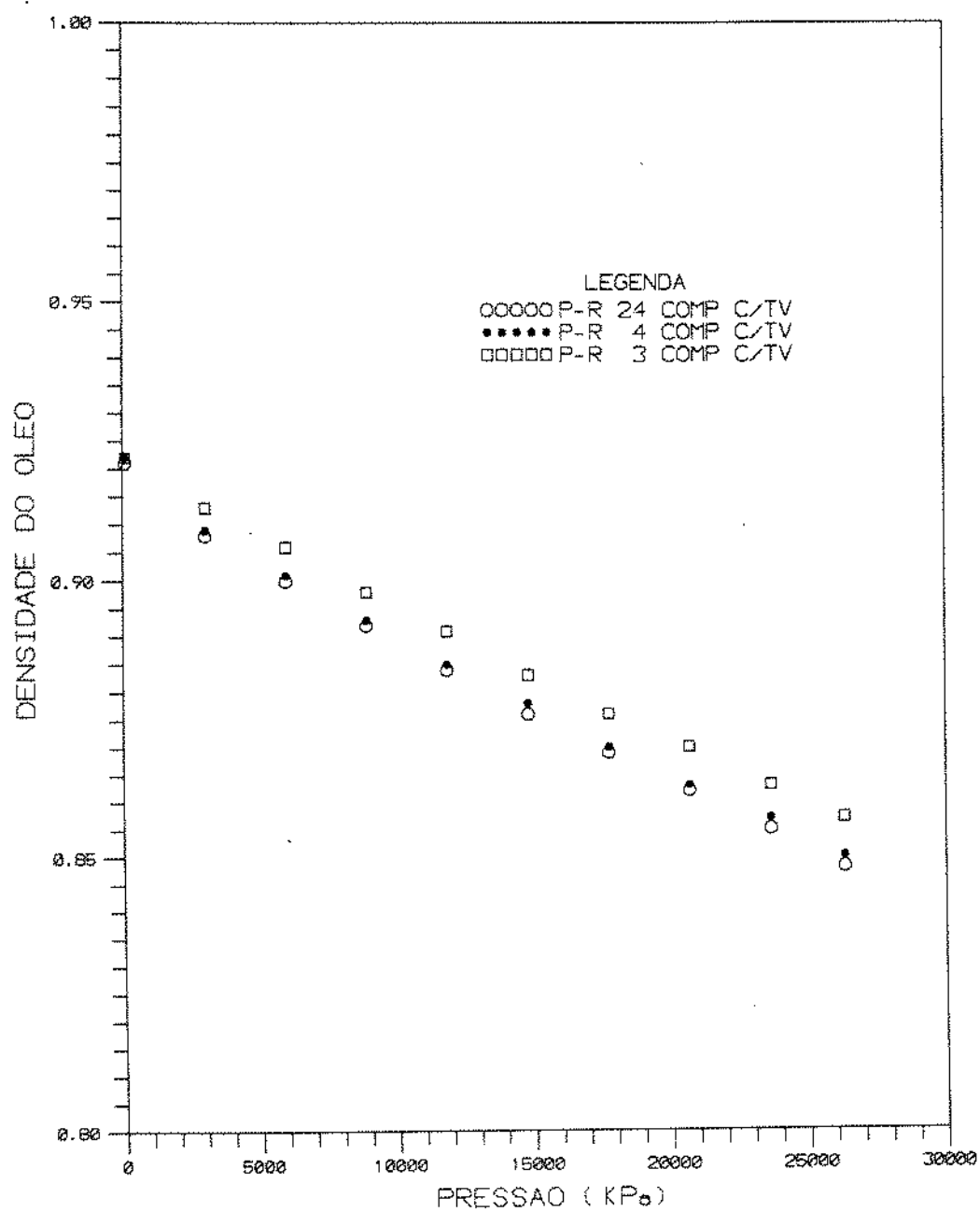


GRAFICO 10.6 - DENSIDADE DA FASE
OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

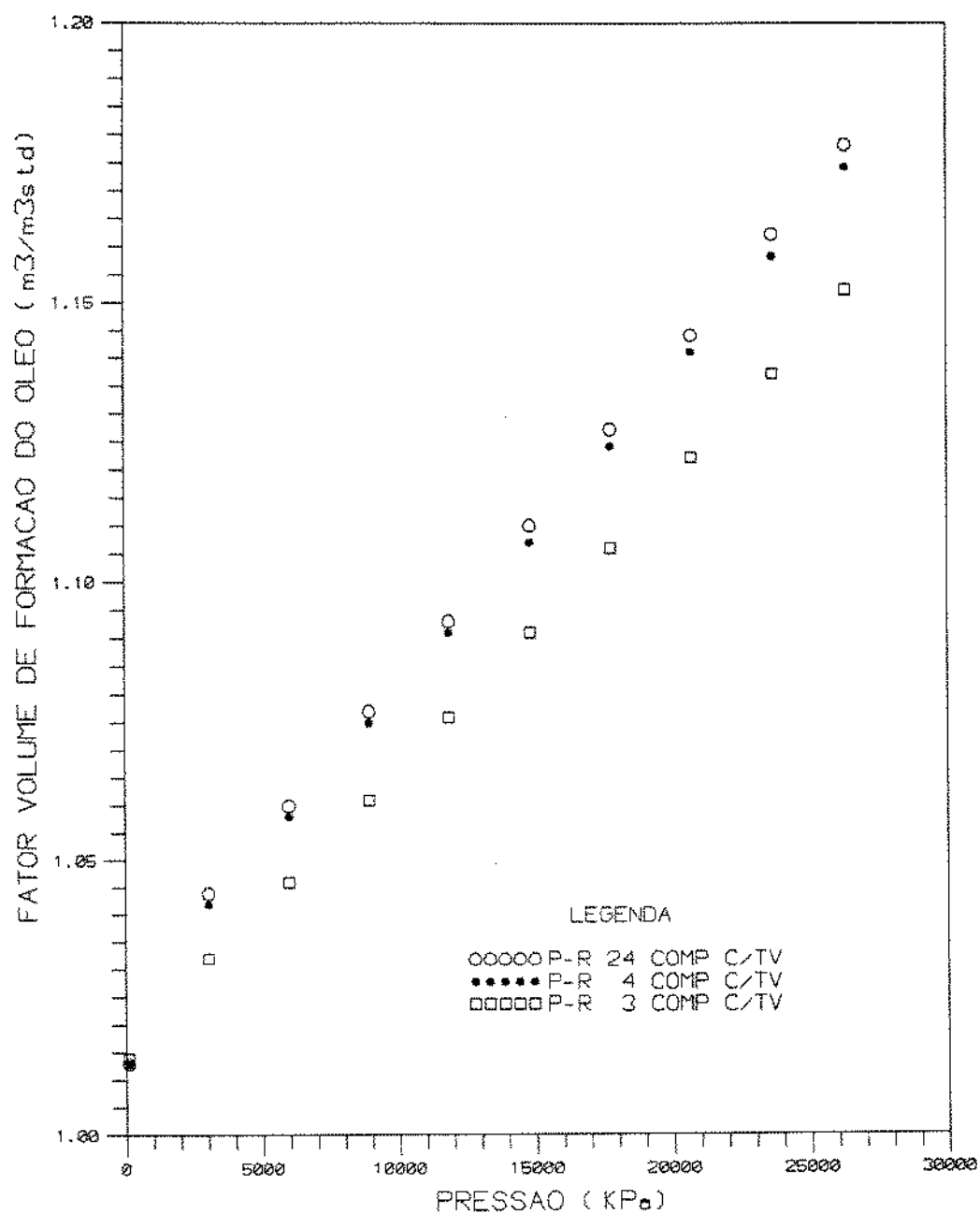


GRAFICO 10.7 - FATOR VOLUME DE FORMACAO DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

