



SIMULADOR TERMODINÂMICO PARA FLUIDOS DE PETRÓLEO COM ASSOCIAÇÃO MOLECULAR

Danielle Marques Raposo Cotia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Rogério Oliveira Espósito

Rio de Janeiro
Abril de 2018

SIMULADOR TERMODINÂMICO PARA FLUIDOS DE PETRÓLEO COM
ASSOCIAÇÃO MOLECULAR

Danielle Marques Raposo Cotia

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Eng. Rogério Oliveira Espósito, D.Sc.

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

Eng. Letícia Cotia dos Santos, D.Sc.

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2018

Cotia, Danielle Marques Raposo

Simulador termodinâmico para fluidos de petróleo com associação molecular/Danielle Marques Raposo Cotia. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXIV, 118 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

Rogério Oliveira Espósito

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 113 – 118.

1. CPA. 2. Asfaltenos. 3. Modelagem termodinâmica de fluidos. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Ao meu esposo, Frederico.

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado a força e a competência necessárias para a realização desse trabalho e por guiar meus passos em todos os dias da minha vida.

Ao meu esposo, Frederico, pelo apoio e incentivo constantes desde o início da nossa vida juntos. E por, muitas vezes, acreditar no meu sucesso mais que mim mesma.

Aos meus pais, por sempre me ensinarem a importância do conhecimento e por terem investido em mim seus recursos e suas orações.

Aos meus sogros, pelo carinho com que sempre me trataram.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, pelas sugestões e pelo apoio durante esse período.

Aos orientadores desta dissertação, professor Frederico Wanderley Tavares e Dr. Eng. Rogério Oliveira Espósito, por todo o seu esforço e a sua dedicação para que o melhor sempre fosse alcançado. Por sua disponibilidade e pela forma bem humorada com que sempre se comportaram para acalmar meus ânimos.

Ao laboratório ATOMS, especialmente ao PhD. José Antonio Scilipoti, que começou o desenvolvimento deste simulador e me deu todo o apoio necessário para continuar seu trabalho, e ao colega Rafael Pereira do Carmo, pela amizade e pela grande ajuda com o algoritmo de cálculo de pressão de *onset* superior.

Ao professor Martín C. Duarte, da Universidade de Córdoba, Argentina, que colaborou para o desenvolvimento do algoritmo para cálculo da pressão de bolha heterogênea.

A minha Gerência de Reservatórios da Petrobras, por valorizar a integração com a Academia e pela liberação parcial para realização deste trabalho.

Ao Reservoir Engineering Research Institute (RERI, EUA), dirigido pelo Prof. Abbas Firoozabadi, pela disponibilização de códigos de ELLV, cujos originais foram adaptados para o desenvolvimento da ferramenta apresentada neste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SIMULADOR TERMODINÂMICO PARA FLUIDOS DE PETRÓLEO COM ASSOCIAÇÃO MOLECULAR

Danielle Marques Raposo Cotia

Abril/2018

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Rogério Oliveira Espósito

Programa: Engenharia Química

Este trabalho desenvolve uma ferramenta capaz de simular as propriedades *PVT* e o envelope de limiar de precipitação de asfaltenos de fluidos de reservatórios, estimando parâmetros das equações de estado *CPA* e Peng-Robinson com base em dados experimentais de amostras monofásicas de fundo.

A ferramenta desenvolvida permite uma descrição mais acurada do complexo equilíbrio líquido-líquido-vapor (*ELLV*) a altas pressões e permite seu uso para a estimação de parâmetros, com a combinação das fases líquidas para o cálculo das propriedades *PVT* e com a entrada das pressões de *onset*. Alguns softwares comerciais, embora contenham algoritmos de cálculo de *flash* trifásico, somente realizam o cálculo de propriedades *PVT* em *ELV* e não são capazes de utilizar a pressão de *onset* de asfaltenos para a estimação de parâmetros.

A ferramenta foi validada contra um software comercial para os cálculos *PVT* em *ELV* e foi utilizada para a modelagem termodinâmica de duas amostras de fluidos reais com elevado teor de CO_2 e sujeitas à precipitação de asfaltenos. Foram comparados os desempenhos dos conjuntos de parâmetros otimizados para as duas equações de estado na reprodução das curvas de propriedades *PVT* e de *onset* de precipitação de asfaltenos.

A equação de PR ajustada aos dados experimentais reproduziu razoavelmente bem a curva de *onset* superior para uma das amostras. Observou-se que, em geral, que a inclusão do termo de associação influencia os valores dos parâmetros da parte cúbica (principalmente a matriz de coeficientes de interação binária), fornecendo valores mais realistas do que aqueles necessários para reproduzir os dados experimentais utilizando apenas os termos de atração e repulsão de Peng-Robinson.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THERMODYNAMIC SIMULATOR FOR PETROLEUM FLUIDS SUBJECT TO MOLECULAR ASSOCIATION

Danielle Marques Raposo Cotia

April/2018

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

Rogério Oliveira Espósito

Department: Chemical Engineering

In this work, we develop a software that can be used for simulating both *PVT* properties and asphaltene onset pressure envelope of a reservoir fluid and estimating parameters for fitting both Peng-Robinson and Cubic Plus Association (*CPA*) equations of state to experimental data from downhole samples.

The aforementioned software can describe accurately the complex liquid-liquid-vapor equilibrium (VLLE) at high pressures and can be used for parameter estimation, with *PVT* properties calculated by combining the two liquid phases and asphaltene onset pressures used as input as well. Some commercial softwares can perform three-phase flash calculations but can only calculate *PVT* properties for VLE and are not able to use asphaltene onset pressure for parameter estimation.

PVT calculations (VLE) were validated against a commercial software and two real reservoir fluid samples of high CO_2 content susceptible to asphaltene precipitation were used to test the software. The performance of both equation of state on reproducing the *PVT* properties as well as asphaltene onset curves was compared after the optimization of the set of parameters for each EoS.

PR EoS, when adjusted to the experimental data available, was capable of reasonably reproducing the upper onset curve for one of the samples. We noticed, however, that the consideration of the association term influences the values of some parameters in the cubic part (specially the binary interaction coefficients matrix), bringing their values to a more reasonable range compared to those needed for reproducing experimental data by taking into account solely the attraction and repulsion term of Peng-Robinson's equation of state.

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Abreviaturas	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Motivação	2
1.3 Objetivos	2
1.3.1 Objetivos Gerais	2
1.3.2 Objetivos Específicos	3
1.4 Estrutura da dissertação	3
2 Caracterização do petróleo	4
2.1 Ensaio de Liberação <i>Flash</i>	5
2.2 Análise Composicional	5
2.3 Análise SARA	6
2.4 Ensaio de Expansão a composição constante (CCE)	6
2.4.1 Fator volume de formação do óleo (B_o)	7
2.4.2 Razão de Solubilidade (R_S)	7
2.5 Ensaio de Liberação diferencial	8
2.6 Teste de Inchamento	8
2.7 Envelope de Asfaltenos	9
3 Modelagem das propriedades dos fluidos de reservatório através de Equações de Estado	13
3.1 Introdução sobre simulação de reservatórios	13
3.2 Equações de estado cúbicas	14

3.2.1	Equação de van der Waals	14
3.2.2	Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)	15
3.2.3	Equação de estado de Peng-Robinson	16
3.2.4	Regras de mistura	17
3.2.5	Correção de volume de Peneloux	18
3.3	Equação de estado SAFT e termo de associação	19
3.4	Equação de estado CPA	20
3.4.1	Versão da <i>CPA</i> apresentada por LI e FIROOZABADI (1)	22
3.5	<i>Softwares</i> para ajuste de EoS atualmente disponíveis	23
4	Simulador de Propriedades PVT e envelope de precipitação de as-	
	faltenos	25
4.1	Rotina de Flash com CPA e teste de estabilidade	27
4.1.1	Resumo da implementação de LI e FIROOZABADI (2)	28
4.2	Algoritmo para cálculo do Envelope de Precipitação de asfaltenos	31
4.2.1	Cálculo da Pressão de Onset Superior	33
4.2.2	Cálculo da Pressão de Saturação Heterogênea	36
4.2.3	Cálculo da Pressão de <i>Onset</i> Inferior	39
4.3	Cálculos PVT	39
4.3.1	Implementações e considerações	39
4.3.2	Análise <i>PVT</i>	43
4.3.3	Teste de Inchamento	44
4.4	Tratamento da fração C_{20+}	46
4.4.1	Obtenção da fração molar de asfaltenos via análise SARA	46
4.4.2	Determinação das massas moleculares e frações que compõem o C_{20+}	47
4.4.3	Possibilidades de ajuste desses parâmetros no programa	49
4.5	Estimação de Parâmetros	51
4.5.1	Função objetivo	52
4.5.2	Método do Enxame de Partículas (PSO)	53
4.5.3	Método de Gauss-Newton	54
4.5.4	Variáveis disponíveis para o ajuste de parâmetros	56
4.5.5	Escolha dos dados experimentais para a regressão	60
5	Resultados e Discussões	61
5.1	Validação dos cálculos PVT realizados	61
5.2	Metodologia para o ajuste dos dados às equações de Estado	64
5.3	Ajustes para o Poço 1	67
5.3.1	Ajuste da Parte Cúbica: Equação de Estado de Peng-Robinson	68
5.3.2	Ajuste da Parte Associativa: Equação de Estado de CPA	78

5.4	Ajustes para o Poço 2	89
5.4.1	Ajuste da Parte Cúbica: Equação de Estado de Peng-Robinson	90
5.4.2	Ajuste da Parte Associativa: Equação de Estado de CPA . . .	100
5.5	Propriedades PVT da liberação diferencial para a mistura líquida e para as duas fases líquidas	104
6	Conclusões	110
	Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático do envelope de precipitação de asfaltenos de um fluido.	10
4.1	Interface do programa: planilha inicial. Em que se tem acesso a entrada de dados de fluido e dados experimentais e onde se permite executar o programa uma vez que as informações necessárias tenham sido preenchidas.	27
4.2	Interface do programa: planilha de entrada de dados para a equação de estado. No exemplo, um fluido com 7 pseudocomponentes.	28
4.3	Algoritmo de flash trifásico com a <i>CPA</i> utilizado no programa (2).	29
4.4	Interface do programa: planilha para inserir dados experimentais de envelope de asfaltenos. No exemplo, serão inseridas as pressões do envelope para 4 diferentes temperaturas.	33
4.5	Algoritmo de cálculo de pressão de onset superior (ELL com a fase rica em asfaleno incipiente).	34
4.6	Algoritmo de cálculo de pressão de bolha pelo método Phi (adaptado de CARMO (3)).	36
4.7	Algoritmo de cálculo de pressão de bolha trifásica.	38
4.8	Interface do programa: planilha para entrada de dados da análise <i>PVT</i> . Nesse exemplo, com 5 estágios de pressão na expansão à composição constante acima da P^{Sat} , 1 na P^{Sat} e 11 estágios de pressão na liberação diferencial abaixo da P^{Sat}	43
4.9	Interface do programa: planilha para entrada de dados de testes de inchamento. Nesse exemplo, com 10 estágios de pressão. A composição do gás injetado é informada ao lado da composição do fluido de reservatório, assim como sua fração molar injetada.	45
4.10	Interface do programa: planilha onde o usuário escolhe os parâmetros que serão estimados na regressão.	56
4.11	Interface do programa: escolha de parâmetro para estimação individual.	57
4.12	Interface do programa: escolha de parâmetro para estimação em grupo.	58

4.13	Interface do programa: escolha dos dados experimentais a serem utilizados na regressão. No exemplo foram escolhidos para a regressão 1 PVT e 1 envelope de asfaltenos.	60
5.1	Gráficos de propriedades <i>PVT</i> calculados no nosso <i>software</i> em comparação com os valores calculados por um <i>software</i> comercial para o mesmo conjunto de parâmetros da <i>EoS PR</i>	63
5.2	Ajuste <i>P1.1a</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	71
5.3	Ajuste <i>P1.1a</i> – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.	71
5.4	Ajuste <i>P1.2</i> – Parâmetros utilizados na regressão.	72
5.5	Ajuste <i>P1.2a</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	74
5.6	Ajuste <i>P1.2a</i> – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.	74
5.7	Ajuste <i>P1.3a</i> – Parâmetros utilizados na regressão.	76
5.8	Ajuste <i>P1.3a</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	77
5.9	Ajuste <i>P1.3a</i> – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.	77
5.10	Ajuste <i>P1.1b</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	81
5.11	Ajuste <i>P1.1b</i> – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada.	82

5.12	Ajuste <i>P1.2b</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	84
5.13	Ajuste <i>P1.2b</i> – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada.	84
5.14	Ajuste <i>P1.3b</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	86
5.15	Ajuste <i>P1.3b</i> – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada.	86
5.16	Fração molar de asfaleno não-ligada pelo “sítio A” para o ensaio de liberação diferencial em cada um dos ajustes do fluido do poço P1, usando a CPA.	88
5.17	Ajuste <i>P2.1a</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	91
5.18	Ajuste <i>P2.1a</i> – Teste de Inchamento com 0% de adição de gás com 75% <i>CO</i> ₂ /25% <i>CH</i> ₄ . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	92
5.19	Ajuste <i>P2.1a</i> – Teste de Inchamento com 15,21% de adição de gás com 75% <i>CO</i> ₂ /25% <i>CH</i> ₄ . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	92
5.20	Ajuste <i>P2.1a</i> – Teste de Inchamento com 30,32% de adição de gás com 75% <i>CO</i> ₂ /25% <i>CH</i> ₄ . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	93
5.21	Ajuste <i>P2.1a</i> – Teste de Inchamento com 40,36% de adição de gás com 75% <i>CO</i> ₂ /25% <i>CH</i> ₄ . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	93
5.22	Ajuste <i>P2.2a</i> – propriedades <i>PVT</i> . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada.	96
5.23	Ajuste <i>P2.2a</i> – Envelope de precipitação de asfaltenos. Os pontos representam os valores experimentais da pressão de <i>onset</i> superior e da <i>PBH</i> calculada na <i>PVT</i> , e as linhas contínuas, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada para <i>POS</i> e <i>PBH</i>	96

5.24	Ajuste <i>P2.2a</i> – Teste de Inchamento com 0% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4	97
5.25	Ajuste <i>P2.2a</i> – Teste de Inchamento com 15,21% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4	97
5.26	Ajuste <i>P2.2a</i> – Teste de Inchamento com 30,32% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4	98
5.27	Ajuste <i>P2.2a</i> – Teste de Inchamento com 40,36% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4	98
5.28	Formato do envelope de precipitação de asfaltenos na tentativa de incluir esses dados experimentais na regressão para a <i>EoS PR</i> . É possível perceber que falta algum parâmetro que forneça uma maior variação da pressão de <i>onset</i> superior com a temperatura.	100
5.29	Ajuste <i>P2.1b</i> – Envelope de asfaltenos. Os pontos representam os valores experimentais, a linha contínua, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada com correlação quadrática para ϵ_{AR} e a linha tracejada, os valores previstos pela <i>EoS</i> ajustada com correlação linear.	101
5.30	Ajuste <i>P2.2b</i> – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de <i>onset</i> superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela <i>EoS</i> ajustada. Os pontos representam os dados experimentais da curva de <i>POS</i> e da <i>PBH</i> calculada na <i>PVT</i>	103
5.31	Massa específica dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.	105
5.32	Fator volume de formação dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.	106
5.33	Fator volume de formação do líquido 2 calculado em relação ao volume de óleo morto. O ponto vermelho representa a pressão de saturação.	107
5.34	Fator volume de formação do líquido 2 calculado em relação ao volume de óleo morto apresentado em relação às curvas de envelope de asfaltenos calculadas para esse conjunto de parâmetros.	107
5.35	Razão de solubilidade dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.	108
5.36	Volume de gás dissolvido no líquido 2 em condições <i>STD</i> . O ponto vermelho representa a pressão de saturação.	109

Lista de Tabelas

5.1	Propriedades físicas dos pseudocomponentes de um ajuste prévio dos dados <i>PVT</i> a <i>EoS PR</i> em um <i>software</i> comercial.	62
5.2	Coefficientes de interação binária de um ajuste prévio dos dados <i>PVT</i> a <i>EoS PR</i> em um <i>software</i> comercial.	62
5.3	Propriedades físicas do pseudocomponente “asfalteno” utilizadas por LI e FIROOZABADI (4).	65
5.4	Parâmetros de associação da <i>CPA</i> utilizados por LI e FIROOZABADI (4).	66
5.5	Dados experimentais do óleo e da fração C_{20+} para o fluido do Poço 1 para determinação das frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas.	68
5.6	Propriedades físicas dos pseudocomponentes “resina” calculadas por correlações para o fluido do Poço 1.	68
5.7	Propriedades físicas dos pseudocomponentes do fluido do poço P1 antes do ajuste. Destaque para os parâmetros utilizados na estimação de parâmetros do ajuste 1.	69
5.8	Pesos atribuídos aos dados experimentais para a estimação de parâmetros do poço 1 com dados de <i>PVT</i> e envelope de asfaltenos utilizando a <i>EoS PR</i> (Ajuste <i>P1.1a</i>).	69
5.9	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P1.1a</i>	70
5.10	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a <i>EoS PR</i> com dados de <i>PVT</i> e envelope de asfaltenos relativo aos dados experimentais (Ajuste <i>P1.1a</i>).	70
5.11	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P1.2a</i>	73
5.12	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a <i>EoS PR</i> com dados de <i>PVT</i> relativo aos dados experimentais (Ajuste <i>P1.2a</i>).	73
5.13	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P1.3a</i>	75
5.14	Desvios relativos percentuais absolutos do ajuste <i>P1.3a</i> a <i>EoS PR</i> com dados de <i>PVT</i> relativo aos dados experimentais.	76
5.15	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P1.1b</i>	81

5.16	Desvios percentuais do Ajuste <i>P1.1b</i>	82
5.17	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P1.2b</i>	83
5.18	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a <i>EoS PR</i> com dados de <i>PVT</i> relativo aos dados experimentais (Ajuste <i>P1.2b</i>).	83
5.19	Parâmetros utilizados para o Ajuste <i>P1.3b</i>	85
5.20	Desvios percentuais do ajuste <i>P1.3b</i> a <i>EoS CPA</i> considerando uma correlação quadrática com a temperatura para ϵ_{AR}	87
5.21	Dados experimentais do óleo e da fração C_{20+} para o fluido do Poço 2 para determinação das frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas.	89
5.22	Propriedades físicas do pseudocomponentes “resina” calculadas por correlações para o fluido do Poço 2.	90
5.23	Propriedades físicas dos pseudocomponentes do fluido do poço P2 antes do ajuste. Destaque para os parâmetros utilizados na estimação de parâmetros do ajuste 1.	90
5.24	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P2.1a</i>	91
5.25	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a <i>EoS PR</i> com dados exclusivos de <i>PVT</i> (Ajuste <i>P2.1a</i>).	94
5.26	Pesos atribuídos aos dados experimentais para a estimação de parâmetros do poço 2 com dados de <i>PVT</i> e de testes de inchamento (Ajuste <i>P2.2a</i>).	95
5.27	Parâmetros otimizados para o Ajuste <i>P2.2a</i>	95
5.28	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a <i>EoS PR</i> com dados de <i>PVT</i> e teste de inchamento (Ajuste <i>P2.2a</i>).	99
5.29	Parâmetros utilizados para o Ajuste <i>P2.1b</i>	100
5.30	Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a <i>EoS CPA</i> com dados de <i>PVT</i> e de envelope de asfaltenos (Ajuste <i>P2.1b</i>).	101
5.31	Valor dos coeficiente de ϵ_{AR} para o Ajuste <i>P2.2b</i>	102
5.32	Desvios percentuais do ajuste <i>P2.2b</i> do fluido do poço 2 a <i>EoS CPA</i> relativo aos dados experimentais.	103

Lista de Símbolos

A	Energia livre de Helmholtz, p. 19
A_{ass}^R	Contribuição da associação na energia livre de Helmholtz residual, p. 22
A_{fis}^R	Contribuição física na energia livre de Helmholtz residual, p. 22
A^{assoc}	Parcela da energia livre de Helmholtz atribuída à associação molecular, p. 19
A^{cadeia}	Parcela da energia livre de Helmholtz atribuída à formação de cadeias poliméricas, p. 19
A^{disp}	Parcela da energia livre de Helmholtz atribuída a efeitos de dispersão, p. 19
A^{hs}	Parcela da energia livre de Helmholtz atribuída a interação de esferas rígidas, p. 19
B_g	Fator volume de formação do gás, p. 8
B_o	Fator volume formação do óleo, p. 7
C	Número de componentes da mistura, p. 28
CO_2	Gás carbônico, p. 14
C_n	Hydrocarboneto com n carbonos em sua cadeia, p. 6
H	Matriz Hessiana, p. 54
H_2S	Gás Sulfídrico, p. 65
K_i	Constante de equilíbrio, p. 29
K_{Wilson}	Fator de equilíbrio calculado pela fórmula de Wilson, p. 35

K_{yi}	Constante de equilíbrio da fase y com relação à fase de referência, p. 30
K_{zi}	Constante de equilíbrio da fase z com relação à fase de referência, p. 31
M	Número de sítios de associação, p. 20
MM_i	Massa molecular do componente i , p. 18, 27
MM_{Asf}	Massa molecular do asfaleno, p. 46
$MM_{C_{20+}}$	Massa molecular do C_{20+} , p. 47
MM_{OM}	Massa molecular do óleo morto, p. 46
MM_{ar}	Massa molar do ar, p. 8
MM_{asf}	Massa molecular do asfaleno, p. 47
MM_{leve}	Massa molecular do pseudocomponente leve, p. 48
MM_{res}	Massa molecular da resina, p. 47
N	Número de componentes, p. 19
NE	Número de experimentos, p. 52
NY	Número de variáveis dependentes, p. 52
N_2	Gás Nitrogênio, p. 65
N_g	Número de integrantes do grupo, p. 57
N_i	Número de sítios de associação na molécula do componente i , p. 22
N_{iter}	Número de iterações, p. 54
P^{Sat}	Pressão de saturação, p. 8
P_c	Pressão crítica, p. 15
P_c^i	Pressão crítica do componente i , p. 27
P_{bolha}^{Het}	Pressão de bolha heterogênea, p. 70
P_{onset}^{Sup}	Pressão de <i>onset</i> superior, p. 70
R	Constante universal dos gases, p. 14