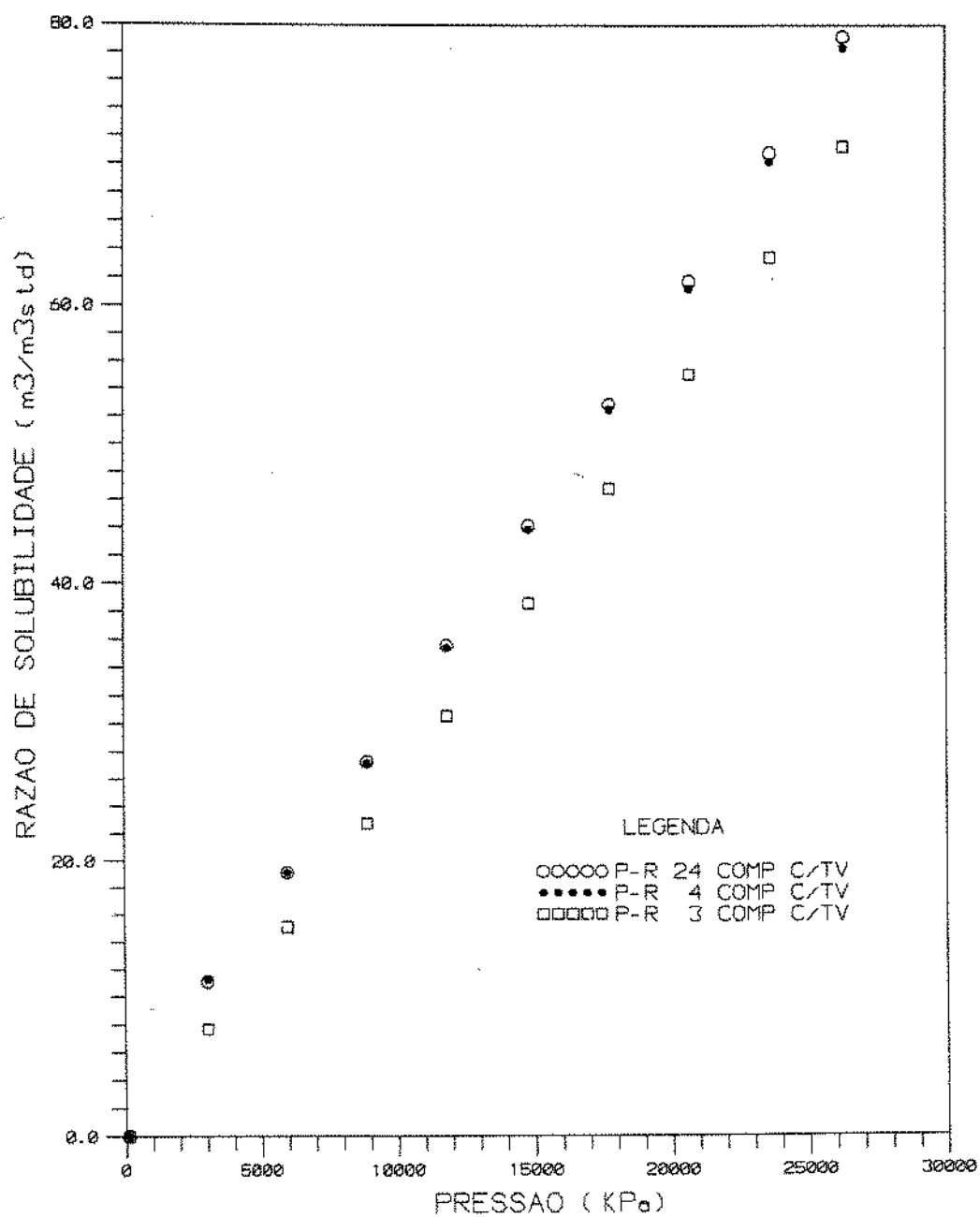


GRAFICO 10.8 - RAZAO DE SOLUBILIDADE
DA FASE OLEO NA LIBERACAO DIFERENCIAL

CAPÍTULO 11.0 PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Para minimizar a quantidade de informações experimentais necessárias para descrever uma mistura líquida, procura-se expressar suas propriedades em função das propriedades dos componentes que a constituem. A teoria mais simples para soluções líquidas é a chamada Lei de RAOULT, que assume a pressão parcial de qualquer componente na mistura igual ao produto da pressão de vapor desse componente pela sua fração molar na fase líquida. Para baixas pressões, esta relação simples frequentemente fornece uma aproximação razoável para aquelas soluções líquidas cujos componentes são quimicamente similares. A relação de RAOULT torna-se exata apenas quando os componentes da mistura são idênticos e não é válida para representar o comportamento de soluções reais, cujos componentes apresentam diferenças significativas na estrutura molecular, tamanho, forma e nas forças intermoleculares. Entretanto, a relação de RAOULT pode ser utilizada como referência e o comportamento das soluções reais pode ser interpretado como um desvio do comportamento previsto pela Lei de RAOULT. O coeficiente de atividade (γ_i) foi, inicialmente, formalizado para representar numericamente esse desvio.

A fugacidade de um componente de uma mistura pode ser calculada substituindo-se diretamente uma equação de estado na equação de definição da fugacidade⁽³²⁾:

$$RT \ln \frac{F_i}{y_i P} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j (j)} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (11.1)$$

Entretanto, esse procedimento só pode ser aplicado para misturas gasosas e algumas misturas líquidas. Para as misturas líquidas nas quais não é válido o procedimento anterior, a fugacidade dos componentes na mistura pode ser calculada multiplicando-se a fugacidade do mesmo componente em um estado de referência de componente puro pela sua fração molar na mistura e pelo coeficiente de atividade.

Para uma mistura de dois componentes, o coeficiente de atividade de cada componente pode ser calculado pelas equações⁽³²⁾:

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \Phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (11.2)$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \Phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (11.3)$$

onde v é o volume molar e ϕ é a fração volumétrica do componente na mistura. Quanto maior a diferença entre os parâmetros de solubilidade δ , maior será os coeficientes de atividade e consequentemente maior é o desvio da solução em relação ao estado ideal.

O parâmetro de solubilidade é definido pela relação:

$$\delta^2 = \frac{\Delta U^{vap}}{V} \quad (11.4)$$

onde ΔU^{vap} é a energia de vaporização isotérmica do líquido saturado para um estado de gás ideal (volume infinito).

As equações 11.2 e 11.3 foram desenvolvidas por HILDEBRAND⁽³²⁾ e são válidas para soluções nas quais a entropia total é mantida constante a temperatura e volume constantes (soluções regulares).

A energia de vaporização do líquido pode ser determinada experimentalmente ou deve ser estimada por algum método de modelagem matemática do comportamento do fluido.

Utilizando a equação de estado de PENG-ROBINSON para avaliar a energia de vaporização, os parâmetros de solubilidade podem ser determinados pela equação:

$$\delta^2 = \frac{-a}{2\sqrt{2}bv} \ln \left[\frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \right] \left(1 + \frac{T_r^{1/2}K}{\alpha^{1/2}} \right) \quad (11.5)$$

onde K e a são os parâmetros auxiliares da equação de estado, a e b são os parâmetros principais e T_r é a temperatura reduzida.

Foram escolhidas algumas substâncias com parâmetros de solubilidade determinados experimentalmente para avaliar o desempenho da equação de PENG-ROBINSON na geração de parâmetros de solubilidade simulados (tabela 11.1).

Tabela 11.1 - Parâmetros de solubilidade a 25° C e pressão atmosférica ($[J/cm^3]^{1/2}$)			
Substância	experimental	simulado	erro %
n-butano	13.9	14.1	1.4
n-pentano	14.3	14.7	2.8
n-hexano	14.9	14.9	0.0
n-heptano	15.1	15.0	-0.7
n-octano	15.5	15.0	-3.2
neo-pentano	12.9	13.1	1.6
isopentano	13.9	14.2	2.2
ciclohexano	16.8	16.9	0.6
metilciclohexano	16.0	16.3	1.9
benzeno	18.8	18.6	-1.1
tolueno	8.2	17.9	-1.6
o-xileno	18.0	17.9	-0.6
etilbenzeno	18.0	17.7	-1.7
tetracloreto de carb.	17.6	17.7	0.6
dissulfeto de carb.	20.5	21.9	6.8
clorofórmio	19.0	19.4	2.1
metanol	29.7	28.3	-4.7
etanol	26.4	26.2	-0.8
piridina	21.9	21.0	-4.1
tetrahidrofuran	18.6	15.9	-14.5
água	48.1	45.1	-6.2

Os parâmetros de solubilidade simulados ficaram muito

próximos dos valores experimentais, principalmente para os hidrocarbonetos.

A diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes de uma mistura é uma medida da não idealidade dessa mistura. Pela análise dos valores apresentados na tabela 11.1 pode-se prever que uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos ou de hidrocarbonetos aromáticos terá comportamento muito próximo do ideal, já uma mistura de alifáticos e aromáticos apresentará uma não idealidade considerável.

A tabela 11.2 apresenta os parâmetros de solubilidade para os quatro pseudo-componentes utilizados para modelar o comportamento do óleo do poço 7-MRL-06, em algumas condições de pressão e a temperatura de 65° C.

O parâmetro de solubilidade do componente leve decresce significativamente com a redução da pressão, enquanto que o parâmetro de solubilidade do componente pesado praticamente não sofre alteração com a variação da pressão.

Assumindo um peso molecular de 2000 g/mol, as correlações obtidas para as propriedades críticas e fator acêntrico para o óleo do poço 7-MRL-06 (equações 5.16, 5.17 e 5.18) fornecem os seguintes valores para os asfaltenos:

$$P_c = 368.8 \text{ KPa}$$

$$T_c = 1661.2 \text{ K}$$

$$\omega = 4.33$$

A equação 11.5, utilizando esses valores, gera um parâmetro de solubilidade de $20.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$ a temperatura de 25° C e pressão atmosférica. Esse valor está bastante próximo do valor normalmente utilizado para os asfaltenos, que é $19.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$.

Tabela 11.2 - Parâmetros de solubilidade dos 4 componentes do óleo do poço 7-MR1-06 a 65° C

P = 30000 KPa		
Componente	v (cm ³)	δ ([J/cm ³] ^{1/2})
1	87.5	5.6
2	80.3	13.3
3	187.6	15.0
4	730.8	20.7
P = 26301.4 KPa		
1	97.3	5.1
2	81.6	13.1
3	188.2	15.0
4	731.3	20.6
P = 20000 KPa		
1	124.1	4.1
2	84.4	12.7
3	189.3	14.9
4	732.2	20.6
P = 10000 KPa		
1	251.8	2.1
2	91.7	11.8
3	191.5	14.8
4	733.7	20.6
P = 5000 KPa		
1	526.7	1.0
2	98.9	11.0
3	192.8	14.7
4	734.6	20.6

CAPÍTULO 12.0 EXISTÊNCIA DE UMA TERCEIRA FASE

Com a caracterização completa do óleo utilizada para modelagem do equilíbrio líquido-vapor pode-se verificar a possibilidade de ocorrência de uma terceira fase, utilizando as condições termodinâmicas de estabilidade do equilíbrio.

O que é chamado asfaltenos, pelas suas características, deve estar totalmente contido na fração C_{20+} . A condição termodinâmica para a formação de uma terceira fase é que a fugacidade da fração C_{20+} em um possível estado de componente puro (fase pseudo-líquida constituída de C_{20+}) seja menor que a fugacidade da mesma fração na fase líquida, nas mesmas condições de pressão e temperatura.

A possibilidade de formação da terceira fase pode ser verificada assumindo algumas simplificações. Supondo apenas a formação de um volume infinitesimal da terceira fase, a composição da fase líquida não sofre nenhuma alteração e a fugacidade da fração C_{20+} , nessa fase, pode ser avaliada nas condições resultantes do equilíbrio líquido-vapor.

A análise das fugacidades foi realizada utilizando a equação de estado de PENG-ROBINSON, desde pressões próximas a pressão de bolha até a pressão atmosférica, a temperatura de 65° C (tabela 12.1).

Em todas as pressões consideradas, a fugacidade da fração C_{20+} no estado de componente puro foi maior que a fugacidade da mesma fração na fase líquida, significando que o estado bifásico é mais estável que o estado trifásico, não propiciando a formação da fase pseudo-líquida.

A não existência de evidências experimentais ou teóricas da precipitação da fração pesada, preserva a confiança na utilização do equilíbrio bifásico líquido-vapor na modelagem da expansão a composição constante e liberação diferencial.

Tabela 12.1 - Fugacidades da fração C₂₀₊

Pressão (KPa)	$\ln(f_{\text{puro}}, \text{ atm})$	$\ln(f_{\text{liq}}, \text{ atm})$
26000	-37.96	-39.49
25000	-38.31	-39.82
24000	-38.66	-40.15
23000	-39.01	-40.48
22000	-39.36	-40.81
21000	-39.71	-41.14
20000	-39.88	-41.46
19000	-40.41	-41.80
18000	-40.76	-42.12
17000	-41.10	-42.45
16000	-41.15	-42.77
15000	-41.80	-43.10
14000	-42.15	-43.42
13000	-42.50	-43.74
12000	-42.85	-44.07
11000	-43.20	-44.39
10000	-43.55	-44.71
9000	-43.90	-45.03
8000	-44.25	-45.35
7000	-44.60	-45.67
6000	-44.95	-45.98
5000	-45.30	-46.30
4000	-45.65	-46.61
3000	-46.00	-46.91
2000	-46.35	-47.21
1000	-46.70	-47.51
101.3	-47.02	-47.67

CAPÍTULO 13.0 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

13.1 Conclusões

o A equação de estado de PENG-ROBINSON, utilizando a caracterização do fluido com 24 componentes, com a pressão crítica da fração C_{20+} ajustada pela pressão de bolha e o fator de translação de volume da mesma fração ajustado pela densidade do óleo residual na liberação diferencial gerou resultados simulados bastante próximos aos resultados experimentais para todas as propriedades volumétricas das fases vapor e líquida em todos os estágios de pressão da expansão a composição constante e liberação diferencial. Os resultados simulados para a composição molar da fase vapor praticamente coincidiram com os resultados experimentais nos estágios de pressão intermediários, apresentando um pequeno erro nas pressões próximas a pressão de bolha e um erro maior na pressão atmosférica. A composição molar da fase líquida na pressão considerada (19406.6 KPa) teve resultados simulados próximos aos resultados experimentais.

o A utilização de apenas quatro pseudo-componentes gerou resultados simulados praticamente iguais aos simulados com 24 componentes, significando que o óleo pode ser modelado por uma fração leve, uma fração pesada e duas frações intermediárias.

o O pseudo-componente representado pela fração mais pesada tem considerável influência nos resultados gerados pelas equações de estado e por isso deve ser fracionado o mais próximo possível do final da distribuição de componentes.

o Os resultados simulados pela equação de SCHMIDT-WENZEL foram praticamente iguais aos resultados simulados pela equação de PENG-ROBINSON, com ou sem translação de volumes, para as propriedades da fase gás.

o Para as propriedades volumétricas da fase líquida, a equação de estado de PENG-ROBINSON, com translação de volumes, gerou

melhores resultados que a equação de SCHMIDT-WENZEL.

o A utilização da equação de PENG-ROBINSON para o cálculo do parâmetro de solubilidade gerou resultados próximos aos valores experimentais para quase todos os hidrocarbonetos puros analisados.

o A análise da fugacidade da fração C_{20+} na fase líquida e como componente puro não confirmou a formação de uma terceira fase (fase pseudo-líquida) considerando apenas o efeito da redução da pressão.

o O método de caracterização das frações pesadas de amostras de óleo por cromatografia gasosa de PENG-ROBINSON, tal como foi desenvolvido, não pôde ser utilizado por resultar valores negativos para a distribuição de parafínicos, naftênicos e aromáticos.

o Como a fração C_{20+} não tem uma temperatura de ebulição média obtida experimentalmente e a sua densidade é obtida indiretamente assumindo um comportamento de solução ideal, as correlações disponíveis para determinação das propriedades críticas não apresentaram bons resultados. Para esse caso, a extrapolação das propriedades críticas utilizando apenas o peso molecular como variável gerou bons resultados.

o A técnica de VPO para determinação do peso molecular não apresentou um resultado conclusivo para o peso molecular do corte C_{10+} do óleo do poço 7-MRL-6.

o A pressão crítica da fração C_{20+} é a propriedade que tem maior peso de influência na previsão da pressão de bolha, entre as propriedades dos pseudo-componentes.

13.2 Recomendações

o Desenvolver uma metodologia para separação da fração resíduo do óleo em subfrações para posterior caracterização, utilizando a técnica de cromatografia líquida, que é realizada a temperatura ambiente. A temperatura de fracionamento é limitada pelo processo operacional da cromatografia gasosa e também pelo problema de carbonização dos compostos pesados do óleo.

o Utilizar técnicas mais apropriadas para determinação do peso molecular de óleos asfáltênicos. A cromatografia por exclusão (GPC), que permite a obtenção de uma curva de distribuição de tamanho de partículas, parece ser a técnica mais recomendável.

o Verificar os resultados gerados pelas equações de estado utilizadas para outros óleos asfáltênicos e também avaliar outras equações de estado.

o A correlação de RIAZI-DAUBERT que relaciona a temperatura de ebulição média de uma fração com o peso molecular e a densidade só é válida para frações com peso molecular menor que 300 g/mol. Determinar uma correlação que seja válida para pesos moleculares maiores para poder ser aplicada na fração resíduo dos óleos asfáltênicos.

14.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BURKE, N. E.; HOBBS, R. E.; KASHOU, S. F.; MEASUREMENT AND MODELING OF ASPHALTENE PRECIPITATION; JPT; NOVEMBER 1990; 1440-1446.
- (2) HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G.; INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON ASPHALTENE FLOCCULATION; SPEJ; JUNE 1984; 283-293.
- (3) DANESH, A.; KRINIS, D.; HENDERSON, J. M.; ASPHALTENE DEPOSITION IN MISCIBLE GAS FLOODING OF OIL RESERVOIRS; CHEM. ENG. RES. DES.; VOL. 66; JULY 1988; 339-344.
- (4) FUSSEL, L. T.; A TECHNIQUE FOR CALCULATING MULTIPHASE EQUILIBRIA; SPEJ; AUGUST 1979; 203-210.
- (5) KAWANAKA, S.; PARK, S. J.; MASOORI, G. A.; THE ROLE OF ASPHALTENE DEPOSITION IN EOR GAS FLOODING: A PREDICTIVE TECHNIQUE; SPE/DOE 17376; 1988; 617-627.
- (6) LEONTARITIS, K. J.; ASPHALTENE DEPOSITION: A COMPREHENSIVE DESCRIPTION OF PROBLEM MANIFESTATIONS AND MODELING APPROACHES; SPE 18892; 1989; 599-613.
- (7) PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.; A NEW TWO-CONSTANT EQUATION OF STATE; IND. ENG. FUND.; 15; 1976; 59.
- (8) WENZEL, H.; SCHMIDT, G.; A MODIFIED VAN DER WAALS TYPE EQUATION OF STATE; CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE; VOL. 35; 1503-1512.
- (9) NUTAKKI, R.; PHASE BEHAVIOR CALCULATIONS FOR SYSTEMS WITH HYDROCARBONS, WATER AND CO₂; STANFORD UNIVERSITY; JULY 1991.
- (10) WILSON, G. M.; A MODIFIES REDLICH-KWOUNG EQUATION OF STATE, APLICATION TO GENERAL PHYSICAL CALCULATION; PAPER 15c

PRESENTED THE AICHE 65TH NATIONAL MEETING; CLEVELAND; OHIO;
MAY 4-7;1969.