RGO	Razão gás-óleo, p. 5
RGO_{flash}	Razão gás-óleo do <i>flash</i> , p. 5
R_S	Razão de Solubilidade, p. 7
S	Função objetivo, p. 54
T	Temperatura, p. 7
T_B	Temperatura Normal de ebulição, p. 68
T_c	Temperatura crítica, p. 15
T_c^i	Temperatura crítica do componente i , p. 27
V	Volume, p. 7
$VShift_i$	Coefficiente de translação de volumes adimensional do componente i , p. 27
V_{OM}^{STD}	Volume de óleo morto em condições padrão, p. 5
V_{gas}^{STD}	Volume de gás em condições padrão, p. 5
V_{y_i}	Matriz de covariância do experimento i associada às variáveis dependentes, p. 54
V_{rel}	Volume relativo, p. 45
Z	Fator de compressibilidade, p. 8
Z_{RA}	Fator de compressibilidade de Rackett, p. 18
Δ_{AB}	Intensidade de associação entre os sítios A e B , p. 20
α	Parâmetro genérico. No capítulo 5 representa o coeficiente do termo independente na correlação da energia de associação cruzada com a temperatura, p. 16
β	Parâmetro do termo de associação da CPA. . No capítulo 5 representa o coeficiente do termo linear na correlação da energia de associação cruzada com a temperatura, p. 21
β_y	Fração molar da fase y , p. 30
β_z	Fração molar da fase z , p. 31
$\beta_{G_{inj}}$	Fração molar do gás injetado na célula, p. 44

β_{liq1}	Fração molar do líquido 1, p. 39
β_{liq2}	Fração molar do líquido 2, p. 39
χ^A	Fração de moléculas não associadas pelo sítio A, p. 20
$^{\circ}API$	Grau API, p. 5
ϵ_{AA}	Energia de autoassociação entre moléculas de asfaltenos, p. 27
ϵ_{AB}	Energia de associação entre os sítios A e B, p. 20
ϵ_{AR}	Energia de associação cruzada entre moléculas de asfaltenos e resinas, p. 27
η	Densidade reduzida, p. 21
γ	Coefficiente do termo quadrático na correlação da energia de associação cruzada com a temperatura, p. 85
κ_{AA}	Volume de autoassociação entre moléculas de asfaltenos, p. 27
κ_{AB}	Volume de associação entre os sítios A e B, p. 20
κ_{AR}	Volume de associação cruzada entre moléculas de asfaltenos e resinas, p. 27
λ^k	Tamanho do passo na iteração k no método de Newton, p. 55
ω	Fator acêntrico de Pitzer, p. 16
ω_i	Fator acêntrico do componente i, p. 27
\bar{V}	Volume molar, p. 15
\bar{V}_i^{EOS}	Volume molar do componente i calculado pela <i>EoS</i> , p. 18
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i, p. 28
ϕ_{xi}	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase x, p. 30, 31
ϕ_{yi}	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase y, p. 31
ϕ_{zi}	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase z, p. 31
ρ_c	Densidade molar da mistura, p. 22
ρ_g	Densidade do gás, p. 71
ρ_i	Densidade do componente i, p. 18

ρ_o	Densidade do óleo, p. 69
σ	Distância entre as moléculas, p. 20
σ_{ij}^2	Variância associada à variável dependente j no experimento i , p. 52
θ	Parâmetro genérico, p. 54
θ	Vetor de parâmetros do modelo, p. 52
a	Parâmetro relativo a medida das forças de atração entre as moléculas, p. 15
a_c	Parâmetro genérico, p. 16
$a_{i,d}$	Posição no espaço de busca, p. 53
b	Parâmetro de co-volume, p. 15
b_i	Parâmetro de covolume do componente i , p. 19
c	Parâmetro de translação de volumes, p. 18
c_1	Parâmetro cognitivo, p. 53
c_2	Parâmetro social, p. 53
c_i	Coefficiente de translação de volumes do componente i , p. 18
$d_{60/60}$	Densidade 60/60, p. 5
f	Função resíduo, p. 35
$g(d)$	Função de distribuição radial, p. 21
$g^{HS}(\sigma)$	Função de distribuição radial de esferas rígidas, p. 20
i	Índice genérico, p. 17
it	Iteração atual do método de substituições sucessivas, p. 35
$it2$	Iteração atual do método de Newton, p. 35
j	Índice genérico, p. 17
k	Constante de Boltzmann, p. 20
k_{ij}	Coefficiente de interação binária entre os componentes i e j , p. 17

m	Parâmetro genérico, p. 16
n_i	fração molar do componente i na composição global, p. 30
p	Pressão, p. 7
p_i	Melhor ponto encontrado pela partícula i , p. 53
p_{global}	Melhor ponto encontrado pelo grupo (ou parte dele), p. 53
r_1	Número aleatório com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$, p. 53
r_2	Número aleatório com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$, p. 53
w	Peso de inércia da partícula, p. 53
w_{Asf}^{OM}	Fração mássica de asfaltenos no óleo morto, p. 46
w_k	Fração mássica do componente k , p. 50
x_i	Fração molar do componente i , p. 19
x_{Asf}^{OM}	Fração molar de asfaltenos no óleo morto, p. 46
x_{Asf}^{OV}	Fração molar de asfaltenos no óleo vivo, p. 47
$x_{C_{20+}}$	Fração molar do C_{20+} , p. 47
$x_{C_{20+}}^{OM}$	Fração molar de C_{20+} no óleo morto, p. 47
$x_{C_{20+}}^{OV}$	Fração molar de C_{20+} no óleo vivo, p. 47
$x_{asf}^{C_{20+}}$	Fração molar do asfaleno no C_{20+} , p. 47
$x_{leve}^{C_{20+}}$	Fração molar de leve no C_{20+} , p. 48
$x_{res}^{C_{20+}}$	Fração molar da resina no C_{20+} , p. 47
y_i^{est}	Composição da fase na estimativa inicial, p. 28
y^{exp}	Vetor dos valores experimentais das variáveis dependentes, p. 52
y^{modelo}	Vetor dos valores das variáveis dependentes obtidas através do modelo que está sendo ajustado, p. 52
y_i	fração molar do componente i na fase y , p. 30

z_i	fração molar do componente i na fase z, p. 31
z_i^{teste}	Composição da fase na fase teste, p. 28
STD	Condições padrão, p. 43

Lista de Abreviaturas

<i>CCE</i>	Expansão a composição constante, p. 6
<i>COI</i>	Curva de onset inferior, p. 9
<i>COS</i>	Curva de onset superior, p. 9
<i>CPBH</i>	Curva de ponto de bolha heterogêneo, p. 9
<i>EoS</i>	Equation of state (equação de estado), p. 14
<i>NIR</i>	Near infrared (infravermelho proximal), p. 11
<i>PR</i>	Peng-Robinson, p. 16
<i>PVT</i>	Pressão, Volume e Temperatura, p. 4
<i>SAFT</i>	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> , p. 20
<i>SARA</i>	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, p. 6
<i>VBA</i>	<i>Visual Basic for Applications</i> , p. 25
<i>CPA</i>	<i>Cubic Plus Association</i> , p. 20
<i>ELLV</i>	Equilíbrio Líquido-líquido-vapor, p. v
<i>ELL</i>	Equilíbrio Líquido-líquido, p. 29
<i>L-L-V</i>	Líquido-líquido-vapor, p. 32
<i>L-V</i>	Líquido-vapor, p. 32
<i>LD</i>	Liberação Diferencial, p. 8
<i>PSO</i>	<i>Particle Swarm Optimization</i> (método do enxame de partículas), p. 52
<i>RERI</i>	Reservoir Engineering Research Institute, p. v
<i>SRK</i>	Soave-Redlich-Kwong, p. 15
<i>TPD</i>	<i>Tangent Plan Distance</i> , p. 28

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A modelagem termodinâmica do óleo por meio de equações de estado vem sendo amplamente utilizada no segmento *upstream*¹ da indústria do petróleo para o uso em simuladores de escoamento, tanto em meios porosos (reservatórios) quanto em plantas de processo, passando pelos simuladores de escoamento nas colunas e linhas de produção.

As equações de estado cúbicas tradicionais, especialmente, as equações de (*EoS*) de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, tem sido utilizadas com sucesso na modelagem das propriedades *PVT* da maioria dos petróleos extraídos pela indústria.

No entanto, fluidos mais complexos como aqueles que possuem altos teores de CO_2 , ou aqueles em que a precipitação de asfaltenos pode ser induzida pela depleção ou pelo aumento no teor de CO_2 fruto de injeção/reinjeção desse gás no reservatório, nem sempre podem ter todas as suas propriedades *PVT* modeladas satisfatoriamente com o uso das *EoS* tradicionais e podem necessitar de modelos termodinâmicos mais complexos, com *EoS* que considerem outros aspectos da interação intermolecular além da repulsão e atração, como, por exemplo, a associação. Nesse contexto, a equação de estado *CPA* (Cubic Plus Association), que surgiu no final dos anos 1990, tem sido bastante estudada na literatura e indicada como uma boa candidata à substituir as *EoS* cúbicas na modelagem de vários sistemas termodinâmicos complexos, inclusive de fluidos susceptíveis à precipitação de asfaltenos, por sua capacidade de reproduzir os envelopes de precipitação de asfaltenos e por sua semelhança com as cúbicas tradicionais já amplamente utilizadas na indústrias.

¹O termo *upstream* refere-se à parte de exploração e produção de petróleo.

1.2 Motivação

Esse trabalho se motiva na importância e necessidade da modelagem de óleos com elevados teores de CO_2 e com tendências à precipitação de asfaltenos. É na verificação da capacidade da equação de estado *CPA* (5) no ajuste desse tipo de óleo e o quanto ela agrega em termos de cálculo de propriedades termodinâmicas em relação à equação de estado de Peng-Robinson. A maioria dos *softwares* comerciais mais utilizados na indústria do petróleo para modelagem termodinâmica de fluidos de reservatório não está apta a trabalhar com a *CPA* e para utilizar ensaios de precipitação de asfaltenos como dados experimentais para ajuste de parâmetros da *EoS*. Portanto, para comparar o desempenho dessas duas equações no ajuste de um fluido que apresenta essas características, é necessário desenvolver uma ferramenta capaz de realizar cálculos de *ELV*, *ELL* e *ELLV*.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos Gerais

Este trabalho se concentra no desenvolvimento de uma ferramenta capaz de simular as propriedades *PVT* e o envelope de precipitação de asfaltenos e de estimar parâmetros para o ajuste de ambas as equações aos dados experimentais. A ferramenta, escrita em Fortran, começou a ser desenvolvida no *ATOMS* (Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular – COPPE – UFRJ), a partir de um *software* de cálculo de *flash* trifásico com teste de estabilidade disponibilizado pelo *RERI* (*Reservoir Engineering Research Institute - Palo Alto, CA, EUA*).

Este trabalho concentrou-se no seu aperfeiçoamento da ferramenta através de:

- inclusão de algoritmos para o cálculo das pressões de *onset* de precipitação de asfaltenos e da pressão de bolha heterogênea com possibilidade de estimação dos parâmetros da *EoS* para honrar o envelope de fases completo (incluindo as regiões de *ELV*, *ELL* e *ELLV*);
- aperfeiçoamento e validação do cálculo das propriedades *PVT* para cada tipo de ensaio experimental simulado (liberação flash, liberação diferencial e inchamento) incluindo o tratamento da segunda fase líquida nas regiões de *ELLV*;
- integração com o estimador de parâmetros (*ESTIMA*), iniciada no *ATOMS* e melhorada neste trabalho para a estimação de mais parâmetros, para o uso de variações em grupo e de diferentes tipos de dados experimentais como entrada;
- programação VBA de uma interface flexível e amigável com o usuário via

MSExcel para execução direta do executável em Fortran, com fácil entrada de dados e visualização de resultados.

1.3.2 Objetivos Específicos

Utilizar a ferramenta desenvolvida para o ajuste dos parâmetros de ambas as equações de estado (*PR* e *CPA*) aos dados experimentais obtidos para duas amostras de fluidos reais com elevado teor de CO_2 e sujeitos à precipitação de asfaltenos.

Comparar o desempenho de ambas as equações de estado ajustadas na reprodução dos dados experimentais.

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o primeiro capítulo, de introdução, contextualiza o tema e expõe sua motivação e objetivos. O Capítulo 2 apresenta brevemente os ensaios realizados para a caracterização do petróleo e as suas propriedades *PVT* medidas em laboratório, assim como os testes feitos para determinar sua composição.

No Capítulo 3 encontra-se uma revisão sobre as equações de estado utilizadas para a modelagem das propriedades *PVT* dos fluidos, desde as equações cúbicas tradicionais até a *CPA* e, também, se discorre sobre os simuladores *PVT* disponíveis na indústria atualmente. O Capítulo 4 fala sobre o simulador termodinâmico apresentado nesse trabalho com detalhes sobre sua implementação e as rotinas que utiliza, tanto para a simulação *PVT* como para a estimação de parâmetros.

O Capítulo 5 trata do ajuste das equações de estado para os fluidos dos poços 1 e 2, dos seus resultados e considerações. Por fim, o Capítulo 6 traz as conclusões deste trabalho, assim como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Caracterização do petróleo

Este capítulo trata dos ensaios que são normalmente realizados com as amostras de fluido de reservatórios de petróleo, que são imprescindíveis para o entendimento e para a modelagem termodinâmica do petróleo produzido. Em função de como são adquiridas, as amostras podem ser classificadas, basicamente, como amostras de fundo ou amostras de separador. As amostras de fundo, como o nome já diz, são amostras retiradas diretamente do meio poroso (rocha-reservatório), na sua interface com o poço num amostrador. São normalmente monofásicas e bem representativas do fluido de reservatório (6). O amostrador com o fluido coletado é trazido à superfície e seu conteúdo transferido para uma garrafa PVT, onde é armazenado sob pressão, de modo a se obter a melhor representação do fluido em condições de reservatório, sem que libere gás e mude sua composição global no caminho do fundo do poço até a superfície e, posteriormente, até o laboratório. As amostras de separador consistem, na verdade, em duas amostras, uma de gás e outra de óleo, ambas retiradas do separador na superfície. Para que elas possam representar corretamente o fluido de reservatório é necessário que elas sejam recombinadas em função das vazões relativas de óleo e gás assumidamente em equilíbrio no separador. Em função das incertezas que podem estar associadas a essas medidas, as amostras de fundo são preferidas para análises mais completas do fluido de reservatório, em virtude de sua utilização direta, sem necessidade de recombinação (6).

As análises mais tradicionais, que visam determinar a composição do fluido e suas propriedades *PVT*, são a liberação *flash*, a liberação diferencial e a análise cromatográfica. Em algumas amostras também se realizam ensaios de miscibilidade, inchamento e envelope de precipitação de asfaltenos. Todas são descritas brevemente a seguir.

2.1 Ensaio de Liberação *Flash*

O ensaio de liberação *flash* consiste na depressurização súbita de uma alíquota da amostra do óleo da garrafa PVT, desde a pressão de fundo em que se encontra até a pressão atmosférica. O volume do gás liberado é contabilizado num gasômetro e o óleo morto¹ é pesado num banho a determinada temperatura (normalmente a temperatura padrão, mas pode variar de acordo com o procedimento do laboratório) e, posteriormente, tem sua densidade medida num densímetro à 60°F. É dessa forma que se obtém a densidade 60/60² (d_{6060}) que é utilizada no cálculo do grau *API*, mostrado na Equação 2.1 (7).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{6060}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Outro valor importante que se obtém na liberação *flash* é a RGO_{flash} ou razão gás-óleo do *flash*, mostrado na Equação 2.2. Esse valor nada mais é que a razão entre o volume do gás liberado na depressurização medido no gasômetro, em condições padrão, e o volume do óleo morto, também em condições padrão. Esse último é calculado pela massa do óleo morto dividida por sua densidade a 60°F.

$$RGO_{flash} = \frac{V_{gas}^{STD}}{V_{OM}^{STD}} \quad (2.2)$$

2.2 Análise Composicional

Tanto o óleo morto como o gás são submetidos a uma análise cromatográfica para a determinação de sua composição, pois essa medida não pode ser realizada diretamente com o óleo vivo (ou fluido de reservatório). Desse modo, para determinar a composição do óleo vivo, as composições do óleo morto e do gás são recombinadas pela *RGO* do *flash*.

Na cromatografia gasosa, uma pequena amostra do fluido é injetada numa coluna cromatográfica e nela será transportada de acordo a uma velocidade que depende de sua estrutura molecular, tamanho e ponto de ebulição. Cada componente é lido como um pico no cromatograma e pode, então, ser identificado quantitativamente (6).

A medição da massa molar média do óleo, que é necessária para se transformar as composições mássicas em composições molares de cada componente, é feita

¹Óleo morto é o nome que se dá ao óleo que não é mais capaz de liberar gás na temperatura e pressão ambientes, convencionada como 15,5°C (60°F) e 1 atm

²A densidade 60/60 é um número adimensional que representa a razão entre a massa específica de um fluido a 60°F, no caso, o óleo morto, e a massa específica da água a 60°F, ambos medidos nas mesmas unidades.

através da adição de uma certa porcentagem em peso de óleo em um solvente, por exemplo, o tolueno. Comparado ao do tolueno puro, o ponto de congelamento dessa mistura é mais baixo e a diferença é proporcional à massa molar do óleo. Essa técnica, chamada de abaixamento crioscópico, não é muito acurada e a incerteza na massa molar medida pode chegar a 20% para óleos estabilizados³ típicos contendo hidrocarbonetos de C_4 a C_{200} (6).

Em resumo, a cromatografia fornece as composições em massa dos componentes até um número mássico de carbonos que se consegue (ou deseja) identificar (C_{19} , por exemplo). Com a medição da massa molar média do óleo, considerando-se valores da literatura para os pseudocomponentes identificados, é possível determinar a massa molar do pseudocomponente que representa todas as demais frações mais pesadas não determinadas individualmente (nesse exemplo, o C_{20+}). Assim, com as massas molares e as composições em massa, se determina a composição molar do óleo.

2.3 Análise SARA

A análise SARA, cuja sigla significa Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, consiste na classificação do petróleo em termos de sua composição em cada um desses grupos. O fracionamento do óleo para determinar a composição de cada grupo é feito com base na precipitação induzida por solventes e na cromatografia de coluna (8). Os Saturados são basicamente apolares, enquanto os Aromáticos são mais polarizáveis. A distinção entre Resinas e Asfaltenos, ambos constituintes mais polares, é feita pela mistura com heptano (ou pentano) em excesso: asfaltenos são imiscíveis nesse caso e, resinas, miscíveis (9).

Normalmente, a primeira parte da análise consiste na separação dos asfaltenos em função da miscibilidade com o heptano e, posteriormente aplica-se algum método para diferenciar as demais frações, como a Cromatografia Líquida de Alta Performance (10).

2.4 Ensaio de Expansão a composição constante (CCE)

Após a realização da liberação *flash*, outra parte da amostra é inserida numa célula *PVT* convencional, que é uma câmara oca mantida a uma temperatura constante e capaz de suportar altas pressões. Nessa célula é realizado o teste de expansão a composição constante, que consiste na medida do volume ocupado pelo óleo vivo na

³Óleo estabilizado é denominado aquele que já passou por um processo de separação trifásica – gás-óleo-água.

célula *PVT* em função da pressão numa temperatura constante que, normalmente, é a temperatura do reservatório de que o óleo testado é proveniente.

As medidas volumétricas são feitas em cada uma das etapas pré-definidas de pressão. Normalmente, inicia-se o ensaio a uma pressão superior à pressão de saturação do fluido e são realizadas despressurizações progressivas. Quando a pressão atingida for menor que a pressão de saturação do fluido presente na célula haverá liberação de gás. Nesse tipo de ensaio, como o nome já diz, à composição constante, esse gás liberado é mantido no interior da célula, mantendo a composição global da mistura constante durante todo o ensaio.

No entanto, é comum que a expansão a composição constante seja realizada até que se atinja a pressão de saturação do fluido e, em seguida, realizem-se liberações diferenciais nas etapas posteriores de pressão, para que se meçam as propriedades do gás e do óleo residual.

Além da medição da viscosidade do óleo e de sua densidade em cada estágio, outras duas importantes propriedades *PVT* são calculadas com base nos volumes medidos neste ensaio: o fator volume de formação do óleo e a razão de solubilidade.

2.4.1 Fator volume de formação do óleo (B_o)

O fator volume de formação do óleo é a razão entre o volume ocupado pelo óleo (vivo⁴) em determinadas condições de P e T e o volume ocupado por esse mesmo óleo em condições padrão de P e T (15,5 °C e 1 atm), ou seja, e o volume do óleo morto (Equação 2.3).

$$B_o(T, P) = \frac{V_{OV}^{T,P}}{V_{OM}^{STD}} \quad (2.3)$$

Essa propriedade *PVT* representa, então, o quão maior o volume do óleo é, em relação ao óleo morto, em função do gás nele dissolvido a determinada condição de P e T .

2.4.2 Razão de Solubilidade (R_s)

É a razão entre o volume de gás ainda dissolvido no óleo a determinadas P e T e o volume do óleo morto, ambos reportados em condições padrão (Equação 2.4).

$$R_s(T, P) = \frac{V_g^{STD}}{V_{OM}^{STD}} \quad (2.4)$$

⁴É chamado de óleo vivo o fluido de petróleo que ainda tem gás dissolvido.

A R_S é máxima e constante acima da pressão de saturação, pois o fluido de reservatório monofásico ainda contém todo o gás em solução nestas condições. Por definição, a razão de solubilidade do óleo morto é zero.

2.5 Ensaio de Liberação diferencial

Assim como o ensaio de expansão a composição constante, o ensaio de liberação diferencial consiste na medida de propriedades do óleo em sua despressurização em estágios a uma determinada temperatura. De fato, ambos os testes são idênticos até que se atinja a pressão de saturação (ponto de bolha) do óleo.

Abaixo da pressão de bolha, no entanto, no ensaio de liberação diferencial o gás liberado em cada estágio é expulso da célula PVT e tem seu volume contabilizado, em condições padrão, para o cálculo das propriedades. A etapa de despressurização subsequente será aplicada ao líquido saturado que restará na célula.

Somente ao final do ensaio é que se obtém o volume do óleo morto e o volume de gás total liberado desde a pressão de saturação, que servem para o cálculo das propriedades do óleo acima da P^{Sat} (CCE) e abaixo da P^{Sat} (Liberação Diferencial).

Além de se obter as propriedades PVT do óleo já mencionadas na Seção 2.4 (densidade, fator volume de formação e razão de solubilidade), também se obtém propriedades do gás que são: viscosidade, fator de compressibilidade (Z), densidade e fator volume de formação do gás (B_g).

A densidade do gás, calculada pela Equação 2.5, é a razão entre a sua massa molar e a massa molar do ar ($MM_{ar} = 28,964$).

$$\rho_g = \frac{MM_g}{28,964} \quad (2.5)$$

O fator volume de formação do gás é análogo ao do óleo, explicado na Seção 2.4.1, e representa a relação entre o volume ocupado pelo gás em determinadas condições P e T e seu volume em condições padrão (Equação 2.6).

$$B_g(T, P) = \frac{V_g^{T,P}}{V_g^{STD}} \quad (2.6)$$

2.6 Teste de Inchamento

O teste de inchamento é feito com uma pequena quantidade de fluido de reservatório numa célula PVT visual. O ensaio é realizado na temperatura do reservatório a uma pressão de trabalho inicial na qual a amostra se encontre monofásica. É, então, inserida na célula PVT uma quantidade molar conhecida do gás de injeção que será utilizado no teste e a pressão da célula é aumentada até atingir um ponto de

amostra monofásica novamente (6). Realiza-se, então, uma Expansão a composição constante (Seção 2.4) da mistura para se determinar a pressão de saturação e os volumes das fases presentes em equilíbrio. A pressão de saturação da mistura vai aumentando conforme a quantidade de gás injetado aumenta, desse modo, é comum que se faça o teste aumentando a quantidade injetada de gás até que a pressão de saturação da mistura se iguale a pressão original do reservatório, ou, até que se observe o comportamento termodinâmico da mistura se modificar passando de característico de óleo (pressão de bolha) a característico de gás (pressão de orvalho).

2.7 Envelope de Asfaltenos

Segundo BADRE *et al.* (11), asfaltenos são o componente mais complexo do óleo cru e a falta de entendimento desse componente leva a limitações da capacidade preditiva na ciência do petróleo. A definição prática de asfaltenos, como comentamos na Seção 2.3, é feita em termos de sua solubilidade: asfaltenos são o constituinte do petróleo que, à temperatura ambiente, são praticamente insolúveis em n-pentano e n-heptano, porém solúveis em benzeno e tolueno (6).

Segundo MULLINS *et al.* (8), a estrutura molecular de uma molécula de asfaleno é parecida com a mão de uma pessoa, onde a palma é composta por anéis aromáticos fundidos um ao outro, com possíveis substituições alicíclicas, e os dedos são substituições de alcanos. Nessas moléculas é possível encontrar heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre em várias posições (12). A massa molar dos asfaltenos, no entanto, ainda é um tema bastante controverso na indústria (11), muito disso se deve ao fato de que os asfaltenos são considerados moléculas que podem se associar e formar agregados, desse modo, a massa molar pode variar muito se o composto apresenta-se em forma de monômero ou polímero. Na literatura é possível encontrar valores para a massa molar dos asfaltenos que variam de algumas centenas a até milhares de gramas por mol (4, 8, 13, 14).

Acredita-se que as resinas presentes no óleo tenham um papel importante na estabilização dos asfaltenos e na prevenção da formação de agregados (15). É como se as resinas fossem capazes de formar uma transição entre as moléculas polares de asfaltenos e o óleo predominantemente apolar.

Essa classe “mal-entendida” de componentes pode precipitar dos fluidos de reservatório como um material altamente viscoso e grudento e causar problemas para a produção. Sua precipitação não está limitada a baixas temperaturas, como a das parafinas, o que torna sua deposição possível até mesmo dentro dos poros da rocha-reservatório. Além disso, como o gás natural consiste basicamente de parafinas, nas quais os asfaltenos são insolúveis, existe a tendência de intensificação na precipitação de asfaltenos como resultado da injeção de gás num reservatório (6). PEDERSEN

e CHRISTENSEN (6) comentam que muitos autores consideram a fase asfáltica como uma fase sólida (16–18), enquanto outros a consideram como uma fase líquida pesada e viscosa (7). Essa última é a abordagem utilizada por PEDERSEN e CHRISTENSEN (6) e também por LI e FIROOZABADI (1) e utilizada também neste trabalho.

A Figura 2.1 mostra um diagrama $P - T$ típico de um óleo com tendência à precipitação de asfaltenos. No diagrama é possível observar uma região de uma fase líquida, a maiores pressões, delimitada por baixo pela curva de onset superior (COS). Existe, também, uma região entre a COS e a curva de ponto de bolha heterogêneo (CPBH), em que a mistura se apresenta em duas fases líquidas: um óleo mais leve e a outro mais pesado, rico em asfaltenos. Abaixo da CPBH há, ainda, outra curva, a curva de onset inferior (COI), que define uma região trifásica, em que se observa gás, óleo e um líquido rico em asfaltenos. Abaixo da COI, existe uma segunda região bifásica, em que se observa um único líquido e gás em equilíbrio.

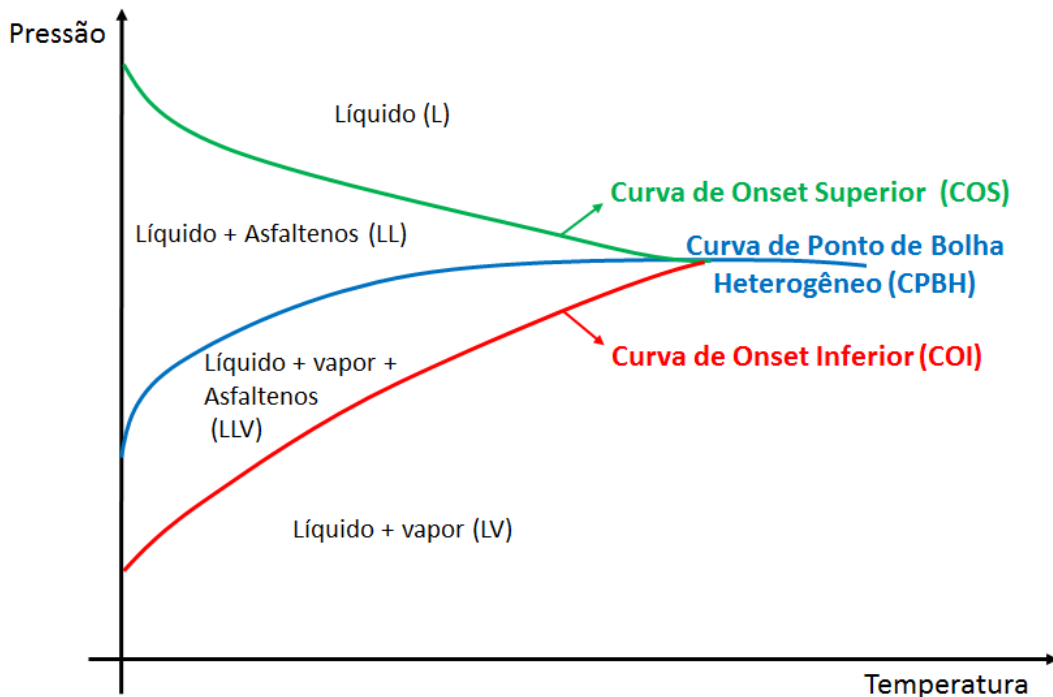


Figura 2.1: Diagrama esquemático do envelope de precipitação de asfaltenos de um fluido.

Considerando que a maior concentração de gás (predominantemente parafínico e um péssimo solvente para os asfaltenos) dissolvido na fase líquida é encontrada na pressão de bolha heterogêneo, é de se esperar que a precipitação de asfaltenos seja máxima nessa pressão. Com o decréscimo da pressão em relação ao ponto de bolha, o conteúdo de gás dissolvido no óleo é cada vez menor e os asfaltenos vão se dissolvendo novamente no óleo, se existir dissolução completa, a pressão (abaixo da pressão de bolha) na qual ela ocorre é chamada de Pressão de *Onset* Inferior. Com

o acréscimo de pressão em relação ao ponto de bolha heterogêneo, a quantidade de asfaltenos que precipita também vai diminuindo, pois a solubilidade dos asfaltenos nas parafinas aumenta com a pressão (6).

Nos testes para determinação dos *onsets* em laboratório, várias técnicas podem ser utilizadas. JAMALUDDIN *et al.* (19) explicam os quatro diferentes métodos que utilizaram para a determinação das pressões de *onset* de dois óleos:

1. Método gravimétrico

Nesse método a determinação do *onset* é feita com a alimentação do óleo numa célula *PVT* que é submetida a passos de despressurizações pré-determinados separados por um tempo de 24 horas para o alcance das condições de equilíbrio. O teste começa, obviamente, em condições monofásica, numa pressão acima da pressão de *onset* superior. A cada passo de despressurização, após esperado o tempo de equilíbrio, é recolhida uma pequena amostra isobárica do fluido. Quando há liberação de gás dentro da célula, o gás é expurgado, a célula *PVT* é agitada e depois descansa pelo tempo de equilíbrio determinado, antes do recolhimento da amostra. Essa amostra é então *flasheada* para a pressão atmosférica e o óleo residual passa por uma análise de teor de asfaltenos (por solubilidade em n-pentano e n-heptano). Entre a pressão inicial e a pressão de *onset* superior, o teor de asfaltenos no óleo amostrado é constante. O teor de asfaltenos medidos vai decrescendo progressivamente até que se atinge a pressão de bolha, caracterizado pelo mínimo teor de asfaltenos no óleo amostrado. Isso ocorre porque a fase rica em asfaltenos é mais densa e decanta na célula *PVT* e o óleo amostrado é retirado de porções superiores da célula. Conforme a pressão continua decrescendo, os asfaltenos tornam a solubilizar-se no óleo e, portanto, o teor de asfaltenos na fase óleo amostrada vai aumentando novamente. Quando o teor de asfaltenos atinge os valores iniciais é um sinal de que a pressão de *onset* inferior foi atingida.

2. Ressonância acústica

Consiste na aplicação de uma estimulação acústica numa cavidade preenchida com o fluido de reservatório. O padrão das curvas de ressonância que se estabelecem dependem da geometria da cavidade, da natureza do fluido e de seu estado, dessa forma, a leitura da resposta acústica mostra duas mudanças abruptas causadas pelo aparecimento de outras fases (asfaltenos e gases). Esse método, portanto, permite a determinação das pressões de *onset* superior e bolha, mas não detecta a ressolubilização dos asfaltenos na fase óleo por se tratar de um evento gradativo. Além de não ser capaz de determinar a pressão de *onset* inferior, outra desvantagem desse tipo de método é que o sistema não

é misturado para a homogeneização do fluido. Dentre suas vantagens estão a pequena quantidade de fluido do reservatório necessária para a realização do teste e a rapidez com que as medidas podem ser feitas.

3. Técnica de espalhamento de luz com *NIR*

Neste método, o fluido é colocado numa célula *PVT* visual com volume variável, com pressão e temperatura controlados e monitorados. A determinação do onset de asfaltenos é feita com base na transmitância da luz de um *laser* otimizado no comprimento de onda próximo do infravermelho (*NIR -near infrared*), de acordo com as mudanças de pressão, temperatura e composição do fluido. Em uma pressão acima da pressão de *onset* superior, quando o fluido está homogêneo, ou seja, sem fase asfaltenos dispersa, a luz viaja com espalhamento mínimo. Quando a pressão cai abaixo da *POS*, as partículas da nova fase líquida contendo asfaltenos dispersas causam espalhamento parcial da luz, que vai crescendo conforme a pressão decresce e mais partículas da fase asfaltenos se formam. Ao atingir-se a pressão de bolha heterogêneo, no entanto, ocorre outra variação importante no espalhamento da luz. Conforme a pressão se aproxima a *POI* a transmitância retorna a aumentar conforme as fases dispersas vão se resolubilizando.

4. Técnica de filtração

Nessa técnica o fluido é submetido a passos de despressurização dentro de uma célula *PVT* com um misturador. Em cada etapa, um pequeno volume do fluido passa por um filtro, e o material retido no filtro é submetido a uma análise de teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (*SARA*).

Capítulo 3

Modelagem das propriedades dos fluidos de reservatório através de Equações de Estado

Neste capítulo vamos discorrer sobre como é feita a modelagem das propriedades dos fluidos de reservatório para uso, especialmente, em simuladores de fluxo. Primeiramente, segue-se uma breve introdução sobre a simulação de reservatórios e, na sequência, fala-se sobre as equações de estado e sua importância na modelagem dos fluidos de reservatório. Em seguida, trata-se dos *softwares* atualmente utilizados pela indústria para a modelagem termodinâmica do óleo e suas limitações.

3.1 Introdução sobre simulação de reservatórios

Segundo AZIZ (20), simuladores de reservatórios são programas computacionais que resolvem as equações para o fluxo de calor e massa num meio poroso, sujeitas a condições iniciais e de contorno apropriadas. Esses simuladores são utilizados na previsão de curvas de produção dos campos de óleo e gás e, são, portanto, de grande importância para a indústria do petróleo.

Várias áreas de conhecimento, como geologia, geofísica, petrofísica, geoestatística e engenharia estão envolvidas na criação dos modelos do reservatório e na distribuição das propriedades que impactarão no fluxo pelas células do gride discretizado (porosidade, permeabilidade, saturação dos fluidos, curvas de permeabilidade relativa, etc). A discussão sobre a construção do modelo do reservatório e sobre as equações resolvidas para cada célula do gride fogem ao escopo deste trabalho e, se for de curiosidade do leitor, LAKE (21) e AZIZ (20) trazem uma boa revisão sobre o assunto.

Obviamente, os simuladores de fluxo precisam de informações sobre as proprie-

dades dos fluidos contidos no reservatório e, desse modo, a qualidade da modelagem das propriedades do fluido em diferentes pressões e temperaturas¹. Quando se trata de descrição de fluidos, existem basicamente dois modelos que são aplicados em simuladores de reservatórios: o modelo composicional e o modelo *black-oil*. O modelo composicional considera que cada uma das espécies químicas representada no modelo pode existir em qualquer uma das três fases (água, gás e óleo). Já o modelo *black-oil* é um modelo simplificado que descreve o sistema de hidrocarbonetos a partir de somente dois componentes: gás e óleo (22). Embora segundo MATTAX e DALTON (23), os simuladores *black-oil* sejam capazes de resolver mais de três quartos das aplicações de simuladores adequadamente, em alguns casos, como o de fluidos com altos teores de CO_2 e/ou submetidos a injeção desse gás, como ocorre troca de componentes entre as fases (CO_2 dissolve-se no óleo e na água, componentes intermediários do óleo são vaporizados pelo gás), considera-se que a modelagem composicional, embora mais complexa, seja necessária para uma descrição melhor do equilíbrio do sistema de hidrocarbonetos.

Na modelagem composicional, uma equação de estado com parâmetros ajustados ao fluido do reservatório é utilizada para se obter as propriedades do fluido para cada célula do gride a cada iteração. Nesse capítulo, apresentamos algumas equações de estado utilizadas na indústria do petróleo e suas características.

3.2 Equações de estado cúbicas

3.2.1 Equação de van der Waals

A primeira equação de estado (*EoS*) a prever a coexistência de líquido e vapor foi a equação de van der Waals, publicada em 1873. Conforme mostrado na Equação 3.1, essa *EoS* consiste de um termo repulsivo e um termo atrativo.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (3.1)$$

Ao reescrever essa equação em função do volume é possível entender porque é chamada de cúbica (Equação 3.2).

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p}\bar{V} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (3.2)$$

Em que:

- p é a pressão;

¹Muitas vezes, os modelos de fluxo consideram os reservatórios isotérmicos, sem grande prejuízo para os resultados.

- R é a constante molar dos gases;
- T é a temperatura;
- \bar{V} é o volume molar;
- b é uma medida do tamanho das moléculas (co-volume);
- a é uma medida das forças de atração entre as moléculas.

Para as substâncias puras, a e b podem ser calculados em função de suas propriedades críticas (escritas com “c” subscrito), conforme as Equações 3.3 e 3.4, ao se aplicar o critério que todas as equações de estado devem satisfazer, de que na temperatura crítica (T_c) as derivadas primeira e segunda da pressão com o volume molar devem ser constantes e iguais a zero.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3.3)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.4)$$

Segundo MICHELSEN e MOLLERUP (24), embora a equação de estado proposta por van der Waals seja capaz de descrever corretamente as propriedades e comportamento de fases dos fluidos, ela possui um fator de compressibilidade crítico de 3/8 e, portanto, fornece uma correlação muito ruim para densidades na região crítica, já que o fator de compressibilidade para substâncias puras varia de 0,23 para a água a 0,30 para o hidrogênio.

A EoS de van der Waals abriu caminho para vários modelos de equações de estado cúbicas, que se basearam nela para propor mudanças, sejam para melhorar suas previsões quantitativas ou para estender sua aplicação de substâncias puras para misturas (6). Segundo KONTOGEOORGIS e ECONOMOU (25), dentre todas as inúmeras EoS cúbicas derivadas da EoS de van der Waals, as mais amplamente utilizadas para propósitos práticos são as equações de Soave-Redlich-Kwong e de Peng-Robinson.

3.2.2 Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

REDLICH e KWONG (26) propuseram uma mudança no termo atrativo da equação de van der Waals, como mostra a Equação 3.5.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (3.5)$$

Essa mudança confere um fator de compressibilidade crítico de 1/3 para a EoS de Redlich-Kwong.

SOAVE (27) propôs uma nova forma de calcular a dependência com a temperatura do termo atrativo. A Equação 3.6 ficou conhecida como Soave-Redlich-Kwong, ou pela sigla *SRK*.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)} \quad (3.6)$$

Sendo a relação de a com a temperatura definida pela Equação 3.7:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (3.7)$$

Onde:

$$a_c = \frac{0,42747R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.8)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (3.9)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2 \quad (3.10)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (3.11)$$

Na Equação 3.11, ω é o fator acêntrico, que foi definido por PITZER (28) como consta na Equação 3.12, em que P^{Sat} representa a pressão de vapor.

$$\omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{P^{Sat}}{P_c} \right)_{T=0,7T_c} \quad (3.12)$$

Segundo PEDERSEN e CHRISTENSEN (6), o fator acêntrico pode ser interpretado como uma medida do desvio da forma da molécula daquela de uma esfera.

3.2.3 Equação de estado de Peng-Robinson

PENG e ROBINSON (29) desenvolveram uma equação de estado que, conforme a *SRK*, mantém o termo repulsivo da *EoS* de van der Waals e modifica o termo atrativo. Segundo MICHELSEN e MOLLERUP (24), a diferença entre as duas equações é que a Peng-Robinson fornece correlações um pouco melhores para propriedades volumétricas, embora as diferenças sejam mínimas quando se trata de correlações de equilíbrio de fases. Isso ocorre pois sua predição para o fator de compressibilidade crítico para componentes puros é de 0,307.

A Equação 3.13 mostra a formulação da *EoS* proposta por Peng-Robinson:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (3.13)$$

Onde:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (3.14)$$

$$a_c = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (3.15)$$

$$b = \frac{0,0778RT_c}{P_c} \quad (3.16)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (3.17)$$

$$m = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 & \text{se } \omega < 0,49 \\ 0,379642 + 1,48503\omega - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3 & \text{se } \omega \geq 0,49 \end{cases} \quad (3.18)$$

A segunda expressão de m para a faixa de $\omega > 0,49$ foi uma modificação incluída por Peng e Robinson em 1978.

3.2.4 Regras de mistura

Os cálculos dos parâmetros a e b para cada uma das *EoS* mostrados nas Seções 3.2, 3.2.2 e 3.2.3 referem-se à substâncias puras. Para aplicá-las a misturas é necessário calcular a e b para cada componente da mistura e utilizar uma regra de mistura para compor os parâmetros a e b globais da mistura. A seguir, as Equações 3.19 e 3.20 mostra um exemplo de regra de mistura para uma mistura de N componentes (6).

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad (3.19)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (3.20)$$

Em que z é a fração molar e os índices i e j representa os componentes. Assim, a_{ij} pode ser calculado pela Equação 3.21 (regra de combinação), sendo k_{ij} o coeficiente de interação binária entre os componentes i e j .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.21)$$

Vale ressaltar que, normalmente, os petróleos são compostos por uma infinidade de componentes e, muitas vezes, é necessário agrupar determinados componentes num único pseudocomponente que tenha propriedades médias capazes de representar o conjunto. Normalmente, escolhe-se um número adequado de pseudocomponentes para representar o fluido que está sendo modelado. A escolha dependerá do tipo de fluido e de quais pseudocomponentes podem ou não ser combinados satisfatoriamente em função de suas propriedades físicas.