- (11) BRANCO, V. A. M.; SANTOS, R. W. F.; ANÁLISE DE PVT DO FLUIDO DO POÇO 7-MRL-06-RJS; CENPES/SUPEP/DIGER/SEAREV; NOVEMBRO DE 1990.
- (12) MENEZES, S. M. C.; REHIM, H.; BORGES, L. A.; FICARA, M. L. G.; AVALIAÇÃO QUÍMICA DOS ASFALTENOS DOS ÓLEOS DOS POÇOS 7-MRL-06 E 3-MRL-03; COMUNICAÇÃO TÉCNICA DIQUIN 034/91; PETROBRÁS/CENPES; SETEMBRO DE 1991.
- (13) GABARDO, I. T.; CARVALHO, J. R. F.; DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR NÚMERO DE CARBONO EM PETRÓLEOS ATRAVÉS DE CROMATOGRAFIA GASOSA - CÁLCULO AUTOMATIZADO; COMUNICAÇÃO TÉCNICA; PETROBRÁS/CENPES/DIQUIN.
- (14) WILSON, A.; MADDOX, R. N.; C₆₊ FRACTIONS AFFECT PHASE BEHAVIOR; THE OIL AND GAS JOURNAL; AUGUST 1978; 76-81.
- (15) GUIMARÃES, R. C. L.; AVALIAÇÃO COMPLETA DE COMBUSTÍVEIS DO PETRÓLEO DO CAMPO DE MARLIN; PROJETO 08.04.07; RELATÓRIO PARCIAL; CENPES/DIQUIN/SETAV; SETEMBRO DE 1991.
- (16) ASTM D1160-87; STANDARD TEST METHOD FOR DISTILLATION OF PETROLEUM AT REDUCED PRESSURES.
- (17) ASTM D 2892-84; STANDARD TEST METHOD FOR DISTILLATION OF CRUDE PETROLEUM.
- (18) ASTM D 86-82; STANDARD TEST METHOD FOR DISTILLATION OF PETROLEUM PRODUCTS.
- (19) ASTM D 2887-84; STANDARD TEST METHOD FOR BOILING RANGE DISTRIBUTION OF PETROLEUM FRACTIONS BY GAS CROMATOGRAPHY.
- (20) ROBINSON, D. B.; PENG, D. Y.; THE CHARACTERIZATON OF THE

HEPTANES AND HEAVIER FRACTIONS FOR THE GPA GAS PROCESSORS
ASSOCIATION; MARCH 1978.

- (21) WHITSON, C. H.; EFFECT OF PHYSICAL PROPERTIES ESTIMATION ON
EQUATION OF STATE PREDICTIONS; SPE 11200.
- (22) ASTM D 2502-87; STANDARD TEST METHOD FOR ESTIMATION OF
MOLECULAR WEIGHT (RELATIVE MOLECULAR MASS) OF PETROLEUM OILS
FROM VISCOSITY MEASUREMENTS.
- (23) GANI, R.; FREDENSLUND, A.; THERMODYNAMICS OF PETROLEUM
MIXTURES CONTAINING HEAVY HYDROCARBONS: AN EXPERT TUNING
SYSTEM; IND. ENG. CHEM. RES.; 26; 1987; 1304-1312.
- (24) KATZ, D. L.; FIROOZABADI, A.; PREDICTING PHASE BEHAVIOR OF
CONDENSATE/CRUDE OIL SYSTEMS USING METHANE INTERACTION
COEFFICIENTS; JPT; NOVEMBER 1978; 1649-1655.
- (25) LEE, B.; KESLER, M. G.; A GENERALIZED THERMODYNAMIC
CORRELATION BASED ON THREE-PARAMETER CORRESPONDING STATES;
AIChE JOURNAL; VOL. 21; No 3; MAY 1975; 510-527.
- (26) PENELOUX, A.; RAUZI, E.; A CONSISTENT CORRECTION FOR
REDLICH-KWONG-SOAVE VOLUMES; FLUID PHASE EQUILIBRIA; 8;
1982; 7-23.
- (27) JHAVERI, B. S.; YOUNGREN, G. K.; THREE-PARAMETER
MODIFICATION OF THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE TO
IMPROVE VOLUMETRIC PREDICTIONS; SPE 13118.
- (28) RIAZI, M.; DAUBERT, T.; CHARACTERIZATION PARAMETERS FOR
PETROLEUM FRACTIONS; IND. ENG. CHEM. RES.; 1987; 26; 755-
759.
- (29) WHITSON, C. H.; CHARACTERIZING HYDROCARBON PLUS FRACTIONS;
SPEJ; AUGUST 1983; 683-694.

- (30) TWU, C. H.; AN INTERNALLY CONSISTENT CORRELATION FOR PREDICTING THE CRITICAL PROPERTIES AND MOLECULAR WEIGHTS OF PETROLEUM END COAL-TAR LIQUIDS; FLUID PHASE EQUILIBRIA; 16; 1984; 137-150.
- (31) PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA; PRENTICE-HALL INC.; 2nd ED.; 1986.
- (32) MODELL, MICHAEL; THERMODYNAMICS AND ITS APPLICATIONS; ENGLEWOOD CLIFFS; PRENTICE-HALL INC.; 1983.

APÊNDICE A

DESCRIÇÃO DAS SUBROTINAS

1. FLASH: calcula as propriedades do equilíbrio líquido-vapor (fração molar e composição das fases) a pressão e temperatura constantes.
2. BUBBLE: calcula a pressão de bolha a uma temperatura definida.
3. ABMIST: calcula as constantes *a* e *b* das equações de estado para uma mistura.
4. FUGACI: calcula a fugacidade de cada componente nas fases líquida e vapor.
5. PROPVOL: calcula as propriedades volumétricas das fases.
6. DENSI: calcula as densidades das fases.
7. SOLUBI: calcula os parâmetros de solubilidade.
8. CUBICA: fornece as três raízes de uma equação cúbica.

APÊNDICE B

DADOS DE ENTRADA DO PROGRAMA

1. NC = número de componentes.
2. ZI = composição molar do fluido ($\sum = 1.0$).
3. PAR = propriedades termodinâmicas de todos os componentes, na seguinte ordem: P_c , T_c , w , δ_{ij} . O programa só considera os coeficientes de interação binária entre cada componente com o metano.
4. PM = peso molecular de cada componente.
5. TEMP = temperatura (K).
6. NP = número de estágios de pressão para a expansão a composição constante ou liberação diferencial. Para o cálculo da pressão de bolha usar NP = 1.
7. PRES = estágios de pressão (Pa). Para o cálculo da pressão de bolha entrar a estimativa inicial.
8. ICALC = opções de cálculo.
ICALC = 1 → matriz de sensibilidade para a fração volumétrica de vapor na ECC.

ICALC = 2 → matriz de sensibilidade para a pressão de bolha.
ICALC = 3 → expansão a composição constante.
ICALC = 4 → matriz de sensibilidade para as constantes de equilíbrio.
ICALC = 5 → pressão de bolha.
ICALC = 6 → liberação diferencial.
ICALC = 7 → parâmetro de solubilidade.

9. IEQUA = opção de escolha da equação de estado.

IEQUA = 1 → PENG-ROBINSON

IEQUA = 2 → SCHMIDT-WENZEL

APÊNDICE C

LISTAGEM DO PROGRAMA

```
PROGRAM SIMPRO
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION PAR(120),PRES(15),VETSEN(120),ZI(30),PM(30)
DIMENSION ZLI(15),ZVI(15),FLI(15),FVI(15)
COMMON /FAT/ VAP,ZL,ZV
COMMON /OPCAO/ ICALC
COMMON /CONS/ K
REAL*8 K(30),KA(30)

DATA DEL/1.0D-3/

OPEN(5,FILE = 'DADSIM.DAT', STATUS = 'OLD')
OPEN(6,FILE = 'SAISIM.DAT', STATUS = 'UNKNOWN')

READ(5,*) NC
NPAR = NC*4
READ(5,*) (ZI(I),I=1,NC)
READ(5,*) (PAR(I),I=1,NPAR)
READ(5,*) (PM(I),I=1,NC)
READ(5,*) TEMP
READ(5,*) NP
READ(5,*) (PRES(I),I=1,NP)
READ(5,*) ICALC
READ(5,*) IEQUA

IF (ICALC .EQ. 1) THEN
  DO I = 1,NP
    WRITE(*,50) I
    CALL FLASH(PRES(I),PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PM,VOLVAP,2)
    DO J = 1,NPAR
      WRITE(*,40) J
      IF (PAR(I) .NE. 0) THEN
        AX = PAR(J)
        DP = DMAX1(DEL,DEL*AX)
        PAR(J) = PAR(J) + DP
        CALL
        FLASH(PRES(I),PAR,IEQUA,NC,
              ZI,TEMP,PM,VOLVAPA,2)
        VETSEN(J) = ((VOLVAPA-VOLVAP)/DP)*(AX/VOLVAP)
        PAR(J) = AX
      ENDIF
    ENDDO
    WRITE(6,*)
    WRITE(6,*)
    WRITE(6,10)
```

```

        WRITE(6,*)
        WRITE(6,15)
        WRITE(6,*)
        DO J = 1,NC
            WRITE(6,20) J,(VETSEN(M),M = (J-1)*4+1,J*4)
        ENDDO
    ENDDO
ENDIF

IF (ICALC .EQ. 2) THEN
    CALL BUBBLE(PRES(1),PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PBCALC,2)
    DO I = 1,NPAR
        WRITE(*,40) I
        IF (PAR(I) .NE. 0) THEN
            AX = PAR(I)
            DP = DMAX1(DEL,DEL*AX)
            PAR(I) = PAR(I) + DP
            CALL BUBBLE(PRES(1),PAR,IEQUA,NC,
                        ZI,TEMP,PBCALCA,2)
            VETSEN(I) = ((PBCALCA-PBCALC)/DP)*(AX/PBCALC)
            PAR(I) = AX
        ENDIF
    ENDDO
    WRITE(6,*)
    WRITE(6,*)
    WRITE(6,10)
    WRITE(6,*)
    WRITE(6,15)
    WRITE(6,*)
    DO J = 1,NC
        WRITE(6,20) J,(VETSEN(M),M = (J-1)*4+1,J*4)
    ENDDO
ENDIF

IF (ICALC .EQ. 3) THEN
    FLI(0) = 1.0
    DO I = 1,NP
        WRITE(*,50) I
        CALL FLASH(PRES(I),PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PM,VOLVAP,1)
        ZLI(I) = ZL
        ZVI(I) = ZV
        FVI(I) = FLI(I-1)*VAP
        FLI(I) = FLI(I-1)*(1-VAP)
    ENDDO
    CALL PROPVOL(NP,ZLI,ZVI,FVI,FLI,TEMP,PRES)
ENDIF

IF (ICALC .EQ. 4) THEN
    DO I = 1,NP
        WRITE(*,50) I
        CALL FLASH(PRES(I),PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PM,VOLVAP,1)
    ENDDO
ENDIF

IF (ICALC .EQ. 5) THEN
    CALL BUBBLE(PRES(1),PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PBCALC,1)