3.2.5 Correção de volume de Peneloux

Essa correção, representada pelo parâmetro de translação de volume (*volume-shift parameter*), foi apresentada por Peneloux para a equação *SRK* em 1982, pois suas predições para a densidade do líquido eram muito ruins, o que limitava sua aplicação (6). O parâmetro de translação de volume, c , pode ser aplicado diretamente sendo subtraído do volume calculado pelas *EOS* de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson e não modifica as condições de pressão de saturação e as composições das fases em equilíbrio já calculadas (30). Para frações mais leves que C_7 , PÉNELOUX *et al.* (30) sugeriu a Equação 3.22 para o cálculo do valor do *volume shift* para a *EOS SRK*. JHAVERI e YOUNGREN (31) estenderam a aplicação para a *EOS PR* pela Equação 3.23.

$$c = \frac{0,40768RT_c(0,29441 - Z_{RA})}{P_c} \quad (3.22)$$

$$c = \frac{0,50033RT_c(0,25969 - Z_{RA})}{P_c} \quad (3.23)$$

Em que Z_{RA} é o fator de compressibilidade de Rackett definido na Equação 3.24 (32).

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (3.24)$$

Para as frações mais pesadas, PEDERSEN e CHRISTENSEN (6) sugerem a Equação 3.25, onde MM_i é a massa molar do pseudocomponente, ρ_i , a sua massa específica a $15^\circ C$ e V_i^{EOS} seu volume molar calculado por *SRK* ou *PR* sem correção de volumes.

$$c_i = \frac{MM_i}{\rho_i} - \bar{V}_i^{EOS} \quad (3.25)$$

ESPOSITO *et al.* (7) sugerem a Equação 3.26 para as condições do pré-sal.

$$\frac{c_i}{b_i} = 0,0887 \ln MM_i - 0,4668 \quad (3.26)$$

Para misturas pode-se utilizar uma regra linear simples em função do valor do coeficiente de translação de volume (c_i) de cada um dos N componentes, como mostrado na Equação 3.27.

$$c = \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (3.27)$$

3.3 Equação de estado SAFT e termo de associação

A simplicidade das equações de estado derivadas da *EoS* de van der Waals, as tornava interessante para vários seguimentos da indústria, porém, obviamente, elas foram se mostrando limitadas para a modelagem termodinâmica de fluidos nos quais as interações significativas entre moléculas iam além da atração e repulsão. Nesse contexto, seguindo uma abordagem embasada na teoria da perturbação, CHAPMAN *et al.* (33) propuseram uma equação de estado para modelagem de sistemas polares associativos, a *SAFT* (*Statistical Associating Fluid Theory*). Na *SAFT* a energia livre de Helmholtz é calculada pela adição de termos independentes à energia livre de Helmholtz de esferas rígidas, calculada pela modelagem de CARNAHAN e STARLING (34). A Equação 3.28 mostra as parcelas que contribuem para o cálculo da energia livre de Helmholtz, cuja derivada com o volume fornece a equação de estado (pressão em função de temperatura, volume e número de mols).

$$A = A^{hs} + A^{disp} + A^{cadeia} + A^{assoc} \quad (3.28)$$

Em que o sobrescrito:

- *hs* refere-se à parcela atribuída à interação de esferas rígidas (repulsão);
- *disp* refere-se à parcela que considera os efeitos de dispersão, ou seja, interações de longo alcance ou dispersão;
- *cadeia* refere-se à parcela correspondente à formação de cadeias poliméricas, que geram moléculas não-esféricas;
- *assoc* refere-se à parcela que representa a associação molecular entre as cadeias.

As equações cúbicas tradicionais apresentam apenas os termos de repulsão e atração e com modelagem mais simplificadas que os termos de esferas rígidas e dispersão da *SAFT* (7). Ao escopo deste trabalho foge o detalhamento de cada um dos termos da *SAFT*. Nosso interesse está no termo de associação, inicialmente proposto por (35, 36) e utilizado na *SAFT* por CHAPMAN *et al.* (33). Para um componente puro, com M sítios de atração pelas quais pode se associar, assumindo que cada sítio pode ter uma apenas uma ligação, que não haja mais que uma ligação entre quaisquer duas partículas e que não se formem ligações fechadas ou em anéis, a variação de energia de Helmholtz devida à associação é dada pela Equação 3.29:

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_A \left(\ln \chi^A - \frac{\chi^A}{2} \right) + \frac{1}{2}M \quad (3.29)$$

em que χ^A representa a fração de moléculas não associadas pelo sítio A e é dada por:

$$\chi^A = \frac{1}{1 + \sum_B \rho \chi_B \Delta_{AB}} \quad (3.30)$$

em que ρ é a densidade numérica de moléculas e Δ_{AB} é a intensidade de associação entre os sítios A e B , que pode ser escrita como a probabilidade de um sítio de uma certa molécula possuir a distância e a orientação angular compatíveis com o sítio de outra molécula para formar a associação. Considerando as moléculas como esferas rígidas, as características de curto alcance do potencial de associação e a simplificação de JACKSON *et al.* (37) para a integral da “Função de Mayer”² (volume de associação, K_{AB}), a intensidade de associação pode ser escrita de acordo com a Equação 3.31.

$$\Delta_{AB} = 4\pi g^{HS}(\sigma) K_{AB} \left(\exp\left(\frac{\epsilon_{AB}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (3.31)$$

Em que, g^{HS} é a função de distribuição radial de esferas rígidas, e ϵ_{AB} , a energia de associação entre os sítios A e B . CHAPMAN *et al.* (38) redefiniram o volume de associação como $\kappa_{AB} = \frac{4\pi}{\sigma^3} K_{AB}$.

3.4 Equação de estado CPA

Embora a *SAFT* parecesse a solução de todos os problemas, ela se mostrou muito complicada para o uso em larga escala nas indústrias, por envolver cálculos mais complexos e contar com muitos parâmetros ajustáveis para o cálculo dos quais não se contava com muitos dados experimentais. Além do mais, já se possuía muitos

²Um fator de probabilidade de um sítio B pertence a outra molécula ao redor estar em orientação e distância adequadas com um sítio A da molécula central.

bancos de dados de propriedades para o uso das equações cúbicas mais amplamente utilizadas na indústria. Foi nesse contexto que proposta da CPA por KONTOGEORGIS *et al.* (5) encontrou uma excelente oportunidade. A sigla *CPA* significa *Cubic Plus Association*, em português, “cúbica mais associação” e é bem literal em mostrar a ideia de KONTOGEORGIS *et al.* (5). A equação de estado *CPA* combina uma equação de estado cúbica com a fundamentação teórica da teoria da perturbação, já apresentada na Seção 3.3. A formulação da *CPA* conforme apresentada por KONTOGEORGIS *et al.* (5) é mostrada na Equação 3.32.

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a/\sqrt{T}}{\bar{V}(\bar{V} + b)} + \frac{RT}{\bar{V}} \rho \sum_A \left[\frac{1}{\chi^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial \chi^A}{\partial \rho} \quad (3.32)$$

Onde a parte física corresponde à *EoS* cúbica *SRK* e o termo de associação foi proveniente da *SAFT*. X_A representa a fração molar de moléculas não ligadas pelo sítio A e é definido como

$$\chi^A = (1 + \rho \sum_B X^B \Delta^{AB})^{-1} \quad (3.33)$$

Δ representa a força da associação e é aproximada pela Equação 3.34.

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg} \left[\exp(\epsilon^{AB}/kT) - 1 \right] \beta b \quad (3.34)$$

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} \frac{2 - \eta}{2(1 - \eta)^3} \quad (3.35)$$

Sendo:

- $g(d)$ a função de distribuição radial;
- ϵ^{AB} a energia de associação entre os sítios A e B;
- β o parâmetro do termo de associação da CPA.

η é a densidade reduzida, definida como:

$$\eta = \frac{b}{4\bar{V}} \quad (3.36)$$

Segundo KONTOGEORGIS *et al.* (5), apesar de não ser cúbica com respeito ao volume, a *CPA* tem um comportamento próximo do cúbico: três raízes são normalmente encontradas, sendo a menor correspondente ao líquido e a maior ao vapor (uma raiz para temperaturas acima da temperatura crítica).

3.4.1 Versão da CPA apresentada por LI e FIROOZABADI (1)

Depois de apresentada por KONTOGEORGIS *et al.* (5), a CPA foi estudada por vários autores. Nesse trabalho, utilizamos a versão apresentada por LI e FIROOZABADI (1), que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson para descrever a parte física, ou seja, as repulsões de curto alcance e as atrações de dispersão, e o termo de associação para descrever as interações polar-polar dos componentes que se associam. Neste trabalho, a CPA foi utilizada para a modelagem termodinâmica do envelope de precipitação de asfaltenos. Considera-se que os asfaltenos presentes no óleo são capazes de se associar entre si (auto-associação) e com as resinas (associação cruzada). As contribuições física e de associação para a energia livre de Helmholtz residual para essa formulação da CPA estão mostradas nas Equações 3.37 e 3.38, respectivamente.

$$\frac{A_{fis}^R}{nRT} = -\ln(1 - b\rho_m) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_m}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_m} \right) \quad (3.37)$$

$$\frac{A_{ass}^R}{nRT} = N_A x_A \left(\ln \chi_A + \frac{1 - \chi_A}{2} \right) + N_R x_R \left(\ln \chi_R + \frac{1 - \chi_R}{2} \right) \quad (3.38)$$

Por consequência da definição de que asfaltenos podem se auto-associar e ter associação cruzada com as resinas e de que as resinas se associam apenas com os asfaltenos, tem-se que:

$$\chi_A = \frac{1}{1 + \rho_m N_A x_A \chi_A \Delta^{AA} + \rho_m N_R x_R \chi_R \Delta^{AR}} \quad (3.39)$$

e,

$$\chi_R = \frac{1}{1 + \rho_m N_A x_A \chi_A \Delta^{AR}} \quad (3.40)$$

em que:

- ρ_m representa a densidade molar da mistura;
- N_i representa o número de sítios de associação na molécula do componente i , onde $i = A$ se refere a moléculas de asfaltenos e $i = R$, a moléculas de resinas;
- x_i é a fração molar do componente i ;
- χ_i representa a fração molar de moléculas do componente i não ligadas em um dos sítios de associação;
- Δ^{AA} representa a intensidade de associação entre duas moléculas de asfaltenos e é dada pela Equação 3.41:

$$\Delta^{AA} = g^{HS} \kappa_{AA} b_{AA} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AA}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.41)$$

- Δ^{AR} representa a intensidade de associação entre uma molécula de asfaltenos e uma molécula de resina é dada pela Equação 3.42:

$$\Delta^{AR} = g^{HS} \kappa_{AR} b_{AR} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AR}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.42)$$

Os valores de κ_{AA} e κ_{AR} se referem, respectivamente, ao volume de associação entre moléculas de asfaltenos e entre moléculas de asfaltenos e resinas. ϵ^{AA} e ϵ^{AR} representam a energia da auto-associação entre moléculas de asfaltenos e a energia da associação cruzada entre asfaltenos e resinas, respectivamente. A regra de mistura utilizada para o cálculo de b_{AA} e b_{AR} é a média aritmética, ou seja, $b_{AA} = b_A$ e $b_{AR} = (b_A + b_R)/2$. Para os quatro parâmetros da CPA: κ_{AA} , κ_{AR} , ϵ^{AA} e ϵ^{AR} não se utiliza regras de mistura, eles são apenas atribuídos, seja pelos valores sugeridos pelos autores ou pelos valores otimizados na estimação de parâmetros.

Na formulação de LI e FIROOZABADI (1), o número de sítios de associação, N_i , é igual a 4, tanto para moléculas de asfaltenos como de resinas ($N_A = N_R = 4$). Os autores consideram, também, que esses sítios são indistinguíveis.

3.5 *Softwares* para ajuste de EoS atualmente disponíveis

Comumente, as principais empresas desenvolvedoras de *softwares* para modelagem e simulação de reservatório disponibilizam, também, na sua suite, um *software* para o ajuste dos parâmetros da EoS aos dados experimentais dos testes mais comuns de caracterização de fluidos realizados na indústria, que já foram mostrados no Capítulo 2. São eles:

- Liberação *Flash*;
- Liberação Diferencial;
- Liberação a Composição Constante;
- Teste de Inchamento.

Dentre as equações de estado disponíveis para o ajuste, normalmente figuram as cúbicas mais utilizadas na indústria: Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong Modificada e Peng-Robinson. Equações de estado como a CPA, embora estejam

sendo bastante estudadas na literatura e venham sendo utilizadas com sucesso na modelagem termodinâmica de alguns sistemas, não estão implementadas nos *softwares* disponíveis para a indústria de petróleo e gás.

Como a grande maioria dos simuladores de reservatório possui implementações somente para o cálculo do equilíbrio bifásico (líquido/gás) para a fase óleo, as ferramentas disponíveis para a modelagem termodinâmica dos fluidos por equações de estado trabalham especialmente com cálculo de estabilidade e cálculo de *flash* para sistemas bifásicos. Alguns *softwares* possuem rotinas para o cálculo *flash* com três fases, mas não fornecem a possibilidade de se ajustar os parâmetros das equações de estado a partir de dados de pressão de *onset* superior e PVT, por exemplo.

As rotinas implementadas para o cálculo *PVT* também não estão preparadas para tratar uma situação em que se encontre um equilíbrio líquido-líquido ou um ponto de bolha heterogêneo. Embora, como será mostrado no Capítulo 5, equações cúbicas também sejam capazes de apresentar esse comportamento, dependendo do conjunto de parâmetros utilizado para ajustar os dados experimentais, os *softwares* do mercado não possuem rotinas para calcular as propriedades *PVT* de forma adaptada caso haja formação de uma segunda fase líquida.

Esse tipo de ferramenta, disponível hoje no mercado, permite que se ajuste de forma satisfatória a grande maioria dos petróleos encontrados, porém, quando se trata de petróleos com maior complexidade, por exemplo, que apresentam precipitação de uma segunda fase líquida rica em asfaltenos, esses *softwares* falham em permitir um ajuste mais detalhado.

A ferramenta que apresentamos aqui visa preencher uma lacuna hoje existente na indústria para a modelagem de petróleos que apresentam, além de uma fase líquida e vapor, uma terceira fase, rica em asfaltenos, dentro da faixa de pressões de produção. A ferramenta é baseada numa rotina de cálculo de *flash* trifásico e teste de estabilidade com equações cúbicas clássicas e com a *CPA*. Além dos dados experimentais convencionais, inclui a possibilidade de ajuste dos parâmetros a dados de ensaios de precipitação de asfaltenos, modelando-os como uma segunda fase líquida, mais densa, em equilíbrio. O ajuste de parâmetros é possível pela integração do *ESTIMA* (39), pacote para a estimação de parâmetros desenvolvido na *COPPE*, com subrotinas de estabilidade e cálculo *flash* desenvolvidas no *RERI* e no *ATOMS*.

Capítulo 4

Simulador de Propriedades PVT e envelope de precipitação de asfaltenos

O simulador de propriedades *PVT* utilizado neste trabalho possui uma interface em *MSExcels* com programação em código *VBA*, que permite ao usuário entrar com os parâmetros do fluido a serem utilizados na equação de estado e com informações de dados experimentais, que incluem:

- Análise *PVT* completa, com expansão a composição constante acima da P_{Sat} e liberação diferencial abaixo da P_{Sat} e cálculo de *RGO* e *API* da liberação *flash*;
- Teste de inchamento;
- Envelope de precipitação de asfaltenos.

Os arquivos de entrada são, então, escritos para o programa principal que se baseia numa rotina de *flash* trifásico com teste de estabilidade (Seção 4.1) integrada a um estimador de parâmetros (Seção 4.5), que permite a escolha dos parâmetros da equação de estado para seu ajuste otimizado aos dados experimentais.

O programa funciona em dois diferentes modos: “Simulação” e “Estimação”. No modo “Simulação” os parâmetros de entrada para cada pseudocomponente do fluido fornecidos pelo usuário são utilizados diretamente na equação de estado e fornecem como saída os valores calculados para cada um dos experimentos que se deseja reproduzir. No modo “Estimação” o usuário também fornece os parâmetros dos pseudocomponentes da equação de estado, porém, escolhe alguns que serão otimizados além de escolher os experimentos que ele deseja reproduzir com a otimização desses parâmetros. Nesse modo, de fato se utiliza o estimador de parâmetros para obter o melhor ajuste dos dados experimentais, respeitados os pesos a cada um deles

atribuídos, à equação de estado dentro dos limites escolhidos pelo usuário para a variação de cada um dos parâmetros otimizados.

A Figura 4.1 mostra a interface principal do programa, onde se pode ter acesso às planilhas de entrada e saída de informações, assim como, aos botões para execução dos códigos *VBA* e *Fortran*. A entrada de dados se inicia com a inserção dos parâmetros da equação de estado para o fluido na planilha mostrada na Figura 4.2 (acessada pelo botão “Inserir Parâmetros de Fluido” ou “Ir para”, caso já tenha sido criada) e podem ser, posteriormente, otimizados conforme se comentou e se mostrará adiante. Os dados experimentais podem ser inseridos nas planilhas acessadas pelos botões “Inserir Análise PVT”, “Inserir Envelope de Asfaltenos” e “Inserir Teste de Inchamento”, que são mostradas nas seções que tratam da implementação de cada um desses testes (Seções 4.3.2, 4.2 e 4.3.3). Os botões “Rodar Simulação” e “Rodar Estimação” são responsáveis por criar os arquivos texto de entrada (a partir dos dados fornecidos na planilha) para o programa em Fortran e o executam, após o fim da execução os resultados podem ser visualizados, automaticamente ou através dos botões “Visualizar Resultados”. Antes de rodar uma estimativa também é necessário escolher os parâmetros a serem utilizados na regressão através da planilha acessada pelo botão “Escolher Parâmetros de Regressão”, que será mostrada na Seção 4.5.4. Caixas vermelhas ao lado dos botões com função de inserir informações indicam que essas informações ainda não foram inseridas e caixas verdes, que as mesmas já foram inseridas. Caixas vermelhas ao lado de botões de visualização significam que essas visualizações ainda não estão disponíveis e caixas verdes, que já estão disponíveis. No caso dos botões que chamam o programa para execução, caixas verdes significam que as informações prévias necessárias para disponibilizar a execução do programa nesse modo (“simulação” ou “estimação”) já foram inseridas e caixas vermelhas, que ainda é necessário incluir informações imprescindíveis para que se possa executar o programa.

Como se pode observar na Figura 4.2, os dois primeiros pseudocomponentes do fluido são “asfaltenos” e “resinas”. Isso se deve ao fato de que, na implementação da *CPA* utilizada, o primeiro pseudocomponente se autoassocia e se associa de forma cruzada com o segundo pseudocomponente. Para os demais componentes não há associação. Quando a planilha é utilizada apenas para os cálculos com a *EoS* de *PR*, ou seja, quando os parâmetros de volume e energia da associação forem nulos, a ordem dos pseudocomponentes na tabela não terá influência nos resultados.

Devido aos altos valores encontrados para as massas molares das resinas e dos asfaltenos (e a possível dificuldade de honrar a massa molar experimental da fração C_{20+} apenas com esses dois pseudocomponentes) para fins de balanço, também se permite que um 3º pseudocomponente mais leve seja considerado para compor a fração mais pesada do petróleo. No entanto, nenhum efeito de associação é atribuído

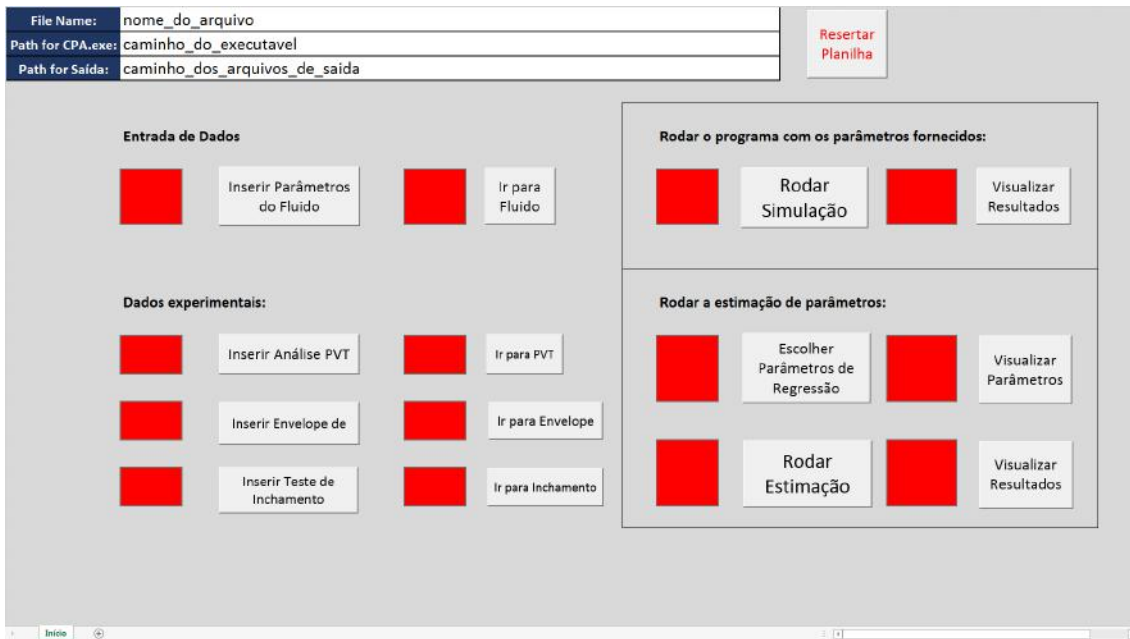


Figura 4.1: Interface do programa: planilha inicial. Em que se tem acesso a entrada de dados de fluido e dados experimentais e onde se permite executar o programa uma vez que as informações necessárias tenham sido preenchidas.

a esse pseudocomponente, ele tão somente a chamada “fração leve” do C_{20+} (40).

Nas seções que se seguem os módulos que compõem o programa são explicados em detalhe. Basicamente, serão detalhadas as rotinas de *flash* e estabilidade, de cálculo do envelope de asfaltenos, de cálculo das propriedades *PVT* e de estimação de parâmetros.