```

ENDIF

IF (ICALC .EQ. 6) THEN

DO I = 1, NP

WRITE(*,50) I

CALL FLASH(PRES(I), PAR, IEQUA, NC, ZI, TEMP, PM, VOLVAP, 2)

DO J = 1, NC

KA(J) = K(J)

ENDDO

DO L = 3, 5

WRITE(6,*)

WRITE(6,5) L

DO J = 1, NPAR

WRITE(*,40) J

AX = PAR(J)

DP = DMAX1(DEL, DEL*AX)

PAR(J) = PAR(J) + DP

CALL FLASH(PRES(I), PAR, IEQUA, NC,

ZI, TEMP, PM, VOLVAPA, 2)

VETSEN(J) = ((K(L)-KA(L))/DP)*(AX/KA(L))

PAR(J) = AX

ENDDO

WRITE(6,*)

WRITE(6,*)

WRITE(6,10)

WRITE(6,*)

WRITE(6,15)

WRITE(6,*)

DO J = 1, NC

WRITE(6,20) J, (VETSEN(M), M = (J-1)*4+1, J*4)

ENDDO

ENDDO

ENDDO

ENDIF

IF (ICALC .EQ. 7) THEN

CALL SOLUBI(PAR, NC, NP, PRES, TEMP)

ENDIF

5 FORMAT(20X, 'CONSTANTE DE EQUILIBRIO ', I2)

10 FORMAT(15X, 'MATRIZ DE SENSIBILIDADE')

15 FORMAT(25X, 'PC', 8X, 'TC', 10X, 'W', 9X, 'CIB')

20 FORMAT(5X, 'COMPONENTE ', I2, 2X, E9.3, 2X, E9.3, 2X, E9.3, 2X, E9.3)

40 FORMAT(10X, 'PARAMETRO = ', I2)

50 FORMAT(20X, 'PRESSAO = ', I2)

CLOSE(5)

CLOSE(6)

STOP

END

* ROTINA QUE CALCULA O FLASH ISOTERMICO *

SUBROUTINE FLASH(PRES,PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PM,VOLVAP,IMP)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
REAL*8 K(30)
DIMENSION CV(3),CL(3),RV(3),RL(3)
DIMENSION X(30),Y(30),A(30),B(30)
DIMENSION PC(30),TC(30),W(30),PM(30)
DIMENSION PAR(120),FUGAV(30),FUGAL(30)
DIMENSION PR(30),TR(30),RI(30),ZI(30),COEF(30)
DIMENSION CON1(30),CON2(30),AC(30),ALPHA(30)
PARAMETER(R=8.31439)
COMMON /FAT/ VAP,ZL,ZV
COMMON/CONS/ K

DATA VAP1/0.5/
DATA TOL/1.0D-12/
DATA TOLVAP/1.0D-5/

ITER = 0
I = 1
DO J = 1,NC
PC(J) = PAR(I)
I = I+1
TC(J) = PAR(I)
I = I+1
W(J) = PAR(I)
I = I+1
COEF(J) = PAR(I)
I = I+1
ENDDO

C CALCULO DAS CONSTANTES A,B PARA CADA COMPONENTE

DO I = 1,NC
CON1(I) = R**2*TC(I)**2/PC(I)
CON2(I) = R*TC(I)/PC(I)
PR(I) = PRES/PC(I)
TR(I) = TEMP/TC(I)
ENDDO

IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
DO I = 1,NC
IF (W(I) .GT. 4.90D-01) THEN
ALP=(1+(0.379642+(1.48503-(0.164423-
> 0.0166666*W(I))*
> W(I))*W(I))*(1-TR(I)**0.5))**2
ELSE
ALP=(1+(0.37464+1.54226*W(I)-0.26992*W(I)**2)*
> (1-TR(I)**0.5))**2
ENDIF
A(I)=0.457235*CON1(I)*ALP
B(I)=0.077796*CON2(I)
ENDDO
ENDIF

IF (IEQUA .EQ. 2) THEN

```

DO I = 1,NC
  BETA1=0.25989-0.0217*W(I)+0.00375*W(I)*W(I)
  FBETA=(6.*W(I)+1.)*BETA1**3+3.
    *BETA1*BETA1+3.*BETA1-1.
  DFBETA=3.*(6.*W(I)+1.)*BETA1*BETA1+6.*BETA1+3.
  BETA=BETA1-FBETA/DFBETA
  IF (DABS((BETA1-BETA)/BETA) .GT. 0.0001) THEN
    BETA1=BETA
    GO TO 27
  ELSE
    ZETA=1./(3.*(1.+BETA*W(I)))
  ENDIF
  CA=(1.-ZETA*(1.-BETA))**3
  AC(I)=CA*CON1(I)
  CB=BETA*ZETA
  B(I)=CB*CON2(I)
  IF (W(I) .GT. 0.3671) THEN
    XKO=0.5361+.9593*W(I)
  ELSE
    XKO=0.465+1.347*W(I)-0.528*W(I)*W(I)
  ENDIF
  XK1=XKO+((5.*TR(I)-3.*XKO-1.))**2)/70.
  XK2=XKO+0.71*(TR(I)-0.779)**2
  IF (W(I) .LE. 0.4) THEN
    XKK=XK1
  ELSE
    IF (W(I) .GT. 0.4 .and. W(I) .LT. 0.55 ) THEN
      XKK=((W(I)-0.4)/0.15)*
        XK2+((0.55-W(I))/0.15)*XK1
    ELSE
      XKK=XK2
    ENDIF
  ENDIF
  IF (TR(I) .LE. 1.) THEN
    ALPHA(I)= (1.+XKK*(1.-DSQRT(TR(I))))**2
  ELSE
    ALPHA(I)= 1.-(.4774+1.328*W(I))*DLOG(TR(I))
  ENDIF
  A(I)=AC(I)*ALPHA(I)
ENDDO
ENDIF

```

C ESTIMATIVA INICIAL DAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

```

DO I = 1,NC
  AUX = 5.37*(1+W(I))*(1-1./TR(I))
  K(I) = DEXP(AUX)/PR(I)
ENDDO

```

C CALCULO DA FRACAO DE VAPOR

```

ITER = 0
1000 FUNC = 0
  DERFUNC = 0
  DO I = 1,NC
    FUNC = FUNC + ZI(I)*(K(I)-1)/(1+VAP1*(K(I)-1))
  
```

```

      DERFUNC = DERFUNC + ZI(I)*(1-K(I))**2/
                      (1+VAP1*(K(I)-1))**2
ENDDO
VAP = VAP1 + FUNC/DERFUNC
DIFREL = DABS(VAP-VAP1)/VAP
IF (DIFREL .GT. TOLVAP) THEN
  VAP1 = VAP
GOTO 1000
ELSE
CONTINUE
ENDIF

```

C CALCULO DA COMPOSICAO DAS FASES

```

DO I = 1,NC
  X(I) = ZI(I)/(1+VAP*(K(I)-1))
  Y(I) = K(I)*X(I)
ENDDO

```

C CALCULO DO FATOR ACENTRICO DA MISTURA

```

IF (IEQUA .EQ. 2) THEN
  SUM = 0.
  SUM1 = 0.
  DO I = 1,NC
    SUM = SUM+Y(I)*W(I)*B(I)**.7
    SUM1 = SUM1+Y(I)*B(I)**.7
  ENDDO
  WMISTV = SUM/SUM1
  SUM = 0.
  SUM1 = 0.
  DO I = 1,NC
    SUM = SUM+X(I)*W(I)*B(I)**.7
    SUM1 = SUM1+X(I)*B(I)**.7
  ENDDO
  WMISTL = SUM/SUM1
ENDIF

```

C CALCULO DAS CONSTANTES DA EQUACAO DE ESTADO PARA A MISTURA

```

CALL ABMIST(PRES,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,
>AMISTL,BMISTL,ALIQ,BLIQ,NC,COEF,TEMP)

```

```

IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
  UVAP = 2.
  OMVAP = -1.
  ULIQ = 2.
  OMLIQ = -1.
ELSE
  UVAP = 1 + 3*WMISTV
  OMVAP = -3*WMISTV
  ULIQ = 1 + 3*WMISTL
  OMLIQ = -3*WMISTL
ENDIF

```

C CALCULO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DAS FASES

C

FASE VAPOR: ZV E A MAIOR DAS RAIZES

```

CV(1) = -(BVAP+1-UVAP*BVAP)
CV(2) = (OMVAP*BVAP**2-UVAP*BVAP**2-UVAP*BVAP+AVAP)
CV(3) = -(OMVAP*BVAP**3+OMVAP*BVAP**2+AVAP*BVAP)
CALL CUBICA(MTYPE,RV,CV)
IF (MTYPE .GT. -1) THEN
    ZV = RV(1)
ENDIF
IF (MTYPE .EQ. -1) THEN
    ZV = RV(1)
    IF (RV(3) .GT. ZV) THEN
        ZV = RV(3)
    ENDIF
    IF (RV(2) .GT. ZV) THEN
        ZV = RV(2)
    ENDIF
ENDIF
ENDIF