4.1 Rotina de Flash com CPA e teste de estabilidade

Foi utilizada uma rotina de cálculo de flash trifásico com a equação de estado *CPA* implementada em Fortran desenvolvida inicialmente pelo *RERI* (Reservoir Engineering Research Institute) e melhorada no *ATOMS*. A rotina recebe como entrada os parâmetros da equação de estado $(T_c^i, P_c^i, \omega_i, MM_i, k_{i,j}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{AR}, \kappa_{AA}, \kappa_{AR})^1$, a composição global da mistura e as condições de pressão e temperatura, e realiza as seguinte etapas de cálculo, que estão esquematizadas na Figura 4.3.

1. Teste de estabilidade para mistura em fase única;
2. Se for estável, a mistura está em uma única fase e as propriedades são calculadas, se a fase única não for estável prossegue-se para o cálculo do flash bifásico;

¹O algoritmo original não recebe valores do coeficiente de translação de volumes, $VShift_i$, que foi incluído na rotina conforme descrito na Seção 4.3.1

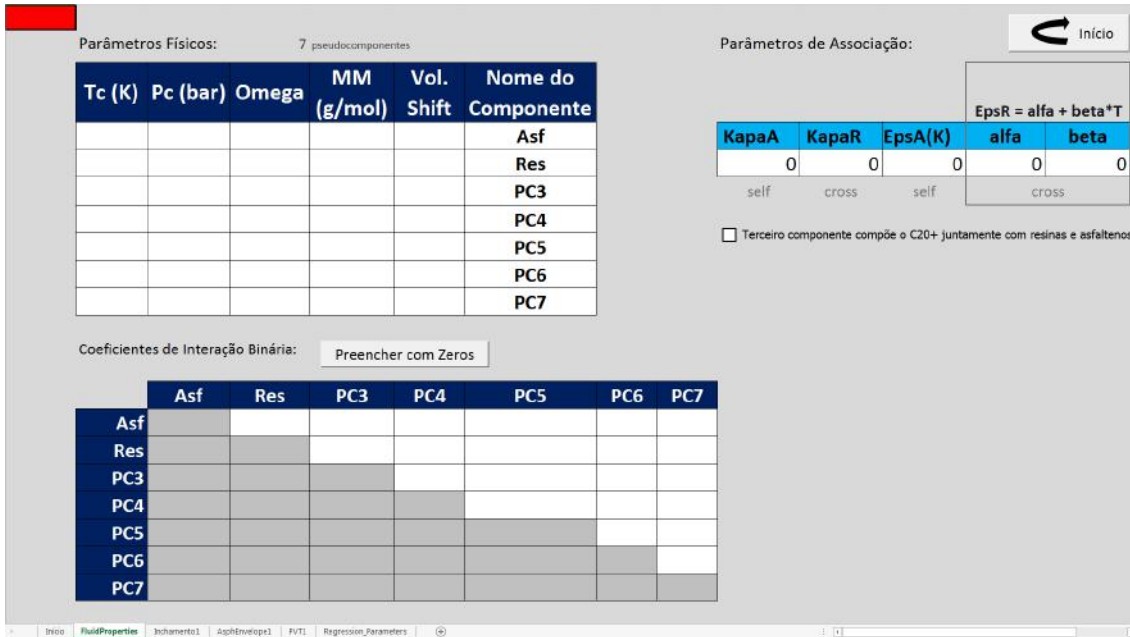


Figura 4.2: Interface do programa: planilha de entrada de dados para a equação de estado. No exemplo, um fluido com 7 pseudocomponentes.

3. Se o cálculo do flash bifásico for bem sucedido, faz-se o teste de estabilidade para a mistura em duas fases;
4. Se for estável, a mistura está em duas fases e são calculadas as propriedades de ambas as fases, caso contrário, prossegue-se para o flash trifásico;
5. Se o cálculo do flash trifásico for bem sucedido, considera-se que a mistura é trifásica nessas condições de P e T e são calculadas as propriedades das fases.

LI e FIROOZABADI (2) descrevem os detalhes das implementações desse algoritmo de flash trifásico. Na sequência, seção 4.1.1, faremos um resumo dessa implementação.

4.1.1 Resumo da implementação de LI e FIROOZABADI (2)

Dada uma mistura com C componentes cuja composição global é definida pelo vetor n_i , o primeiro passo é determinar, para a pressão p e temperatura T de interesse, se a mistura é estável em uma única fase. No teste de estabilidade é utilizada a função de distância ao plano tangente (TPD - *Tangent Plan Distance*) da energia livre de Gibbs molar reduzida, dada por:

$$TPD(y_i^{est}) = \sum_{i=1}^C \left[\ln \phi_i(y_i^{est}) + \ln y_i^{est} - \ln \phi_i(z_i^{teste}) - \ln z_i^{teste} \right] \quad (4.1)$$

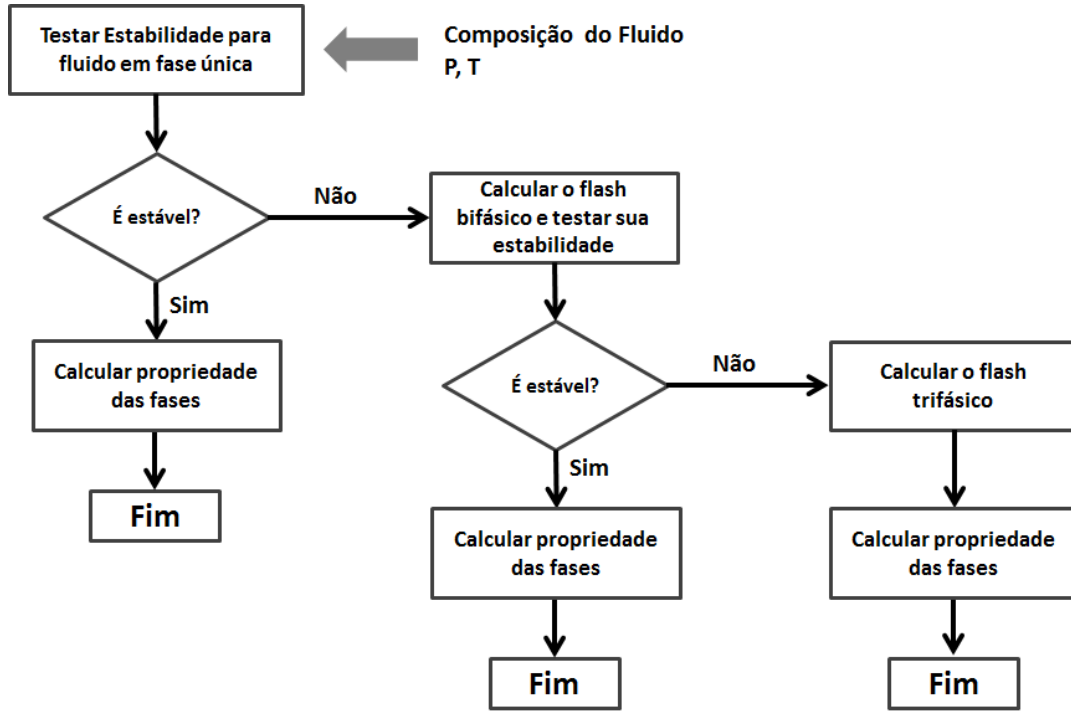


Figura 4.3: Algoritmo de flash trifásico com a *CPA* utilizado no programa (2).

Na Equação 4.1, y_i^{est} e z_i^{teste} se referem às composições das fases na estimativa inicial e na fase teste, respectivamente (a fase teste é aquela para a qual se quer testar a estabilidade) e $\phi_i(y_i^{est})$ e $\phi_i(z_i^{teste})$ são os respectivos coeficientes de fugacidade do componente i . Quando se trata da estabilidade em uma única fase, z_i^{teste} é a composição global n_i . Apenas resolver o problema de minimização da energia livre de Gibbs pelo método da *TPD*, no entanto, não é suficiente para garantir a detecção da instabilidade, pois a solução é muito dependente das estimativas iniciais. É muito comum a utilização da correlação de Wilson (Equação 4.2 – onde, i representa o índice do pseudocomponente e K_i , P_c^i , T_c^i , ω_i representam sua constante de equilíbrio, sua pressão crítica, sua temperatura crítica e seu fator acêntrico, respectivamente) como estimativa inicial para a constante de equilíbrio no caso do equilíbrio líquido-vapor, porém esse tipo de abordagem pode não se mostrar suficiente no caso em que coexistem mais de uma fase líquida. Portanto, outras estimativas iniciais para K_i podem ser usadas para se ter mais chance de sucesso na detecção da instabilidade em uma região de *ELL* (4). Um possível vetor de estimativas iniciais (utilizado nessa implementação) é mostrado na Equação 4.3.

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{P_c^i}{P} \right) + 5,373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_c^i}{T} \right) \quad (4.2)$$

$$K_i^{stab} = \left[K_i^{Wilson}, \frac{1}{K_i^{Wilson}}, \sqrt[3]{K_i^{Wilson}}, \frac{1}{\sqrt[3]{K_i^{Wilson}}}, K_i^{new} \right] \quad (4.3)$$

em que, K_i^{new} , por exemplo, representa uma composição, na fase incipiente, de 90% de um dos pseudocomponentes e os 10% restantes divididos igualmente entre os demais pseudocomponentes, fornecendo C estimativas iniciais para o vetor K_i , uma vez que cada um dos pseudocomponentes pode ser assumido como tendo uma composição inicial de 90% na fase incipiente. A formulação de K_i^{new} , que representa as estimativas iniciais utilizadas em cada teste de estabilidade, é apresentada na Equação 4.4.

$$\begin{cases} K_i^{new} = 0,9/z_i^{teste} \\ K_j^{new} = [0,1/(C-1)]/z_i^{teste} (j \neq i) \end{cases} \quad (4.4)$$

A solução numérica da Equação 4.1 é feita pelo método *BFGS-quasi-Newton*, com uma modificação da equação para solução de mínimo local sem restrições proposta por MICHELSEN (41), onde detalhes sobre a implementação pode ser encontrados.

O equilíbrio em duas fases satisfaz a condição de igualdade de fugacidades de cada componente em cada fase, que pode ser escrita em função razão de equilíbrio, $K_{yi} = y_i/x_i$, como consta na Equação 4.5, que fornece C . Representa-se as duas fases como x e y , sendo x a fase escolhida como referência.

$$\ln K_{yi} = \ln \phi_{xi} - \ln \phi_{yi} (i = 1 \text{ a } C) \quad (4.5)$$

A restrição restante para a solução do equilíbrio bifásico vem da equação de Rachford-Rice (Equação 4.6).

$$RR_y = \sum_{i=1}^C (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^C \frac{n_i(K_{yi} - 1)}{1 + \beta_y(K_{yi} - 1)} = 0 \quad (4.6)$$

Em que β_y é a fração molar da fase y . As equações são resolvidas para K_{yi} e β_y e as composições são obtidas por:

$$x_i = \frac{n_i}{1 + \beta_y(K_{yi} - 1)}, y_i = K_{yi}x_i (i = 1 \text{ a } C) \quad (4.7)$$

A solução numérica do equilíbrio bifásico é feita pelo método das substituições sucessivas em que a Equação 4.5 é utilizada para atualizar os valores das razões de equilíbrio em cada iteração do *loop* externo e pelo método de Newton, para a solução da Equação 4.6 com as razões de equilíbrio atualizadas no *loop* interno. A estimativa inicial para o vetor das razões de equilíbrio, K_{yi} , vem do teste de estabilidade realizado na etapa anterior (é utilizado o K_{yi} que forneceu o menor valor da *TPD*). A estimativa inicial para β_y , por sua vez, é obtida através da solução da Equação 4.6 pelo método da bisseção unidimensional.

Após a solução do equilíbrio bifásico, o teste de estabilidade para essa condição é realizado para a fase com maior massa molar.

Para o equilíbrio trifásico, tomando novamente a fase x como referência, tem-se duas equações para a igualdade de fugacidades (Equação 4.8) e também duas restrições pela equação de Rachford and Rice (Equação 4.9).

$$\begin{cases} \ln K_{yi} = \ln \phi_{xi} - \ln \phi_{yi} (i = 1 \text{ a } C) \\ \ln K_{zi} = \ln \phi_{xi} - \ln \phi_{zi} (i = 1 \text{ a } C) \end{cases} \quad (4.8)$$

$$\begin{cases} RR_y = \sum_{i=1}^C (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^C \frac{n_i(K_{yi}-1)}{1+\beta_y(K_{yi}-1)+\beta_z(K_{zi}-1)} = 0 \\ RR_z = \sum_{i=1}^C (z_i - x_i) = \sum_{i=1}^C \frac{n_i(K_{zi}-1)}{1+\beta_y(K_{yi}-1)+\beta_z(K_{zi}-1)} = 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

O sistema formado pelas Equações 4.8 e 4.9 é resolvido para K_{yi} , K_{zi} , β_y e β_z e as composições são obtidas por:

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{n_i}{1+\beta_y(K_{yi}-1)+\beta_z(K_{zi}-1)}, \\ y_i &= K_{yi}x_i, z_i = K_{zi}x_i (i = 1 \text{ a } C) \end{aligned} \quad (4.10)$$

A solução do *flash* trifásico é análoga ao do bifásico, com a utilização do método das substituições sucessivas acoplado ao método de Newton para a solução do sistema formado pelas equações de igualdade de fugacidade e as restrições de Rachford-Rice. As estimativas iniciais para K_{yi} e K_{zi} são provenientes do teste de estabilidade em duas fases realizado antes do *flash* e as estimativas iniciais para β_y e β_z , da solução da Equação 4.9 pelo método da bisseção bidimensional. Mais detalhes sobre a implementação podem ser encontrados em LI e FIROOZABADI (2).

4.2 Algoritmo para cálculo do Envelope de Precipitação de asfaltenos

A rotina de cálculo de *flash* com estabilidade desenvolvida inicialmente pelo *RERI*, descrita na Seção 4.1, permitia apenas o cálculo do equilíbrio de fases (bifásico ou trifásico) de um fluido em determinadas P e T . Portanto, para se obter as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos para um dado conjunto de parâmetros, deveria ser escrito um algoritmo para o cálculo dessas pressões — pressão de bolha heterogêneo, pressão de *onset* superior (*POS*) e pressão de *onset* inferior (*POI*) — em determinada temperatura.

A primeira e mais simples iniciativa consistiu em utilizar a rotina de *flash* trifásico já implementada e escrever uma rotina para fazer repetidamente os cálculos descritos na Seção 4.1 com diferentes valores de pressão para uma dada temperatura, a fim de encontrar cada uma das pressões do envelope de fases.

A fim de evitar cálculos desnecessários, foram utilizadas apenas as partes do algoritmo de *flash* minimamente necessárias para a determinação do número de fases apresentado à pressão de teste, na temperatura em que o envelope seria calculado.

Por exemplo, a rotina para cálculo da pressão de *onset* superior faz apenas o cálculo de estabilidade para saber se a mistura está em uma fase: se a mistura está estável em uma fase, basta reduzir a pressão para atingir o limiar de precipitação de asfaltenos; caso contrário, não é necessário fazer o *flash*, apenas aumentar a pressão e testar novamente a estabilidade da mistura em uma única fase.

Seguindo o mesmo raciocínio, as rotinas para cálculo das pressões trifásica e de onset inferior também não precisam da etapa de cálculo do *flash* trifásico quando a mistura não for estável em duas fases, basta-nos utilizar esse resultado (da estabilidade ou não em duas fases) para aumentar ou reduzir a pressão em função de que pressão do envelope estamos procurando.

Apesar da simplificação das etapas, os algoritmos supracitados incorrem num tempo grande para a determinação do envelope de precipitação de asfaltenos e, desse modo, acabam se tornando inviáveis para a estimação de parâmetros, em que cálculos do envelope devem ser feitos a cada iteração, para cada novo conjunto de parâmetros.

Uma segunda abordagem consistiu no uso de rotinas para cálculo de pressão de bolha e orvalho, pois se tratam de cálculos que convergem mais rapidamente em comparação com sucessivos cálculos *flash*. Na Seção 4.2.2, apresenta-se o algoritmo do método *Phi*, bastante utilizado para a determinação da pressão de bolha (ou de orvalho) de um fluido.

Os algoritmos para cálculo de pressão de bolha, no entanto, foram desenvolvidos para fluidos que apresentem duas fases, no equilíbrio L-V, e não para o equilíbrio L-L-V, ou seja, uma pressão de bolha heterogênea, como é o caso que queremos representar. Mais adiante, na Seção 4.2.2, discutiremos como foram feitas adaptações no algoritmo de ponto de bolha para que se obtivesse corretamente a pressão do ponto de bolha heterogêneo (ou trifásico com fase vapor incipiente).

Considerando que as rotinas de ponto de bolha foram desenvolvidas para encontrar uma pressão (ou temperatura) de interface entre uma região de uma única fase e uma região de duas fases numa dada temperatura (ou pressão), seria possível, em teoria, utilizar esse tipo de algoritmo para o cálculo da pressão de *onset* superior. Os testes realizados nos permitiram perceber que a estimativa inicial para o vetor do fator de equilíbrio é fundamental para a convergência da rotina para o valor da pressão na interface. Alguns valores iniciais foram testados com sucesso para a obtenção da pressão da interface entre os dois líquidos, porém a rotina não apresentava robustez em convergir para a pressão correta em todas as temperaturas testadas. Enfatizamos que as constantes de equilíbrio do tipo K_i^{new} na Equação 4.4 são as estimativas iniciais mais adequadas para este tipo de cálculo, sendo o asfalteno o componente com fração molar igual a 0,9 na fase incipiente.

Para obter um algoritmo mais confiável para o cálculo da pressão de *onset* su-

perior, numa terceira e última abordagem, foi implementado o algoritmo citado por CARMO (42), com o cálculo do sistema de equações do *flash* bifásico com $\beta = 0$ e T como entrada a fim de se obter como saída as razões de equilíbrio e P , nesse caso P é a pressão de experimental *onset* superior. A metodologia é mostrada com mais detalhes na Seção 4.2.1.

CARMO (42) também estende seu trabalho para o cálculo do equilíbrio de múltiplas fases e foi feita uma tentativa de implementar a rotina sugerida para três fases, esperando utilizá-la para o cálculo da pressão de bolha heterogênea e da pressão de *onset* inferior. No entanto, a rotina necessita de duas estimativas iniciais para o fator de equilíbrio, K_{zx} e K_{yx} , o que não é tão trivial para um sistema com duas fases líquidas, e encontramos dificuldade em fazê-la convergir.

A Figura 4.4 mostra a interface gráfica onde são inseridos os dados experimentais do envelope de precipitação de asfaltenos no programa e, também, onde se aplicam os pesos que serão utilizados na estimação de parâmetros. Nas seções a seguir tratamos com mais detalhes como são feitos os cálculos de cada uma das pressões do envelope pelo programa.

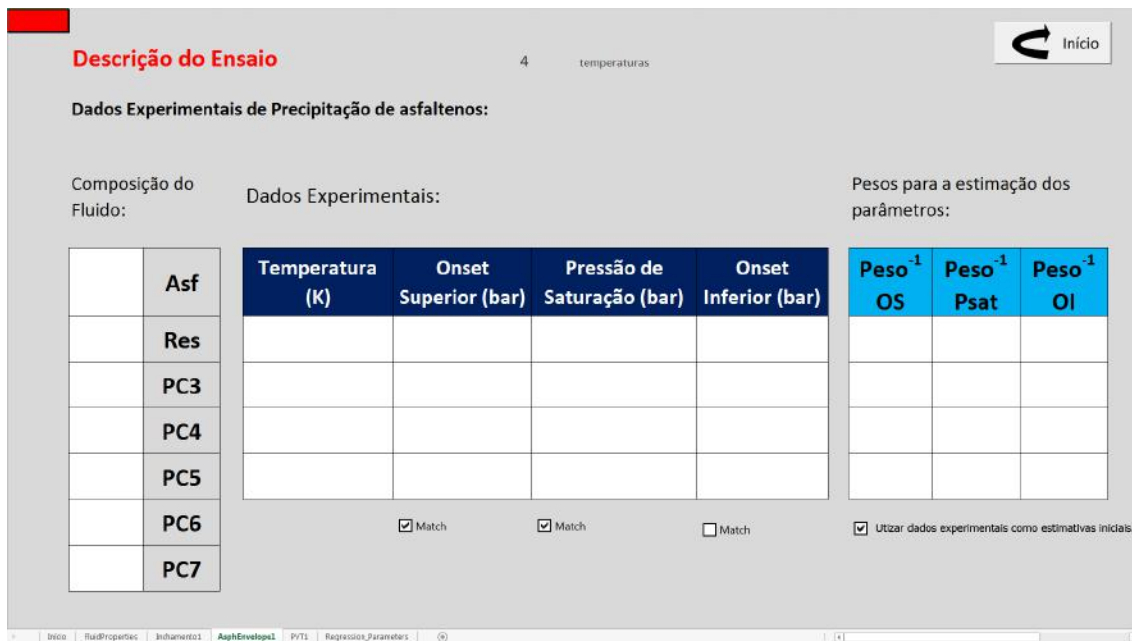


Figura 4.4: Interface do programa: planilha para inserir dados experimentais de envelope de asfaltenos. No exemplo, serão inseridas as pressões do envelope para 4 diferentes temperaturas.

4.2.1 Cálculo da Pressão de Onset Superior

Como mencionado na introdução desta seção, cálculos repetidos de *flash*, ou simplesmente, teste de estabilidade, com várias pressões para uma dada temperatura até que haja a convergência tornam o cálculo das pressões do envelope de asfaltenos demasiadamente lentos.

A Figura 4.5 mostra a rotina implementada para o cálculo da pressão de *onset* superior, adaptada de CARMO (42).

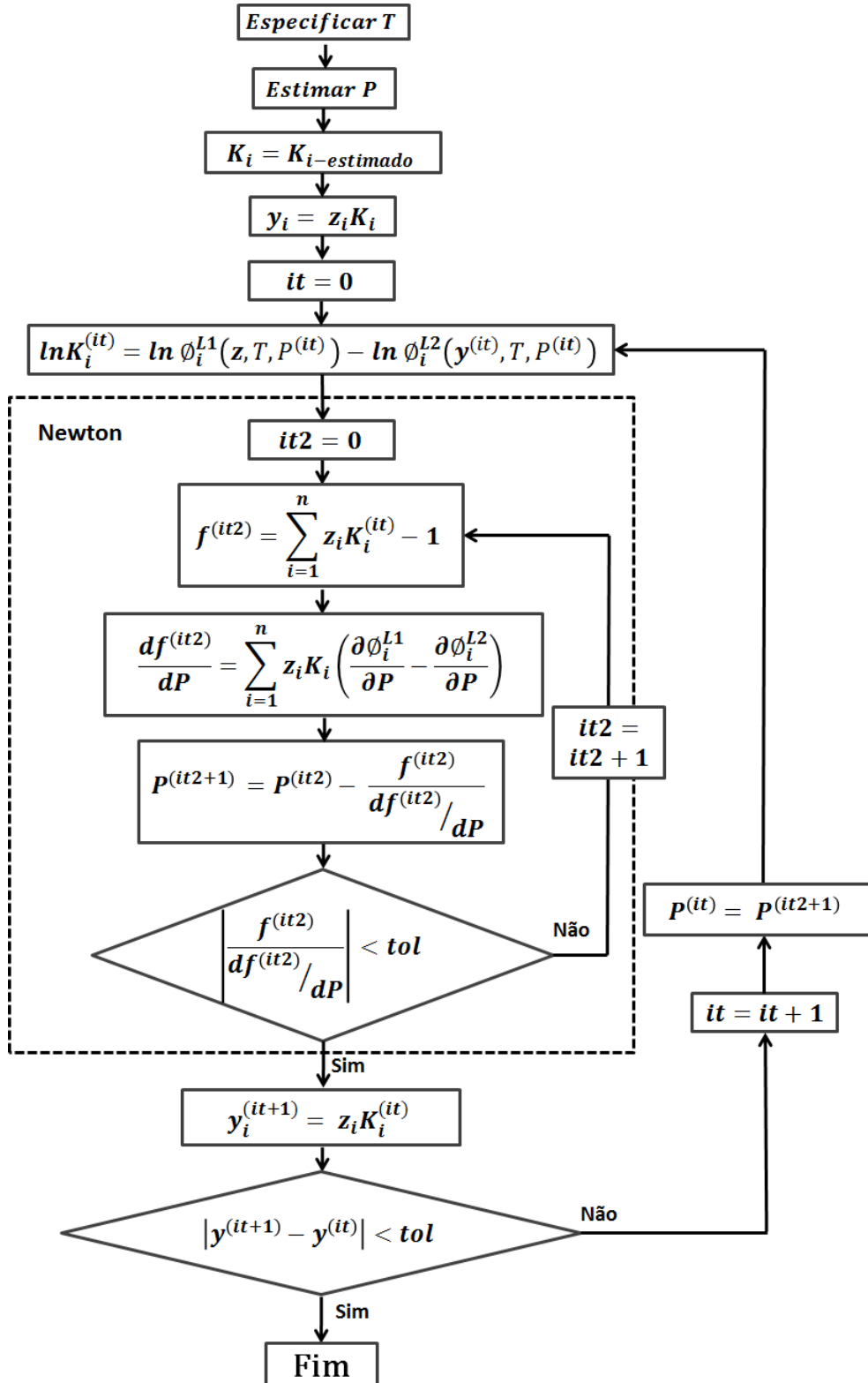


Figura 4.5: Algoritmo de cálculo de pressão de onset superior (ELL com a fase rica em asfalto incipiente).

O algoritmo consiste na solução do sistema mostrado na Seção 4.1.1 para a solução do equilíbrio bifásico, escrito apenas de maneira diferente, mas que é formado pelas condições de igualdade de fugacidades e de somatório das frações molares iguais à unidade. Diferente da implementação original da *CPA* utilizada no programa, que conta com a especificação das variáveis T e P para a solução do vetor das razões de equilíbrio (K_{yi} 's) e da fração molar da segunda fase (β_y), nesse caso, as variáveis especificadas são β_y e T a fim de se obter como saída o vetor K_y e P . Esse algoritmo pode ser utilizado para o cálculo da pressão de onset superior por se tratar da região do envelope de asfaltenos em que se observa a interface entre a região de uma fase, para pressões acima de POS , e de duas fases, para pressões abaixo de POS . Seguindo o mesmo raciocínio, o algoritmo também pode ser utilizado para o cálculo da pressão de saturação em sistemas bifásicos.

A solução do sistema é feita por um método híbrido, que combina o método das substituições sucessivas com o método de Newton. O primeiro passo para a solução consiste em atribuir valores iniciais às variáveis. Para P o valor atribuído, ou estimado, é o valor experimental informado pelo usuário para a POS em cada temperatura em que o envelope será calculado. Há também a opção de utilizar como estimativa inicial de POS o valor convergido na temperatura anterior e utilizar o valor experimental somente para a primeira temperatura do envelope. Também é necessário utilizar uma boa estimativa inicial para a razão de equilíbrio. A estimativa que utilizamos é proveniente do teste de estabilidade em uma única fase do fluido na composição global, cujo vetor de K'_i s iniciais está descrito na Seção 4.1.1. Também acrescentamos aos valores de K_y que saem do teste de estabilidade, o K_{Wilson} , $\sqrt[3]{K_{Wilson}}$ e o K_y formado pela composição de 90% do componente asfalteno e 10% divididos igualmente entre os demais. O algoritmo é inicializado com a primeira estimativa. Caso não convirja, as outras estimativas iniciais disponíveis para K_y vão sendo utilizadas para rodá-lo novamente.

A fase “x”, considerada como a fase contínua, tem a composição global nesse caso ($\beta = 0$) e com a estimativa inicial é possível calcular a composição da fase incipiente “y” multiplicando a composição global de cada componente por sua respectiva razão de equilíbrio e, então, começa de fato o algoritmo. Primeiramente, as razões de equilíbrio são recalculadas em função dos coeficientes de fugacidades das fases (Equação 4.5). Na sequência é utilizado o método de Newton para resolver a função resíduo, f e atualizar o valor da P . As Equações 4.11 a 4.13 mostram a função resíduo, sua derivada com a pressão e a forma como é atualizada a pressão, respectivamente. Os sobrescritos (*it*) e (*it2*) referem-se às iterações no método das substituições sucessivas e no método de Newton, respectivamente.

$$f^{(it2)} = \sum_{i=1}^C z_i K_i^{(it)} - 1 \quad (4.11)$$

$$\frac{df^{(it2)}}{dP} = \sum_{i=1}^C z_i K_i^{(it)} \left(\frac{\partial \phi_i^{L1}}{\partial P} - \frac{\partial \phi_i^{L2}}{\partial P} \right) \quad (4.12)$$

$$P^{(it2+1)} = P^{(it2)} - \frac{f^{(it2)}}{\frac{df^{(it2)}}{dP}} \quad (4.13)$$

Após cada atualização de pressão dentro do método de Newton as composições da fase incipiente (“y”) são atualizadas e o procedimento se repete até que haja convergência das composições da fase incipiente.

4.2.2 Cálculo da Pressão de Saturação Heterogênea

Como já foi mencionado, os algoritmos convencionais para cálculo de pressão de bolha, como o Método Phi (ou método simétrico), mostrado na Figura 4.6, foram desenvolvidos para o equilíbrio L-V.

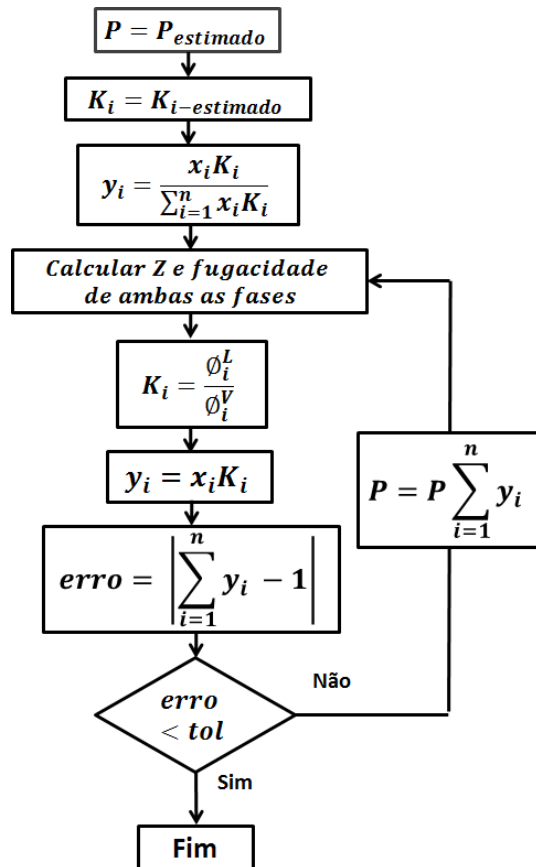


Figura 4.6: Algoritmo de cálculo de pressão de bolha pelo método Phi (adaptado de CARMO (3)).

Ao testar o algoritmo com um fluido que apresenta ponto de bolha heterogêneo

(ou seja, equilíbrio L-L-V com fase vapor incipiente), utilizando como a estimativa inicial da constante de equilíbrio a equação proposta por Wilson (Equação 4.2) foi possível perceber que há convergência para um valor próximo da pressão de bolha, mas não para seu valor exato. Isso pode ser observado ao submeter a mistura a um *flash* a temperatura de interesse e à pressão fornecida pela rotina de ponto de bolha. Foi proposta, então, uma correção para a pressão de bolha fornecida pelo algoritmo.

No caso em que a pressão em que surge a primeira bolha de gás ocorre numa região trifásica, o algoritmo tradicional para cálculo de pressão de bolha foi adaptado da seguinte forma (como também mostra a Figura 4.7):

1. Em primeiro lugar, utiliza-se como entrada a composição da global da mistura como estando na fase líquida, e partindo da estimativa inicial para a pressão (que na primeira iteração será igual ao valor experimental) e para as constantes de equilíbrio (K_{Wilson}), calcula-se a pressão de saturação (bolha) pelo algoritmo convencional.
2. Convergido o algoritmo para a pressão P_{B2} , faz-se um *flash* trifásico da mistura na pressão calculada.
3. Se o resultado do *flash* for de mais de um fase líquida em equilíbrio, utilizamos a composição do líquido mais leve (comparação pelas massas específicas, conforme será comentado na seção 4.3.1) e entramos novamente na rotina para cálculo da pressão de saturação.
4. Quando não houver mais diferença entre a pressão de entrada (pressão de bolha calculada com o algoritmo convencional na iteração anterior, P_{B1}) e de saída da rotina (pressão de bolha calculada com o algoritmo convencional na iteração atual, P_{B2} , com a composição da fase contínua igual a do líquido leve obtido no flash a T e P_{B1}) terá sido obtida a pressão de saturação trifásica.

O algoritmo foi testado e funciona satisfatoriamente, convergindo em poucas iterações para a pressão de bolha heterogênea. A interpretação é que, já que o segundo líquido, bem mais viscoso e pesado, possui em sua composição uma menor quantidade de componentes voláteis, os mesmos encontram-se em solução, principalmente, no líquido mais leve. Portanto, é possível compensar o uso do algoritmo para pressão de bolha bifásica ao se desprezar o líquido mais viscoso e considerar apenas o líquido mais leve, de onde sairá a maior parte dos componentes que formarão a fase gás incipiente. Vale lembrar que, a cada iteração, se realiza um cálculo *flash*, que considera o equilíbrio das três fases na nova pressão e, portanto, a troca de componentes entre as mesmas.

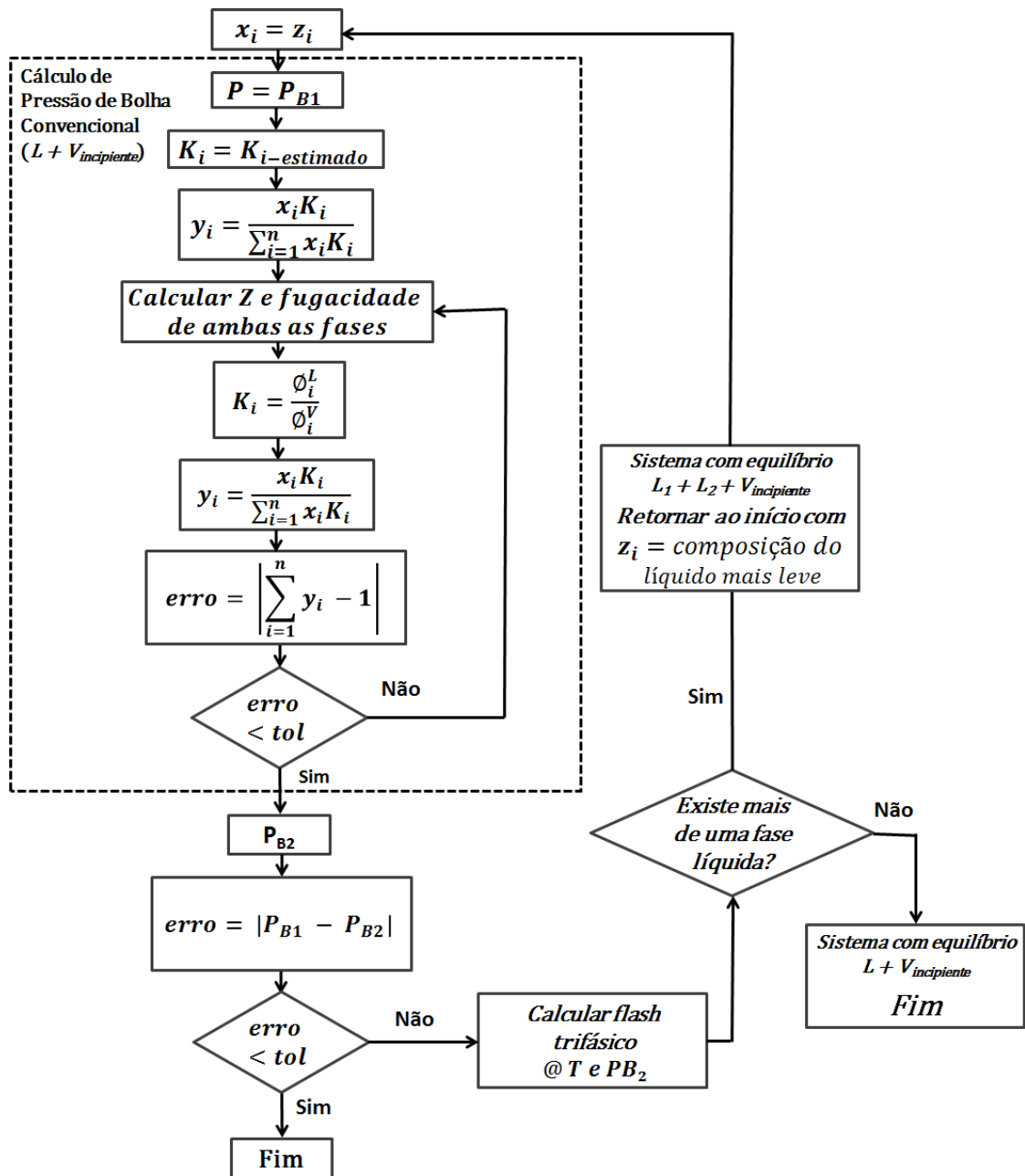


Figura 4.7: Algoritmo de cálculo de pressão de bolha trifásica.

4.2.3 Cálculo da Pressão de *Onset* Inferior

A dificuldade em implementar a solução do sistema com $\beta = 0$ para uma das fases na região trifásica ($\beta_{liq2} = 0$ e $\beta_{liq1} \neq 0$) fez com que a rotina para o cálculo da pressão de *onset* inferior fosse mais demorada, sendo implementada com o cálculo de repetidos *flashes* até a convergência para a pressão da interface entre três fases e duas fases, sendo uma líquida e uma vapor.

O cálculo da pressão de *onset* inferior, no entanto, não era de tão grande interesse para o propósito do trabalho, já que na produção de petróleo as condições em que os asfaltenos se desestabilizam no óleo e o momento em que o óleo começa a desprender “gás” (componentes leves) são mais importantes do ponto de vista operacional. Na pressão de *onset* inferior, já estamos abaixo do ponto de bolha e já pode ter havido precipitação de asfaltenos e redução de porosidade no reservatório. Dessa forma, não se investiu muito tempo em outra solução, já que as pressões de *onset* superior e de ponto de bolha heterogêneo, mais importantes de serem ajustadas corretamente, foram implementadas com algoritmos mais eficientes, é aceitável que essa pressão não seja utilizada na estimação de parâmetros para não onerar o tempo de cálculo.

4.3 Cálculos PVT

As rotinas de *flash* e de cálculo das pressões do envelope de precipitação de asfaltenos são utilizadas para reproduzir os experimentos realizados em laboratório e, portanto, cálculos extras precisam ser feitos para que as informações sejam comparadas na mesma base.

O módulo de cálculos *PVT* permite “traduzir” as informações de volume, densidade e composição de fases obtidas no cálculo *flash* para as variáveis informadas nos relatórios dos ensaios de laboratório descritos na Seção 2.

A seção a seguir enumera algumas considerações feitas no programa no que se refere aos cálculos *PVT*.

4.3.1 Implementações e considerações

Coeficiente de translação de Volumes de Peneloux

Não disponível na versão original, a correção de volumes foi implementada em cada rotina de *flash*, após o cálculo da(s) composição(ões) da(s) fase(s) em equilíbrio, já que, como comentado na Seção 3.2.5, essa correção de volumes não afeta o cálculo e as composições de equilíbrio em si, apenas as propriedades volumétricas obtidas. O coeficiente de translação de volumes (*Vshift*) de entrada no programa é adimensional, e precisa ser multiplicado pelo covolume do pseudocomponente. O cálculo da

correção do volume (ΔV), mostrado na Equação 4.14, é feito através de uma regra de mistura simples, com a soma da correção de volume de cada pseudocomponente ponderada pela composição da fase correspondente nas condições de pressão (P) e temperatura (T) do flash para os N pseudocomponentes da mistura.

$$\Delta \bar{V}_\alpha = \sum_{i=1}^N x_i V_{shift}^i b_i \quad (4.14)$$

Onde:

- α é a fase para a qual está sendo calculada a correção de volumes
- x_i é a fração molar do componente i na fase α

A aplicação da parcela $\Delta \bar{V}$ é feita ao volume molar calculado (\bar{V}), consequentemente impactando sua densidade molar e densidade mássica, e ao fator de compressibilidade (Z), conforme as Equações 4.15 e 4.16, respectivamente.

$$\bar{V} = \bar{V}_0 - \Delta \bar{V} \quad (4.15)$$

$$Z = Z_0 - \frac{P \Delta \bar{V}}{RT} \quad (4.16)$$

Nas quais os cálculos são feitos para cada fase e V_0 e Z_0 são os valores do volume molar e do fator de compressibilidade da fase, respectivamente, calculados pela equação de estado. Nos cálculos do programa não há distinção entre as *EoS* de Peng-Robinson e *CPA* no que diz respeito a correção pelo *volume shift*. No entanto, como a translação de volumes surgiu para minimizar os erros sistemáticos das cúbicas, pode ser possível uma abordagem em que esta é considerada nula quando os cálculos são realizados levando-se em conta os efeitos de associação (LI e FIROOZABADI (4), por exemplo, ajustam a *CPA* sem essa correção).

Neste trabalho, como se ajustou, primeiramente, a equação de Peng-Robinson aos dados experimentais com o uso da correção da translação de volumes e partiu-se, então, dos valores otimizados dos parâmetros de PR para o ajuste somente dos termos de associação da *CPA*, a correção se estendeu à *CPA* (detalhes sobre o ajuste dos dados experimentais encontram-se no capítulo 5). Sugere-se para futuros trabalhos que se investigue a real necessidade de utilizar a translação de volumes para ajustes com a *CPA*.

Identificação de Fases

A identificação de fases no programa tem sido feita da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{se } \rho_\alpha < 0,5 \rightarrow \text{fase } \alpha \text{ é gasosa} \\ \text{se } \rho_\alpha \geq 0,5 \rightarrow \text{fase } \alpha \text{ é líquida} \\ \text{se } \rho_\alpha \geq 0,9 \rightarrow \text{fase } \alpha \text{ é líquida, rica em asfaltenos} \end{array} \right.$$

Esses valores foram determinados com base no fluido ajustado e, portanto, enquanto a identificação de fases for feita dessa forma, será necessário calibrar os valores de corte de densidade para o fluido em análise.

A fim de se encontrar uma solução mais elegante e robusta para a identificação de fases, um algoritmo para cálculo do ponto crítico com a equação de Peng-Robinson (Santiso et al) de que se dispunha no laboratório foi anexado ao programa, no entanto, a convergência da rotina em questão é muito dependente do número de subdivisões dos intervalos e dos parâmetros fornecidos à rotina. É necessário um pouco mais de estudo da rotina, e, talvez, sua adaptação, para que ela possa ser utilizada no programa para a identificação de fases.

O algoritmo também foi testado no âmbito do teste de inchamento, para a verificação da condição da mistura com diferentes teores de gás e, portanto, determinar se a pressão calculada seria de ponto de bolha ou orvalho.

Nos casos testados, além da dificuldade de se ajustar os parâmetros de entrada da rotina para garantir a convergência nas diferentes composições da mistura, foram encontrados, muitas vezes, dois pontos críticos. Isso se deve ao fato de estarmos tratando de um fluido com a tendência a formação de uma segunda fase líquida e, portanto, poderá ser encontrado, além do ponto crítico associado à transição de fases gás-líquido, um ponto crítico associado à transição de fase entre os líquidos. No entanto, é necessário um conhecimento maior para saber a qual transição de fases cada ponto crítico encontrado se refere e, também, saber identificar de que se trata quando a rotina encontrar apenas um deles (talvez seja necessário melhorar a faixa ou os critérios de busca, já que a rotina é preparada apenas para encontrar o ponto crítico da transição gás-líquido).