```

C

FASE LIQUIDA: ZL E A MENOR DAS RAIZES

```

CL(1) = -(BLIQ+1-ULIQ*BLIQ)
CL(2) = (OMLIQ*BLIQ**2-ULIQ*BLIQ**2-ULIQ*BLIQ+ALIQ)
CL(3) = -(OMLIQ*BLIQ**3+OMLIQ*BLIQ**2+ALIQ*BLIQ)
CALL CUBICA(MTYPE,RL,CL)
IF (MTYPE .GT. -1) THEN
    ZL = RL(1)
ENDIF
IF (MTYPE .EQ. -1) THEN
    ZL = RL(1)
    IF (RL(3) .LT. ZL) THEN
        ZL = RL(3)
    ENDIF
    IF (RL(2) .LT. ZL) THEN
        ZL = RL(2)
    ENDIF
ENDIF
ENDIF

```

C

CALCULO DA FUGACIDADE DE CADA COMPONENTE EM CADA FASE

```

CALL FUGACI(PRES,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,
            AMISTL,BMISTL,ALIQ,BLIQ,ZV,ZL,FUGAV,FUGAL,UVAP,
            OMVAP,ULIQ,OMLIQ,WMISTV,WMISTL,W,IEQUA,NC,COEF)

```

C

VERIFICACAO DA CONVERGENCIA

```

FCON = 0
DO I = 1,NC
    RI(I) = FUGAL(I)/FUGAV(I)
    FCON = FCON + (RI(I)-1)**2
ENDDO
VOLVAP = 1.0 / (1.0 + ZL*(1.0-VAP)/(ZV*VAP))
IF (FCON .LE. TOL) THEN
    CALL DENSI(NC,ZI,X,Y,PM,ZV,ZL,PRES,TEMP,DL,DV)

```

```

      IF (IMP .EQ. 1) THEN
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,*)
        IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
          WRITE(6,12)
        ELSE
          WRITE(6,13)
        ENDIF
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,15) PRES
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,20) ZV,ZL
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,30) VAP
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,35) VOLVAP
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,36) DV
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,37) DL
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,40)
        WRITE(6,*)
        DO I = 1,NC
          WRITE(6,50) I,X(I),Y(I)
        ENDDO
      ENDIF
      RETURN
    ELSE
      DO I = 1,NC
        K(I) = K(I)*RI(I)
      ENDDO
    ENDIF
    ITER = ITER + 1
    WRITE(*,60) ITER
    GOTO 1000

12    FORMAT(5X,'EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON')
13    FORMAT(5X,'EQUACAO DE ESTADO DE SCHMIDT-WENZEL')
15    FORMAT(5X,'PRESSAO DE CALCULO = ',E13.8,2X,'Pa')
20    FORMAT(5X,'Z-VAPOR = ',F8.4,5X,'Z-LIQUIDO = ',F8.4)
30    FORMAT(5X,'FRACAO MOLAR DO VAPOR = ',F8.4)
35    FORMAT(5X,'FRACAO VOLUMETRICA DE VAPOR = ',F8.4)
36    FORMAT(5X,'DENSIDADE DO VAPOR = ',F7.4)
37    FORMAT(5X,'DENSIDADE DO LIQUIDO = ',F7.4)
38    FORMAT(5X,'FATOR VOLUME DE FORMACAO DO GAS = ',E10.4)
40    FORMAT(15X,'COMPOSICAO DO LIQUIDO E DO VAPOR')
50    FORMAT(5X,'COMPONENTE ',I2,2X,F10.8,5X,F10.8)
60    FORMAT(5X,'ITERACAO ',I3)

    RETURN
  END

```

```

*****
*      ROTINA QUE CALCULA A PRESSAO DE BOLHA      *
*****
SUBROUTINE BUBBLE(PB1,PAR,IEQUA,NC,ZI,TEMP,PB,IMP)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
REAL*8 K(30)
DIMENSION CV(3),CL(3),RV(3),RL(3)
DIMENSION X(30),Y(30),A(30),B(30),PC(30),TC(30),W(30)
DIMENSION PAR(120),FUGAV(30),FUGAL(30)
DIMENSION PR(30),TR(30),RI(30),ZI(30),COEF(30)
DIMENSION CON1(30),CON2(30),AC(30),ALPHA(30)
PARAMETER(R=8.31439)

DATA TOLPRE/1.0D-8/
DATA TOL/1.0D-12/

I = 1
DO J = 1,NC
    PC(J) = PAR(I)
    I = I+1
    TC(J) = PAR(I)
    I = I+1
    W(J) = PAR(I)
    I = I+1
    COEF(J) = PAR(I)
    I = I+1
ENDDO

C   FRACOES DE LIQUIDO IGUAIS AS FRACOES TOTAIS

DO I = 1,NC
    X(I) = ZI(I)
ENDDO

C   ESTIMATIVA INICIAL DAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

SOMA = 0
DO I = 1,NC
    TR(I) = TEMP/TC(I)
    PR(I) = PB1/PC(I)
    AUX = 5.37*(1+W(I))*(1-1./TR(I))
    K(I) = DEXP(AUX)/PR(I)
    Y(I) = K(I)*X(I)
    SOMA = SOMA + Y(I)
ENDDO

ITER = 0
C   INICIO DO PROCESSO ITERATIVO

1000 ITER = ITER + 1
    WRITE(*,*) 'ITERACAO ',ITER

C   CALCULO DAS CONSTANTES A,B PARA CADA COMPONENTE

DO I = 1,NC

```

```

      CON1(I) = R**2*TC(I)**2/PC(I)
      CON2(I) = R*TC(I)/PC(I)
ENDDO

IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
  DO I = 1,NC
    IF (W(I) .GT. 4.90D-01) THEN
      ALP=(1+(0.379642+(1.48503-(0.164423-
        0.0166666*W(I))*W(I))*W(I))*(1-TR(I)**0.5))**2
    ELSE
      ALP=(1+(0.37464+1.54226*W(I)-0.26992*W(I)**2)*
        (1-TR(I)**0.5))**2
    ENDIF
    A(I)=0.457235*CON1(I)*ALP
    B(I)=0.077796*CON2(I)
  ENDDO
ENDIF

IF (IEQUA .EQ. 2) THEN
  DO I = 1,NC
    BETA1=0.25989-0.0217*W(I)+0.00375*W(I)*W(I)
    FBETA=(6.*W(I)+1.)*BETA1**3+3.*
      BETA1*BETA1+3.*BETA1-1.
    DFBETA=3.*(6.*W(I)+1.)*BETA1*BETA1+6.*BETA1+3.
    BETA=BETA1-FBETA/DFBETA
    IF (DABS((BETA1-BETA)/BETA) .GT. 0.0001) THEN
      BETA1=BETA
      GO TO 27
    ELSE
      ZETA=1./(3.*(1.+BETA*W(I)))
    ENDIF
    CA=(1.-ZETA*(1.-BETA))**3
    AC(I)=CA*CON1(I)
    CB=BETA*ZETA
    B(I)=CB*CON2(I)
    IF (W(I) .GT. 0.3671) THEN
      XKO=0.5361+.9593*W(I)
    ELSE
      XKO=0.465+1.347*W(I)-0.528*W(I)*W(I)
    ENDIF
    XK1=XKO+((5.*TR(I)-3.*XKO-1.))**2)/70.
    XK2=XKO+0.71*(TR(I)-0.779)**2
    IF (W(I) .LE. 0.4) THEN
      XKK=XK1
    ELSE
      IF (W(I) .GT. 0.4 .and. W(I) .LT. 0.55 ) THEN
        XKK=((W(I)-0.4)/0.15)*
          XK2+((0.55-W(I))/0.15)*XK1
      ELSE
        XKK=XK2
      ENDIF
    ENDIF
    IF (TR(I) .LE. 1.) THEN
      ALPHA(I)= (1.+XKK*(1.-DSQRT(TR(I))))**2
    ELSE
      ALPHA(I)= 1.-(.4774+1.328*W(I))*DLOG(TR(I))
    ENDIF
  ENDDO
ENDIF

```

```

        ENDIF
        A(I)=AC(I)*ALPHA(I)
    ENDDO
ENDIF

```

C CALCULO DAS CONSTANTES DA EQUACAO DE ESTADO PARA A MISTURA

```

    CALL ABMIST(PB1,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,
>AMISTL,BMISTL,ALIQ,BLIQ,NC,COEF,TEMP)

```

C CALCULO DO FATOR ACENTRICO DA MISTURA

```

IF (IEQUA .EQ. 2) THEN
    SUM = 0.
    SUM1 = 0.
    DO I = 1,NC
        SUM = SUM+Y(I)*W(I)*B(I)**.7
        SUM1= SUM1+Y(I)*B(I)**.7
    ENDDO
    WMISTV = SUM/SUM1
    SUM = 0.
    SUM1 = 0.
    DO I = 1,NC
        SUM = SUM+X(I)*W(I)*B(I)**.7
        SUM1 = SUM1+X(I)*B(I)**.7
    ENDDO
    WMISTL = SUM/SUM1
ENDIF