Combinação da fase líquida em duas fases

Quando a mistura apresenta duas fases líquidas, os cálculos *PVT* são feitos considerando a combinação dessas duas fases em uma, para que seus valores possam ser comparados aos resultados de ensaios *PVT* que não detectam a segunda fase visualmente. Em outras palavras, não se dispõe das propriedades volumétricas de cada fase líquida individual, considerando-se os valores reportados na análise *PVT* com a tecnologia atual como sendo mais representativos da mistura líquida como um todo.

Aqui, talvez, se encontre uma das principais contribuições desta tese, que permitiu o uso dos ensaios *PVT* tradicionais disponíveis para o ajuste do fluido con-

siderando o equilíbrio trifásico. Propõe-se um tratamento simples, mas que não é possível nos *softwares* atualmente disponíveis para o ajuste de dados experimentais à equações de estado.

Para o cálculo da densidade molar, utilizam-se as frações molares das duas fases líquidas (β_{liq1} e β_{liq2}) normalizadas para o cálculo da média ponderada do volume molar da fase líquida resultante (ρ_{molar}) e obtém-se a densidade molar pelo seu inverso, conforme a Equação 4.17.

$$\rho_{molar} = \frac{1}{\frac{\beta_{liq1}}{\beta_{liq1} + \beta_{liq2}} \frac{1}{\rho_{molar}^{liq1}} + \frac{\beta_{liq2}}{\beta_{liq1} + \beta_{liq2}} \frac{1}{\rho_{molar}^{liq2}}} \quad (4.17)$$

Em que os subscritos (ou sobrescritos) *liq1* e *liq2* referem-se às propriedades de cada uma das fases líquidas.

Para o cálculo do fator de compressibilidade, Z , utiliza-se a Equação 4.18.

$$Z = \frac{Z_{liq1}\beta_{liq1} + Z_{liq2}\beta_{liq2}}{\beta_{liq1} + \beta_{liq2}} \quad (4.18)$$

A massa molar resultante da fase líquida, MM , é calculada pela a Equação 4.19.

$$MM = \frac{MM_{liq1}\beta_{liq1} + MM_{liq2}\beta_{liq2}}{\beta_{liq1} + \beta_{liq2}} \quad (4.19)$$

As Equações 4.19 e 4.17 são utilizadas para calcular a densidade mássica ρ da mistura, segundo a Equação 4.20.

$$\rho = MM \cdot \rho_{molar} \cdot fator \quad (4.20)$$

Na Equação 4.20, o termo *fator* se refere a um fator de conversão de unidades, no caso do programa, o *fator* o fator de 1/1000 é utilizado para expressar a densidade mássica em kg/L a partir dos valores de massa molar em g/mol e de densidade molar em m^3/mol .

Para calcular a composição da fase líquida total, x_i , utiliza-se a Equação 4.21.

$$x_i = \frac{x_i^{liq1}\beta_{liq1} + x_i^{liq2}\beta_{liq2}}{\beta_{liq1} + \beta_{liq2}} \quad (4.21)$$

Essas propriedades da mistura líquida global (detectada como fase única na célula *PVT*) são utilizadas para os cálculos do B_o , Rs , ρ_o , em cada etapa de pressão do ensaio de liberação diferencial. Desse modo, sempre que o programa identifica uma segunda fase líquida, as propriedades do *flash* são armazenadas de forma que as duas fases líquidas estejam combinadas. Desse modo é possível ajustar dados experimentais de *PVT* mesmo que haja surgimento da segunda fase líquida, pois os valores que serão comparados aos dados experimentais sempre são da mistura

líquida global.

4.3.2 Análise PVT

A análise PVT de um fluido é inserida num uma planilha como a mostrada na Figura 4.8.

The screenshot shows a software interface for PVT analysis. At the top, there are input fields for 'Temperatura (°C)' and 'Psat (kgf/cm2)', with a 'Match Psat' checkbox and an 'Início' button. Below this is a 'Dados Experimentais PVT:' section with a 'Pressão Manométrica' checkbox. The main data entry area is a spreadsheet with three main columns: 'Propriedades da fase óleo na liberação diferencial:', 'Propriedades do gás na liberação diferencial:', and 'Ensaio Flash'. The 'Propriedades da fase óleo' column has sub-columns for 'Pressão (kgf/cm2)', 'Bo (m3/m3 std)', 'Rs (m3/m3 std)', 'Visc. Óleo (cP)', and 'Dens. do Óleo (g/cm3)'. The 'Propriedades do gás' column has sub-columns for 'Bg', 'Dens. Gás', 'Z', and 'Visc. Gás (cP)'. The 'Ensaio Flash' section includes 'Temperatura (oC)', 'RGO', and 'API' fields, with 'Match' checkboxes. On the left side, there are sections for 'Composição do Fluido:' (listing Asf, Res, PC3, PC4, PC5, PC6, PC7) and 'Pesos Moleculares (g/mol)' (listing C20+, Óleo Morto, Óleo Vivo, C20+ (%mol), C20+ no OM, C20+ no OV, SARA (w% no Óleo Morto), Asfaltenos, Resinas). At the bottom right, there are 'Saídas adicionais:' fields for 'U. Ons. Guess' and 'L. Ons. Guess', both set to 0.00, with 'Match' checkboxes. A note at the bottom right states: '*Se for maior que zero serão calculados na temperatura do flash'.

Figura 4.8: Interface do programa: planilha para entrada de dados da análise PVT. Nesse exemplo, com 5 estágios de pressão na expansão à composição constante acima da P^{Sat} , 1 na P^{Sat} e 11 estágios de pressão na liberação diferencial abaixo da P^{Sat} .

Detalhes dos procedimentos experimentais de laboratório podem ser encontrados na literatura (6, 7, 43, 44), aqui serão apresentadas apenas algumas características básicas dos ensaios, as quais auxiliarão o leitor na interface de entrada de dados do programa, para as quais as informações do Capítulo 2 são suficiente. O experimento de liberação diferencial é tratado da seguinte forma: a composição do fluido para entrada no algoritmo de *flash* na Temperatura, T , do ensaio e no estágio de pressão P_{n+1} é igual à composição do líquido (que pode ser a combinação de dois líquidos, caso existam, da forma mencionada na Seção 4.3.1) em equilíbrio com o gás encontrado no *flash* à temperatura T e pressão P , $P_n > P_{n+1}$. Enquanto não existe liberação de gás da mistura, a composição de entrada em cada estágio é idêntica à composição inicial global da mistura e, portanto, o teste é equivalente ao ensaio de expansão à composição constante.

Uma variável armazena os volumes do óleo remanescente em cada estágio e os volumes do gás liberado em cada estágio. Para o gás, também é necessário contabilizar esse mesmo volume em condições *standard*, para o cálculo do fator volume de formação do gás (B_g). Para tal, parte-se da composição do gás do *flash*

do estágio i , que é submetida a um *flash* a P_{STD} e T_{STD} e o volume *standard* do gás no estágio i é a soma do volume do gás e, eventualmente, do líquido obtidos nesse *flash*². O volume de líquido do último estágio de pressão também é *flasheado* a P_{STD} e T_{STD} para a obtenção do volume do óleo morto. No programa, os cálculos de volume das fases são sempre apresentados de forma intensiva, para a contabilização dos volumes de forma extensiva, os cálculos tomam como base 1 mol de fluido na entrada do primeiro estágio de pressão e a fração de vapor β de cada estágio é armazenada para a determinação dos volumes a partir dos volumes molares das fases.

O volume do óleo morto serve como denominador para o cálculo do fator volume de formação do óleo, B_o , e da razão de solubilidade, R_s . No primeiro, o volume do óleo remanescente em cada estágio é o numerador e na segunda, o numerador é a soma dos volumes *standard* do gás liberado nos estágios $i + 1$ até N . A densidade do gás é calculada pela razão entre a massa molar do gás produzido no estágio i e a massa molar do ar ($MM_{ar} = 28,964$) e a massa específica do óleo, pela razão entre sua massa molar e seu volume molar. Embora esteja indicada na planilha, a viscosidade do óleo e do gás não são calculadas no programa. Na verdade, essa propriedade é normalmente obtida por correlações e não por equações de estado e pode ser integrada à rotina em algum momento oportuno.

Além do experimento de liberação diferencial, que é análogo ao experimento de expansão à composição constante para pressões acima da P_{Sat} e, que, portanto, não foi tratado separadamente, a planilha *PVT* também recebe valores do experimento de liberação *flash*, pois, normalmente, um fluido submetido à *LD* ou *CCE* é também submetido a esse experimento mais simples. Para fins de implementação, o experimento de liberação *flash* consiste, basicamente, no *flash* do fluido na composição do reservatório a P_{STD} e T_{STD} . Eventualmente, a temperatura pode ser maior que a T_{STD} , para evitar precipitação de parafinas, por exemplo. Portanto, já que a temperatura da liberação *flash* pode depender do laboratório que a realiza, ela é lida pelo programa e, caso seja diferente de T_{STD} , é feito posteriormente, um novo cálculo *flash* a T_{STD} e P_{STD} , para o gás e para o óleo, a fim de que sejam calculadas as variáveis reportadas nesse ensaio: RGO_{flash} e API_{flash} .

4.3.3 Teste de Inchamento

Os dados experimentais de teste de inchamento devem ser inseridos numa planilha como a mostrada na Figura 4.9.

Para cada estágio de pressão é conduzido um experimento de expansão a composição constante (um *flash* a cada passo de pressão com a composição igual à

²O líquido surgirá nesse *flash* apenas se houver condensação retrógrada

Figura 4.9: Interface do programa: planilha para entrada de dados de testes de inchamento. Nesse exemplo, com 10 estágios de pressão. A composição do gás injetado é informada ao lado da composição do fluido de reservatório, assim como sua fração molar injetada.

composição inicial), com a diferença de que a composição de fluido utilizada para o cálculo de *flash* é calculada da forma mostrada pela Equação 4.22.

$$z_i^{inch} = (1 - \beta_{G_{inj}})x_i + \beta_{G_{inj}}y_i^{inj} \quad (4.22)$$

sendo:

- z_i^{inch} a fração molar do componente i do fluido submetido a *CCE* no teste de inchamento (combinação do gás injetado com o fluido de reservatório);
- $\beta_{G_{inj}}$ a fração molar do gás injetado na célula;
- x_i a fração molar do componente i no fluido de reservatório;
- y_i^{inj} a fração molar do componente i no gás injetado.

As propriedades medidas nesse tipo de teste, e que estão disponíveis para a estimação de parâmetros são:

- Pressão de saturação;
- Volume relativo (V_{rel}): volume total na pressão especificada e temperatura de ensaio por volume na pressão de saturação;

- Volume de líquido relativo à célula (*Líquido Vtotal (%)*): razão percentual entre o volume de líquido e o volume total da célula, na pressão especificada e temperatura de ensaio;
- Volume de líquido relativo à pressão de saturação (*Líquido Vsat (%)*): razão percentual entre o volume de líquido na pressão especificada e o volume de amostra na pressão de saturação, à temperatura de ensaio;
- Massa específica na expansão a composição constante, na pressão especificada e temperatura de ensaio (*Dens. do Óleo (g/cm³)*).

Nesse teste, assim como em qualquer *flash* calculado no programa, sempre que surge uma segunda fase líquida as propriedades de líquido utilizadas nos cálculos das propriedades dos testes são fruto de uma mistura global do líquido.

4.4 Tratamento da fração C_{20+}

A abordagem de LI e FIROOZABADI (4) para o ajuste do envelope de precipitação de asfaltenos de alguns fluidos à CPA considera que a fração mais pesada obtida na análise composicional do óleo é dividida em asfaltenos e resinas, que são os únicos pseudocomponentes capazes de se associar. O programa, no entanto, está preparado para dividir a fração mais pesada em até 3 pseudocomponentes, incluindo um novo pseudocomponente, com massa molar menor que a de asfaltenos e resinas e que não se associa, como já foi discutido na Seção 3.4.1.

Ao dividir a fração C_{20+} em dois ou mais pseudocomponentes, no entanto, é necessário definir os critérios que serão utilizados para a determinação das massas moleculares e das frações de cada um desses pseudocomponentes. Na ausência do fenômeno de associação molecular, a metodologia de *splitting* de SHIBATA *et al.* (45), detalhada por ESPOSITO *et al.* (7), pode ser aplicada diretamente, com os pseudocomponentes do C_{20+} e suas frações molares dadas pelos pontos e pesos de quadratura gaussiana generalizada.

Nesta seção discutimos como são obtidas as massas moleculares e frações molares dos componentes que compõe a fração C_{20+} quando esses são provenientes da análise SARA, assim como, de que maneira elas podem ser utilizadas na estimação de parâmetros disponível no programa.

4.4.1 Obtenção da fração molar de asfaltenos via análise SARA

A análise SARA, conforme mencionado na Seção 2.3, fornece as frações mássicas de asfaltenos, resinas, aromáticos e saturados no óleo morto. Na abordagem utilizada,

o pseudocomponente asfalteno tem sua fração molar calculada de forma a honrar esse percentual mássico de asfaltenos no óleo fornecido pela análise *SARA*, o que é feito conforme as etapas descritas a seguir:

1. Obter da fração molar do asfalteno no óleo morto pela Equação 4.23

$$x_{Asf}^{OM} = w_{Asf}^{OM} \cdot \frac{MM_{OM}}{MM_{Asf}} \quad (4.23)$$

Sendo:

- x_{Asf}^{OM} a fração molar de asfaltenos no óleo morto;
- w_{Asf}^{OM} a fração mássica de asfaltenos no óleo morto;
- MM_{OM} a massa molar do óleo morto;
- MM_{Asf} a massa molar do asfalteno.

Em geral, esse último é um valor que devemos estimar ou utilizar dados da literatura, uma vez que a cromatografia do óleo morto fornece apenas as características da fração C_{20+} .

2. Obter a fração molar de asfaltenos no óleo vivo, pela Equação 4.24.

$$x_{Asf}^{OV} = x_{Asf}^{OM} \cdot \frac{x_{C_{20+}}^{OV}}{x_{C_{20+}}^{OM}} \quad (4.24)$$

Sendo:

- x_{Asf}^{OV} a fração molar de asfaltenos no óleo vivo;
- $x_{C_{20+}}^{OV}$ a fração molar de C_{20+} no óleo vivo;
- $x_{C_{20+}}^{OM}$ a fração molar de C_{20+} no óleo morto.

Nesse cálculo fazemos a consideração de que todo o pseudocomponente asfalteno está contido dentro da fração C_{20+} do óleo morto, ou seja, que não existem asfaltenos na fase gás ($x_{Asf}^{OM} = x_{Asf}^{C_{20+}}$).

4.4.2 Determinação das massas moleculares e frações que compõem o C_{20+}

As informações fornecidas na análise *PVT* a respeito da fração C_{20+} são: seu peso molecular ($MM_{C_{20+}}$), sua densidade e sua fração molar. Desse modo, ao dividir essa fração em dois (ou três) pseudocomponentes, resta-nos fazer algumas definições, pois teremos graus de liberdade sobrando.

A primeira consideração já é feita na Seção 4.4.1, que é a de que a fração molar dos asfaltenos será proveniente da análise *SARA*. Dependendo do número de pseudocomponentes em que o C_{20+} for dividido, mais ou menos considerações deverão ser feitas, de acordo com as equações de balanço de massa para esse pseudocomponente em cada um dos casos.

C_{20+} dividido em dois pseudocomponentes

As Equações 4.25 e 4.26 se referem ao balanço de massa do pseudocomponente C_{20+} dividido em asfaltenos e resinas.

$$MM_{C_{20+}} = x_{asf}^{C_{20+}} \cdot MM_{asf} + x_{res}^{C_{20+}} \cdot MM_{res} \quad (4.25)$$

$$x_{C_{20+}} = x_{asf}^{C_{20+}} + x_{res}^{C_{20+}} \quad (4.26)$$

Das quais se conhecem, apenas, a massa molar da fração C_{20+} , $MM_{C_{20+}}$, e sua fração molar, $x_{C_{20+}}$. O cálculo da fração molar de asfaltenos no C_{20+} , $x_{asf}^{C_{20+}}$ já terá como dado o valor da fração mássica de asfaltenos da análise *SARA*, sendo apenas função da massa molar dos asfaltenos.

Na Equação 4.25 restam-nos duas incógnitas: a massa molar dos asfaltenos, MM_{asf} , e a massa molar das resinas, MM_{res} . Como citamos na seção anterior, um desses valores deverá ser proveniente da literatura. De acordo com o trabalho de LI e FIROOZABADI (1), conforme trataremos com maior detalhes no Capítulo 5 definimos a massa molar dos asfaltenos como sendo 1484 g/mol . Com a MM_{asf} definida nesse valor e com o valor da fração mássica de asfaltenos obtido pela análise *SARA*, fica determinada a fração molar de resinas no C_{20+} , $x_{res}^{C_{20+}}$, pela Equação 4.26.

C_{20+} dividido em três pseudocomponentes

As Equações 4.27 e 4.28 se referem ao balanço de massa do pseudocomponente C_{20+} dividido em asfaltenos, resinas e um terceiro componente, mais leve que ambos e que não se associa.

$$MM_{C_{20+}} = x_{asf}^{C_{20+}} \cdot MM_{asf} + x_{res}^{C_{20+}} \cdot MM_{res} + x_{leve}^{C_{20+}} \cdot MM_{leve} \quad (4.27)$$

$$x_{C_{20+}} = x_{asf}^{C_{20+}} + x_{res}^{C_{20+}} + x_{leve}^{C_{20+}} \quad (4.28)$$

Em que:

- $x_{asf,C_{20+}}$ representa a fração molar de asfaltenos no C_{20+} ;
- $x_{res,C_{20+}}$ representa a fração molar de resinas no C_{20+} ;

- $x_{leve,C_{20+}}$ representa a fração molar de leve no C_{20+} ;
- x_{asf} representa a fração molar de asfaltenos no óleo;
- x_{res} representa a fração molar de resinas no óleo;
- x_{leve} representa a fração molar de leve no óleo;
- MM_{asf} representa a massa molar do pseudocomponente asfalteno;
- MM_{res} representa a massa molar do pseudocomponente resina;
- MM_{leve} representa a massa molar do pseudocomponente leve utilizado para compor o C_{20+} .

Nesse caso, na Equação 4.28 sugerimos que o teor de resinas também seja calculado em função de sua fração mássica no óleo morto proveniente da análise *SARA* análogo ao que foi mostrado para os asfaltenos na Seção 4.4.1.

Na Equação 4.27, as massas moleculares de dois pseudocomponentes do C_{20+} deverão ser atribuídas. Sugere-se que se faça a mesma atribuição para a massa molar dos asfaltenos sugerida para o caso com dois pseudocomponentes no C_{20+} e que se atribua um valor para a massa molar das resinas.

KOOTS e SPEIGHT (15) mediram massas moleculares de resinas e asfaltenos para diversos óleos de origem canadense. Embora seus valores encontrados para a massa molecular dos asfaltenos (da ordem de $4000g/mol$) possam estar influenciados pela associação, como os próprios autores sugerem, os valores que encontraram para a massa molar das resinas, algo em torno de $800g/mol$ pareceu-lhes satisfatório, uma vez que as resinas são bem menos susceptíveis à associação que os asfaltenos (na verdade, se considerarmos nosso próprio modelo, as resinas não se autoassociam). Dessa forma, $800g/mol$ pode ser considerada uma boa sugestão para a massa molar das resinas no caso com divisão do C_{20+} em três pseudocomponentes.

4.4.3 Possibilidades de ajuste desses parâmetros no programa

Como mostrado no Capítulo 2, a massa molar média do óleo é medida por crioscopia, uma técnica que tem incerteza tão grande quanto 20%, de acordo com PEDERSEN e CHRISTENSEN (6). Esse “erro experimental” é transferido diretamente para a massa molar do pseudocomponente que representa todos os componentes mais pesados do óleo, ou seja, o C_{20+} . Isso ocorre pois a massa molar do C_{20+} é calculada pela diferença entre a massa molar do óleo morto medida por crioscopia e a massa molar tabelada para os demais componentes e pseudocomponentes. Sendo assim, consideramos que a massa molar do C_{20+} pode ser um parâmetro de ajuste da equação

de estado aos dados experimentais, observando-se a faixa de incerteza da medida. Quando essa variável é escolhida pelo usuário como parâmetro de ajuste é necessário recalcular as frações molares de cada pseudocomponente e, por conseguinte, recalcular a massa molar do óleo morto e do óleo vivo³ correspondentes.

Equações para cálculo das novas frações molares

Considerando que o óleo é composto por n pseudocomponentes, sendo o componente n o C_{20+} , que terá sua massa molar modificada, a Equação 4.29 representa a relação entre a fração molar recalculada com a nova massa molar do C_{20+} e a fração molar original para os pseudocomponentes 1 a $n - 1$. Essa relação é tratada doravante como “ $fator_{MM}$ ”.

$$\frac{x_i}{x_i^{orig}} = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \frac{w_k}{MM_k} + \frac{w_{C_{20+}}}{MM_{C_{20+}}^{orig}}}{\sum_{k=1}^{n-1} \frac{w_k}{MM_k} + \frac{w_{C_{20+}}}{MM_{C_{20+}}}} = fator_{MM} \quad (4.29)$$

em que:

- x_i representa a fração molar recalculada do i -ésimo pseudocomponente;
- $x_{i,orig}$ representa a fração molar original (da *PVT*) do i -ésimo pseudocomponente;
- w_k representa a fração mássica do k -ésimo pseudocomponente;
- $w_{C_{20+}}$ representa a fração mássica do C_{20+} ;
- MM_k representa a a massa molar do k -ésimo pseudocomponente;
- $MM_{C_{20+}}$ representa a nova massa molar do C_{20+} ;
- $MM_{C_{20+}}^{orig}$ representa a massa molar original do C_{20+} .