```

C CALCULO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE DAS FASES

C FASE VAPOR: ZV E A MAIOR DAS RAIZES

```

IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
    UVAP = 2.
    OMVAP = -1.
    ULIQ = 2.
    OMLIQ = -1.
ELSE
    UVAP = 1 + 3*WMISTV
    OMVAP = -3*WMISTV
    ULIQ = 1 + 3*WMISTL
    OMLIQ = -3*WMISTL
ENDIF

CV(1) = -(BVAP+1-UVAP*BVAP)
CV(2) = (OMVAP*BVAP**2-UVAP*BVAP**2-UVAP*BVAP+AVAP)
CV(3) = -(OMVAP*BVAP**3+OMVAP*BVAP**2+AVAP*BVAP)
CALL CUBICA(MTYPE,RV,CV)
IF (MTYPE .GT. -1) THEN
    ZV = RV(1)
ENDIF
IF (MTYPE .EQ. -1) THEN
    ZV = RV(1)
    IF (RV(3) .GT. ZV) THEN
        ZV = RV(3)
    ENDIF

```

```

ENDIF
IF (RV(2) .GT. ZV) THEN
  ZV = RV(2)
ENDIF
ENDIF

```

C FASE LIQUIDA: ZL E A MENOR DAS RAIZES

```

CL(1) = -(BLIQ+1-ULIQ*BLIQ)
CL(2) = (OMLIQ*BLIQ**2-ULIQ*BLIQ**2-ULIQ*BLIQ+ALIQ)
CL(3) = -(OMLIQ*BLIQ**3+OMLIQ*BLIQ**2+ALIQ*BLIQ)
CALL CUBICA(MTYPE,RL,CL)
IF (MTYPE .GT. -1) THEN
  ZL = RL(1)
ENDIF
IF (MTYPE .EQ. -1) THEN
  ZL = RL(1)
  IF (RL(3) .LT. ZL) THEN
    ZL = RL(3)
  ENDIF
  IF (RL(2) .LT. ZL) THEN
    ZL = RL(2)
  ENDIF
ENDIF
ENDIF

```

C CALCULO DA FUGACIDADE DE CADA COMPONENTE EM CADA FASE

```

CALL FUGACI(PB1,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,AMISTL,
             BMISTL,ALIQ,BLIQ,ZV,ZL,FUGAV,FUGAL,VAP,OMVAP,
             ULIQ,OMLIQ,WMISTV,WMISTL,W,IEQUA,NC,COEF)

```

C CALCULO DAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO ATUALIZADAS

```

FCON = 0
DO I = 1,NC
  RI(I) = FUGAL(I)/FUGAV(I)
  FCON = FCON + (RI(I)-1)**2
  K(I) = K(I)*RI(I)
ENDDO

```

C CALCULO DA NOVA COMPOSICAO DA FRACAO DE VAPOR

```

SOMA = 0
DO I = 1,NC
  Y(I) = K(I)*X(I)
  SOMA = SOMA + Y(I)
ENDDO

```

C CALCULO DA NOVA PRESSAO DE BOLHA

```

PB = PB1*SOMA

```

C TESTE DE CONVERGENCIA DA PRESSAO DE BOLHA

```

IF (DABS((PB-PB1)/PB) .GT. TOLPRE) THEN
  PB1 = PB

```

```

        GOTO 1000
    ENDIF

C    TESTE DE CONVERGENCIA DA FUGACIDADE

    IF (FCON .GT. TOL) THEN
        PBI = PB
        GOTO 1000
    ENDIF

C    IMPRESSAO DOS RESULTADOS

    IF (IMP .EQ. 1) THEN
        IF (IEQUA .EQ. 1) THEN
            WRITE(6,15)
        ELSE
            WRITE(6,20)
        ENDIF
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,*)
        WRITE(6,10) PB
    ENDIF

10    FORMAT(5X,'PRESSAO DE BOLHA = ',E15.8,1X,'Pa')
15    FORMAT(15X,'EQUACAO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON')
20    FORMAT(15X,'EQUACAO DE ESTADO DE SCHMIDT-WENZEL')

    RETURN
    END

```

```

*****
*      ROTINA QUE CALCULA AS CONSTANTES DA MISTURA      *
*****

```

```

    SUBROUTINE ABMIST(P,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,
>AMISTL,BMISTL,ALIQ,BLIQ,NC,COEF,TEMP)

```

```

    IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
    DIMENSION X(NC),Y(NC),A(NC),B(NC),COEF(30)
    PARAMETER(R=8.31439)

```

```

C    CALCULO DAS CONSTANTES DE MISTURA PARA O VAPOR

```

```

    AMISTV = 0
    BMISTV = 0
    DO I = 1,NC
        DO J = 1,NC
            IF (I .EQ. 3) THEN
                AIJ = (1-COEF(J))*DSQRT(A(I)*A(J))
            ELSE
                IF (J .EQ. 3) THEN
                    AIJ = (1-COEF(I))*DSQRT(A(I)*A(J))
                ELSE
                    AIJ = DSQRT(A(I)*A(J))
                ENDIF
            ENDIF
        ENDIF
    ENDIF

```

```

      AMISTV = AMISTV + Y(I)*Y(J)*AIJ
    ENDDO
    BMISTV = BMISTV + Y(I)*B(I)
  ENDDO
  AVAP = AMISTV*P/(R*TEMP)**2
  BVAP = BMISTV*P/(R*TEMP)

```

C CALCULO DAS CONSTANTES DE MISTURA PARA O LIQUIDO

```

  AMISTL = 0
  BMISTL = 0
  DO I = 1,NC
    DO J = 1,NC
      IF (I.EQ. 3) THEN
        AIJ = (1-COEF(J))*DSQRT(A(I)*A(J))
      ELSE
        IF (J.EQ. 3) THEN
          AIJ = (1-COEF(I))*DSQRT(A(I)*A(J))
        ELSE
          AIJ = DSQRT(A(I)*A(J))
        ENDIF
      ENDIF
      AMISTL = AMISTL + X(I)*X(J)*AIJ
    ENDDO
    BMISTL = BMISTL + X(I)*B(I)
  ENDDO
  ALIQ = AMISTL*P/(R*TEMP)**2
  BLIQ = BMISTL*P/(R*TEMP)

  RETURN
  END

```

```

*****
*          ROTINA QUE CALCULA AS FUGACIDADES          *
*****
SUBROUTINE FUGACI(P,X,Y,A,B,AMISTV,BMISTV,AVAP,BVAP,AMISTL,
                 BMISTL,>ALIQ,BLIQ,ZV,ZL,FUGAV,FUGAL,UVAP,
                 OMVAP,ULIQ,OMLIQ,WMISTV,WMISTL,W,
                 IEQUA,NC,COEF)

```

```

  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  DIMENSION X(NC),Y(NC),A(NC),B(NC),FUGAV(NC),FUGAL(NC)
  DIMENSION W(30),COEF(30)

```

C CALCULO DA FUGACIDADE DE CADA COMPONENTE NO VAPOR

```

  S = DSQRT(2)
  DO I = 1,NC
    AUX = 0
    DO J = 1,NC
      IF (I.EQ. 3) THEN
        AIJ = (1-COEF(J))*DSQRT(A(I)*A(J))
      ELSE
        IF (J.EQ. 3) THEN
          AIJ = (1-COEF(I))*DSQRT(A(I)*A(J))
        ELSE
          AIJ = DSQRT(A(I)*A(J))
        ENDIF
      ENDIF
      AUX = AUX + X(I)*X(J)*AIJ
    ENDDO
    FUGACI = EXP(-AUX/S)
  ENDDO

```

```

        ELSE
          AIJ = DSQRT(A(I)*A(J))
        ENDIF
      ENDIF
      AUX = AUX + Y(J)*AIJ
    ENDDO
    F1 = -DLOG(DABS(ZV-BVAP))+B(I)*(ZV-1.)/BMISTV
    UW = DSQRT(UVAP*UVAP-4*OMVAP)
    F2=AVAP/(UW*BVAP)*DLOG((DABS(2.*ZV+UVAP*BVAP+BVAP*UW)/
>      (2.*ZV+UVAP*BVAP-BVAP*UW)))
    F3 = -2.*AUX/AMISTV+B(I)/BMISTV
    IF (IEQUA.EQ. 1) THEN
      F4 = 0
      F5 = 0
    ELSE
      SUMB = 0
      DO J = 1,NC
        SUMB = SUMB + Y(J)*B(J)**0.7
      ENDDO
      BOM = B(I)**0.7*(W(I)-WMISTV)/SUMB
      F4 = 3.*BOM*(UVAP+2.)/(UW*UW)
      F5A=3.*BOM*(UVAP*ZV+2.*ZV+2.*OMVAP*
        BVAP+UVAP*BVAP)/(UW*UW)
      F5B = ((1.-ZV+BVAP)/(ZV-BVAP))
      F5 = F5B*F5A
    ENDIF
    PHIV = DEXP(F1+F2*(F3+F4)-F5)
    FUGAV(I) = PHIV*Y(I)*P
  ENDDO

```

C CALCULO DA FUGACIDADE DE CADA COMPONENTE NO LIQUIDO

```

DO I = 1,NC
  AUX = 0
  DO J = 1,NC
    IF (I.EQ. 3) THEN
      AIJ = (1-COEF(J))*DSQRT(A(I)*A(J))
    ELSE
      IF (J.EQ. 3) THEN
        AIJ = (1-COEF(I))*DSQRT(A(I)*A(J))
      ELSE
        AIJ = DSQRT(A(I)*A(J))
      ENDIF
    ENDIF
    AUX = AUX + X(J)*AIJ
  ENDDO
  F1 = -DLOG(DABS(ZL-BLIQ))+B(I)*(ZL-1.)/BMISTL
  UW = DSQRT(ULIQ*ULIQ-4*OMLIQ)
  F2=ALIQ/(UW*BLIQ)*DLOG((DABS(2.*ZL+ULIQ*BLIQ+BLIQ*UW)/
>      (2.*ZL+ULIQ*BLIQ-BLIQ*UW)))
  F3 = -2.*AUX/AMISTL+B(I)/BMISTL
  IF (IEQUA.EQ. 1) THEN
    F4 = 0
    F5 = 0
  ELSE
    SUMB = 0

```

```

      DO J = 1,NC
        SUMB = SUMB + X(J)*B(J)**0.7
      ENDDO
      BOM = B(I)**0.7*(W(I)-WMISTL)/SUMB
      F4 = 3.*BOM*(ULIQ+2.)/(UW*UW)
      F5A=3.*BOM*(ULIQ*ZL+2.*ZL+2.*OMLIQ*
        BLIQ+ULIQ*BLIQ)/(UW*UW)
      F5B = ((1.-ZL+BLIQ)/(ZL-BLIQ))
      F5 = F5B*F5A
    ENDIF
    PHIL = DEXP(F1+F2*(F3+F4)-F5)
    FUGAL(I) = PHIL*X(I)*P
  ENDDO

  RETURN
  END

```

```

*****
*      ROTINA QUE CALCULA AS DENSIDADES DAS FASES      *
*****
SUBROUTINE DENSI(NC,ZI,X,Y,PM,ZV,ZL,P,TEMP,DL,DV)

```

```

  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  REAL*8 MAR,MV
  DIMENSION ZI(30),X(30),Y(30),PM(30)
  PARAMETER(R=8.31439)
  COMMON /OPCAO/ ICALC

```

```

  IF (ICALC .EQ. 3) THEN
    DO I = 1,NC
      ZI(I) = X(I)
    ENDDO
  ENDIF

```

```

  SUML = 0
  SUMV = 0
  DO I = 1,NC
    SUML = SUML + X(I)*PM(I)
    SUMV = SUMV + Y(I)*PM(I)
  ENDDO

```

```

  DL = (SUML*P)/(ZL*R*TEMP*1.0D06)
  BG = (ZV*TEMP*101325.027)/(P*(15.6+273))
  MAR = (1.27609E-8*101325.027)/(1+0.00367*15.6)
  MV = (SUMV/(ZV*R*TEMP))*P*1.0D-6*BG
  DV = MV/MAR

```

```

  RETURN
  END

```

```

*****
*      ROTINA QUE CALCULA AS PROPRIEDADES VOLUMETRICAS      *
*****
SUBROUTINE PROPVOL(NP,ZLI,ZVI,FVI,FLI,TEMP,PRES)

```

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION ZLI(15),ZVI(15),FVI(15),FLI(15),VO(15),VG(15)
DIMENSION PRES(15),RS(0:15),BO(0:15),BG(15)
PARAMETER(R=8.31439)

```

```

BG(0) = 0
DO I = 1,NP
  BG(I) = (ZVI(I)*TEMP*101325.027)/(PRES(I)*(15.6+273))
  VO(I) = (FLI(I)*ZLI(I)*R*TEMP)/PRES(I)
  VG(I) = (FVI(I)*ZVI(I)*R*TEMP)/(PRES(I)*BG(I))
ENDDO

```

```

VOR = VO(NP)*(1+2.16D-4*(15.6-(TEMP-273)))

```

```

RS(NP) = 0.0
I = NP-1
DO J = 1,NP
  RS(I) = RS(I+1)+VG(I+1)/VOR
  I = I-1
ENDDO

```

```

DO I = 1,NP
  BO(I) = VO(I)/VOR
ENDDO

```

```

WRITE(6,*)
WRITE(6,*)
WRITE(6,5)
WRITE(6,*)
DO I = 0,NP
  WRITE(6,10) PRES(I),BO(I),RS(I),BG(I)
ENDDO

```

```

5  FORMAT(8X,'PRESSAO',10X,'Bo',10X,'Rs',10X,'Bg')
10 FORMAT(4X,E12.6,6X,F6.3,8X,F7.3,4X,E10.3)

```

```

RETURN
END

```

```

*****
*          CALCULO DO PARAMETRO DE SOLUBILIDADE          *
*****

```

```

SUBROUTINE SOLUBI(PAR,NC,NP,PRES,TEMP)

```

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION PC(30),TC(30),W(30),S(30),PAR(120)
DIMENSION COEF(30),PRES(30)
DIMENSION CL(3),RL(3)
PARAMETER(R=8.31439)

```

```

READ(*,*) (S(I), I=1,NC)

```

```

I = 1
DO J = 1,NC
  PC(J) = PAR(I)
  I = I+1

```

```

TC(J) = PAR(I)
I = I+1
W(J) = PAR(I)
I = I+1
COEF(J) = PAR(I)
I = I+1
ENDDO

DO J = 1,NP
DO I = 1,NC
  TR = TEMP/TC(I)
  IF (W(I) .GT. 0.49) THEN
    XM=0.379642+(1.48503-(0.164423-
      0.0166666*W(I))*W(I))*W(I)
  ELSE
    XM=0.37464+1.54226*W(I)-0.26992*W(I)**2
  ENDIF
  ALPHA = (1+XM*(1-TR**0.5))**2
  A = (0.457235*R**2*TC(I)**2/PC(I))*ALPHA
  B = 0.077796*R*TC(I)/PC(I)
  AZ = A*PRES(J)/(R*TEMP)**2
  BZ = B*PRES(J)/(R*TEMP)
  CL(1) = -(1-BZ)
  CL(2) = (AZ-3*BZ**2-2*BZ)
  CL(3) = -(AZ*BZ-BZ**2-BZ**3)
  CALL CUBICA(MTYPE,RL,CL)
  IF (MTYPE .GT. -1) THEN
    ZL = RL(1)
  ENDIF
  IF (MTYPE .EQ. -1) THEN
    ZL = RL(1)
    IF (RL(3) .LT. ZL) THEN
      ZL = RL(3)
    ENDIF
    IF (RL(2) .LT. ZL) THEN
      ZL = RL(2)
    ENDIF
  ENDIF
  VL = (ZL*R*TEMP)/PRES(J)
  VL = VL - S(I)*B
  AUX1 = (TR**0.5*XM)/(ALPHA**0.5)+1
  AUX2 = (VL+B*(1-SQRT(2)))/(VL+B*(1+SQRT(2)))
  AUX3 = A/(VL*2*SQRT(2)*B)

  SOL = SQRT(-AUX3*LOG(AUX2)*AUX1)

  VL = VL*1.0D06
  SOL = SOL/1.0D03

  WRITE(6,*)
  WRITE(6,*)
  WRITE(6,5) I
  WRITE(6,*)
  WRITE(6,10) VL
  WRITE(6,*)
  WRITE(6,20) SOL

```

ENDDO
ENDDO

5 FORMAT(10X,'COMPONENTE ',I2)
10 FORMAT(5X,'VOLUME MOLAR (CM3) = ',G12.6)
20 FORMAT(5X,'PARAM. DE SOLUBILIDADE ((J/CM3)**0.5) = ',G12.6)

CLOSE(5)

END

* ROTINA QUE CALCULA AS RAIZES DA EQ. CUBICA *

SUBROUTINE CUBICA(MTYPE,Z,B)

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION B(3),Z(3)

B10V3=B(1)/3.0
ALF=B(2)-B(1)*B10V3
BET=2.0*B10V3**3-B(2)*B10V3+B(3)
BETOV=BET/2.0
ALFOV=ALF/3.0
CUAOV=ALFOV**3
SQBOV=BETOV**2
DEL=SQBOV+CUAOV
IF (DEL) 40,20,30
20 MTYPE=0
 GAM= DSQRT(-ALFOV)
 IF (BET) 22,22,21
21 Z(1)=-2.0*GAM-B10V3
 Z(2)=GAM-B10V3
 Z(3)=Z(2)
 GO TO 50
22 Z(1)=2.0*GAM-B10V3
 Z(2)=-GAM-B10V3
 Z(3)=Z(2)
 GO TO 50
30 MTYPE=1
 EPS= DSQRT(DEL)
 TAU=-BETOV
 RCU=TAU+EPS
 SCU=TAU-EPS
 SIR=1.0
 SIS=1.0
 IF(RCU) 31,32,32
31 SIR=-1.0
32 IF(SCU) 33,34,34
33 SIS=-1.0
34 R=SIR*(SIR*RCU)**0.33333333
 S=SIS*(SIS*SCU)**0.33333333
 Z(1)=R+S-B10V3
 Z(2)=-(R+S)/2.0-B10V3
 Z(3)=0.86602540*(R-S)

```

      GO TO 50
40  MTYPE=-1
      QUOT=SQBOV/CUAOV
      ROOT= DSQRT(-QUOT)
      IF(BET) 42,41,41
41  PEI=(1.5707963+ DATAN(ROOT/ DSQRT(1.0-ROOT**2)))/3.0
      GO TO 43
42  PEI= ATAN( DSQRT(1.0-ROOT**2)/ROOT)/3.0
43  FACT=2.0* DSQRT(-ALFOV)
      Z(1)=FACT* DCOS(PEI)-B10V3
      PEI=PEI+2.0943951
      Z(2)=FACT* DCOS(PEI)-B10V3
      PEI=PEI+2.0943951
      Z(3)=FACT* DCOS(PEI)-B10V3
50  CONTINUE

      RETURN
      END

```