Para o C_{20+} , a relação entre a fração molar recalculada e a fração molar original é dada pela Equação 4.30.

$$\frac{x_{C_{20+}}}{x_{C_{20+}}^{orig}} = \frac{MM_{C_{20+}}^{orig}}{MM_{C_{20+}}} \cdot fator_{MM} \quad (4.30)$$

A massa molar do óleo vivo pode então ser recalculada com base nas novas composições decorrentes da alteração no valor da massa molar da fração C_{20+} (Equação 4.31).

³A massa molar do óleo vivo, conforme explicado no Capítulo 2, é obtida por recombinação por *RGO* entre os pseudocomponentes do óleo morto e do gás do flash, que foram submetidos à análise cromatográfica. Dessa forma, ele carrega o mesmo erro na massa molar do óleo morto.

$$MM_{OV} = \sum_{i=1}^N x_i \cdot MM_i \quad (4.31)$$

Onde, N corresponde ao número de pseudocomponentes do óleo (nesse caso, a fração C_{20+} pode estar dividida em mais de um pseudocomponente), x_i representa a fração molar do pseudocomponente i no óleo vivo e MM_i sua massa molar. A mesma equação pode ser utilizada para recalcular a massa molar do óleo morto, basta que as frações molares x_i utilizadas no cálculo sejam as frações de cada pseudocomponente no óleo morto. Pode-se, também, utilizar uma formulação alternativa (Equação 4.32) para o óleo morto, já que, no programa, todas as frações molares se referem ao óleo vivo e não se armazena as frações molares para o óleo morto.

$$MM_{OM} = \left(MM_{OM}^{orig} - x_{C_{20+}}^{orig} \cdot MM_{C_{20+}}^{orig} \right) \cdot fator_{MM} + x_{C_{20+}} \cdot MM_{C_{20+}} \quad (4.32)$$

4.5 Estimação de Parâmetros

A estimação de parâmetros visa auxiliar na escolha de parâmetros de um modelo utilizado para descrever um determinado fenômeno de modo que as medidas experimentais relacionadas ao fenômenos possam ser representados pelo modelo da melhor maneira possível. O procedimento consiste em variar os valores dos parâmetros até que as predições do modelo se aproximem ao máximo dos dados experimentais, respeitando-se suas incertezas. Embora seja importante utilizar dados de incertezas experimentais na estimação de parâmetros, as mesmas nem sempre estão disponíveis na indústria do petróleo, dado que os experimentos são caros e raros, e, raras vezes são realizadas réplicas que permitiriam a aferição dessas incertezas. Desse modo, a estimação de parâmetros no âmbito deste trabalho se resume à síntese e minimização da função objetivo e não são realizadas análises estatísticas rigorosas baseadas nos erros experimentais. Para o ajuste de parâmetros, as rotinas que utilizam a equação de estado para a simulação dos experimentos de análise *PVT*, inchamento e envelope de asfaltenos foi integrada ao ESTIMA, um pacote computacional desenvolvido por NORONHA *et al.* (39), em Fortran, para estimação de parâmetros. O trabalho de integração com o estimador de parâmetros consistiu na determinação do conjunto de parâmetros da equação de estado que poderiam ser variados e como seriam variados (se em grupo ou individualmente). A programação foi feita de forma que, dentro do conjunto de parâmetros possíveis de serem estimados, o usuário seja capaz de escolher tantos quantos quiser. A rotina que realiza todos os cálculos das propriedades *PVT* de cada um dos ensaios simulados e das pressões de *onset* para as temperaturas dos ensaios experimentais do envelope de asfaltenos é chamada den-

tro do *ESTIMA* e os valores de saída das propriedades escolhidas pelo usuário a serem honradas pelo conjunto de parâmetros estimados é comparada com os dados experimentais. O *ESTIMA* utiliza permite utiliza como função objetivo a máxima verossimilhança sem correlação entre experimentos, ou seja, a diferença ao quadrado entre o valor das propriedades calculadas pela equação de estado com base nos parâmetros estimados na iteração e o valor experimental dessas propriedades dividida pela variância dessa propriedade, que, como já foi mencionado, utilizamos como um peso para a propriedade em questão. A otimização é feita com uma busca global inicial por um método heurístico, o método do enxame de partículas ou *Particle Swarm Optimization - PSO*, descrito na Seção 4.5.2, seguida de um refinamento da solução por um método clássico baseado em derivadas, o método de Gauss-Newton, com o cálculo das derivadas por meio de perturbação. A seguir, resume-se a função objetivo utilizada e os métodos de otimização utilizados.

4.5.1 Função objetivo

A função objetivo utilizada para a estimação de parâmetros nesse trabalho é a **função dos mínimos quadrados ponderados**, apresentada na Equação 4.33.

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{[y_i^{exp} - y_i^{modelo}(x_i^{exp}, \theta)]^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (4.33)$$

Em que:

- NE é o número de experimentos;
- y^{exp} representa o vetor dos valores experimentais das variáveis dependentes;
- y^{modelo} representa o vetor dos valores das variáveis dependentes obtidas através do modelo que está sendo ajustado e são função das variáveis independentes, x^{exp} , e dos parâmetros do modelo, θ ;
- NY é o número de variáveis dependentes;
- θ é o vetor de parâmetros do modelo;
- σ_{ij}^2 é a variância associada à variável dependente j no experimento i .

Para o ajuste da equação de estado, é possível utilizar σ_{ij}^2 como o inverso de um “peso” associado à variável dependente j , que determinará a importância relativa do ajuste de cada variável no modelo utilizado.

4.5.2 Método do Enxame de Partículas (PSO)

O método do enxame de partículas, ou *PSO* (*Particle Swarm Optimization*), é um método otimização por busca aleatória inspirado no comportamento de grupos de animais, como cardumes de peixes e revoadas de pássaros, e consiste na troca de informações entre os indivíduos desse grupo, que são as chamadas partículas. O método admite que os indivíduos movam-se em velocidade variável no espaço de busca, cada indivíduo, em cada tempo, está num lugar diferente do espaço de busca (conjunto de todos os valores possíveis das variáveis que estão sendo otimizadas), que representa um determinado valor de cada uma das variáveis que estão sendo otimizadas e, para esse conjunto de valores, calcula-se o valor da função objetivo. O movimento das partículas no espaço de busca em cada iteração é regido por três componentes principais, que levam em conta o melhor ponto (dado o conjunto de valores testados das variáveis, no lugar do espaço de busca, aquele em que se obteve o melhor valor da função objetivo: o menor no caso da minimização ou o maior, no caso da maximização da função objetivo) pelo qual a partícula já passou e o melhor ponto encontrado por todo o grupo, são elas:

- Componente relativa à inércia da partícula, que traduz o modo como ela vem se movendo;
- Componente relativa à atração da partícula ao melhor ponto que ela já encontrou;
- Componente relativa à atração da partícula ao melhor ponto encontrado pelo grupo (ou parte dele).

Os princípios que fundamentam o método do enxame de partículas incluem sua capacidade de realizar cálculos simples de tempo e espaço (proximidade), sua capacidade de responder a fatores de qualidade do ambiente (qualidade), sua capacidade de não se limitar muito dentro do espaço de busca ao levar em conta tanto o melhor ponto global como o de cada partícula (respostas diversas), sua capacidade de não mudar o comportamento a todo o momento (estabilidade) e sua capacidade de mudar de comportamento para se adaptar aos melhores valores encontrados (adaptabilidade). As Equações 4.34 e 4.35 descrevem a velocidade da partícula i e sua posição a cada iteração k :

$$v_{i,d}^{k+1} = wv_{i,d}^k + c_1r_1(p_{i,d}^k - a_{i,d}^k) + c_2r_2(p_{global,d}^k - a_{i,d}^k) \quad (4.34)$$

$$a_{i,d}^{k+1} = a_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (4.35)$$

Onde o subscrito de d se refere à direção de busca e as demais variáveis são:

- $a_{i,d}$ é a posição no espaço de busca, ou seja, o valor das variáveis de otimização;
- w é um peso de inércia da partícula;
- c_1 é uma constante positiva, denominada parâmetro cognitivo;
- c_2 é uma constante positiva, denominada parâmetro social;
- r_1 e r_2 são dois números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$;
- p_i é o melhor ponto encontrado pela partícula i ;
- p_{global} é o melhor ponto encontrado pelo grupo (ou parte dele).

A variável w , representa a inércia da partícula, e, para valores próximos de 0, a velocidade da partículas baixa rapidamente, levando à convergência rapidamente sem explorar devidamente a região de busca. Valores maiores que 1 de w , por sua vez, fazem as partículas divergirem. O ideal é que se tenha valores próximos de 1 para w nas primeiras iterações, para que as partículas se espalhem mais no espaço de busca e, conforme aumenta o número de iterações, é interessante ter valores de w mais próximos de zero para que haja convergência das partículas. Portanto, é utilizada uma redução linear no valor de w de acordo com o número de iterações (Equação 4.36).

$$w = w_i + \frac{k}{N_{iter}}(w_f - w_i) \quad (4.36)$$

Onde,

- w_i é o valor de w inicial, próximo de 1;
- w_f é o valor final de w , próximo de 0;
- k é o número da iteração vigente;
- N_{iter} é o número de iterações estabelecidos.

4.5.3 Método de Gauss-Newton

Como métodos de busca aleatória como o do enxame de partículas necessitam de números de iterações muito grandes para convergir para a solução ótima, uma solução interessante é utilizar um método híbrido, ou seja, usar a busca aleatória para fornecer estimativas iniciais a um método de otimização baseado em derivadas para o refinamento da solução ótima.

O método de Gauss-Newton é um método de otimização baseado em derivadas que, da mesma forma que o método de Newton, consiste em aproximar a função objetivo por uma série de Taylor truncada no termo quadrático (Equação 4.37).

$$S(\theta) \approx S(\theta_0) + (\theta - \theta_0)^T \nabla S|_{\theta_0} + \frac{1}{2} (\theta - \theta_0)^T H|_{\theta_0} (\theta - \theta_0) \quad (4.37)$$

Onde θ é o vetor de parâmetros “perturbados” e θ_0 é o vetor original de parâmetros. ∇S é o vetor gradiente, dado pela Equação 4.38, e H é a matriz Hessiana, dada pela Equação 4.39.

$$\nabla S = \begin{pmatrix} \frac{\partial S}{\partial \theta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial S}{\partial \theta_N} \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_N \partial \theta_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_1 \partial \theta_N} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \theta_N^2} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

No método de Gauss-Newton, a matriz Hessiana é calculada com a aproximação de Gauss, que assume que os desvios entre as previsões do modelo e os dados experimentais são pequenos. A principal vantagem desse método, com relação ao de Newton, é a possibilidade de se calcular a matriz Hessiana com derivadas de primeira ordem nos parâmetros, que já são, por sua vez, calculadas para a determinação do vetor gradiente. O cálculo da matriz Hessiana é feito segundo a Equação 4.40.

$$H \approx 2 \sum_{i=1}^{NE} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i^{\text{modelo}}}{\partial \theta} \right)^T \mathbf{V}_{\mathbf{y}_i}^{-1} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i^{\text{modelo}}}{\partial \theta} \right) \quad (4.40)$$

Em que a matriz $\mathbf{V}_{\mathbf{y}_i}$ é a matriz de covariância do experimento i associada às variáveis dependentes.

A Equação 4.41 descreve a condição necessária para um ponto ótimo, que é que o gradiente da função objetivo seja nulo ($\nabla S = 0$), obtida pela derivada da Equação 4.37 em função dos parâmetros, desprezados os termos de segunda ordem. A Equação 4.42 mostra o procedimento recursivo utilizado a cada iteração para atualizar os parâmetros.

$$\nabla S|_{\theta_0} + H|_{\theta_0} (\theta - \theta_0) = 0 \quad (4.41)$$

$$\theta^{k+1} = \theta^k - \lambda^k \left(H|_{\theta_k} \right)^{-1} \cdot \nabla S|_{\theta_k} \quad (4.42)$$

Sendo k o contador de iterações e λ o tamanho do passo dado na direção definida pelo produto $\left(H|_{\theta_k} \right)^{-1} \cdot \nabla S|_{\theta_k}$. O algoritmo conta com um controle de passo para

evitar a saída da região de busca definida pelo usuário e também um controle de sinal de derivada para buscar ponto de mínimo da função e não de máximo, já que ambos satisfazem a Equação 4.41.

4.5.4 Variáveis disponíveis para o ajuste de parâmetros

A Figura 4.10 mostra onde são escolhidas pelo usuário as variáveis a serem estimadas. Trata-se de uma planilha muito semelhante à planilha de entrada das informações de fluido, afinal, são esses dados os que devem ser estimados a fim de que a equação de estado possa reproduzir os dados experimentais.

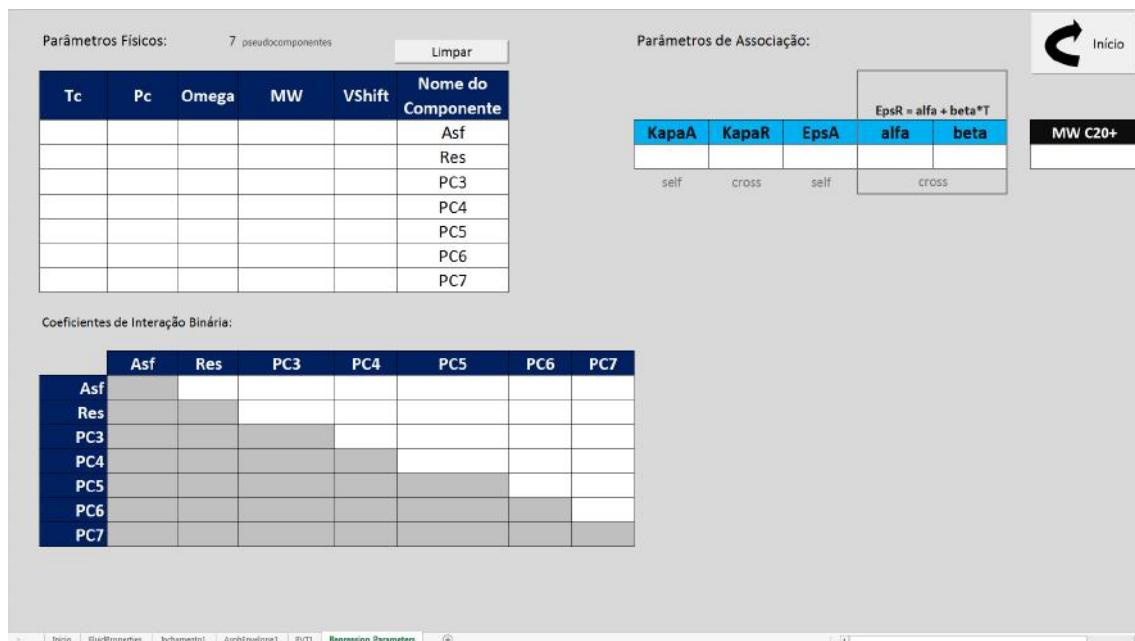


Figura 4.10: Interface do programa: planilha onde o usuário escolhe os parâmetros que serão estimados na regressão.

Dentre os parâmetros que podem ser estimados encontram-se as propriedades físicas de cada pseudocomponente do fluido, os parâmetros de associação utilizados na *CPA* e uma abordagem especial para a estimativa da massa molecular do C_{20+} .

Propriedades Físicas dos pseudocomponentes do fluido

Os seguintes parâmetros, de cada pseudocomponente, podem ser utilizados na estimação:

- Temperatura Crítica;
- Pressão Crítica;
- Fator Acêntrico;

- Massa Molecular⁴;
- Coeficiente de Translação de Volumes;
- Coeficientes de Interação Binária com os demais pseudocomponentes.

Existem, a princípio, duas formas de se escolher cada um desses parâmetros para ser estimado: individualmente ou em grupo. Ao se escolher uma das propriedades para se estimar individualmente, é necessário definir os limites em que a busca será feita, ao se clicar na célula correspondente ao parâmetro, uma caixa de diálogo auxilia na definição dos limites, fornecendo o valor original do parâmetro e a possibilidade de definir um percentual de variação em torno desse valor (Figura 4.11).

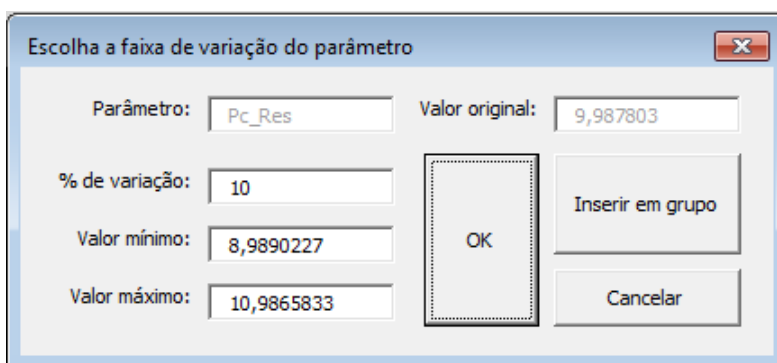


Figura 4.11: Interface do programa: escolha de parâmetro para estimação individual.

A estimativa em grupo permite que se escolha, em cada coluna, ou seja, para cada propriedade, dois ou mais pseudocomponentes para serem estimados em conjunto, através de um multiplicador ou de um somador. Nesse caso, o parâmetro de regressão é o próprio multiplicador ou a parcela a ser somada em cada uma das propriedades de fluido pertencentes ao grupo, desse modo, apenas uma variável é estimada e as propriedades de fluido que compõe o grupo variam conjuntamente. Os grupos somente podem ser formados na mesma coluna, e define-se, apenas, até qual componente o grupo englobará, ou seja, cada grupo é formado pelos componentes 1 a N_g , sendo, N_g o número de integrantes do grupo selecionado pelo usuário. A Figura 4.12 mostra a caixa de diálogo onde se determina os parâmetros da estimação em grupo.

Parâmetros de Associação da CPA

Os parâmetros de associação da CPA podem ser estimados individualmente. São eles:

⁴Algumas peculiaridades devem ser notadas na estimação da massa molar

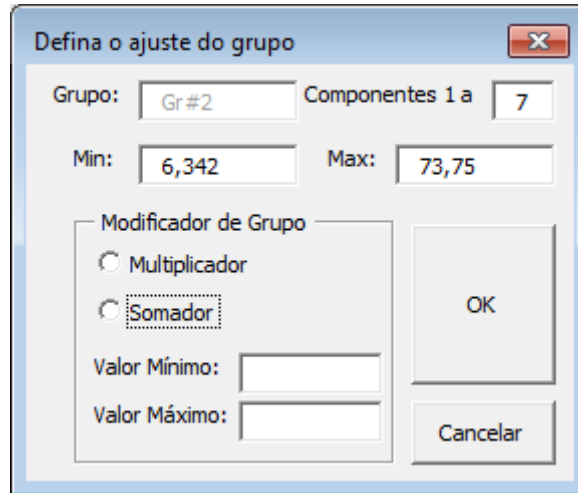


Figura 4.12: Interface do programa: escolha de parâmetro para estimação em grupo.

- κ_{AA} , o volume de autoassociação entre asfaltenos;
- κ_{AR} , o volume de associação cruzada entre asfaltenos e resinas;
- ϵ_{AA} , a energia de autoassociação entre asfaltenos;
- ϵ_{AR} , a energia de associação cruzada entre asfaltenos e resinas, definida como uma função linear da temperatura em termos de *alfa* e *beta*, $\epsilon_{AR} = \alpha + \beta T$.

Ajuste da $MM_{C_{20+}}$

O programa permite que se utilize a massa molar do C_{20+} como parâmetro de ajuste da equação de estado aos dados experimentais e irá automaticamente utilizar as Equações 4.29 e 4.30 para recalculas as frações molares dos pseudocomponentes até C_{19} a cada iteração em função do novo valor de $MM_{C_{20+}}$.

Uma vez modificada a massa molar do C_{20+} ($MM_{C_{20+}}$) e, conseqüentemente, sua fração molar ($MM_{C_{20+}}$), será necessário ajustar os termos do lado direito da igualdade da Equação 4.27, obedecendo a Equação 4.28, para manter a coerência, já que, na prática, o pseudocomponente C_{20+} não aparece explicitamente como um pseudocomponente do óleo, mas dividido em dois ou três pseudocomponentes.

Como os graus de liberdade são maiores que o número de equações, temos algumas maneiras diferentes de honrar as duas equações, dependendo de que variáveis serão consideradas dependentes. Partindo da premissa de que, sendo a original, ou sendo testada a cada iteração, a massa molar do C_{20+} será sempre honrada pelas equações supracitadas, temos outras 6 variáveis, que se reduzem a 4 quando o C_{20+} é dividido apenas em resinas e asfaltenos. Essas variáveis estão relacionadas por 2 equações e são elas:

- Massa molecular do pseudocomponente asfaleno (MM_{asf});

- Massa molecular do pseudocomponente resina (MM_{res});
- Massa molecular do pseudocomponente leve do C_{20+} (MM_{leve});
- fração molar do pseudocomponente asfaleno (x_{asf});
- fração molar do pseudocomponente resina (x_{res});
- fração molar do pseudocomponente leve do C_{20+} (x_{leve}).

As variáveis consideradas de “ajuste”, ou seja, aquelas que são modificadas de acordo com o valor das demais variáveis para atender às Equações 4.27 e 4.28 caso não seja definida pelo usuário uma variável de ajuste (“*ADJ*”), são:

1. frações molares do pseudocomponente leve do C_{20+}
2. frações molares do pseudocomponente resina;
3. fração molar do pseudocomponente asfaleno.

Ou seja, se houver três pseudocomponentes compondo o C_{20+} , as frações molares do pseudocomponente leve do C_{20+} e da resina serão ajustadas de modo a honrar as Equações 4.27 e 4.28. Se houver apenas resinas e asfalenos no C_{20+} , as frações molares de resina e asfaleno serão modificadas para esse fim. A não ser que o usuário expresse claramente que outra variável, além das frações molares, será utilizada para honrar as equações. A lista de variáveis que podem ser escolhidas como dependentes é:

- Massa molecular do pseudocomponente asfaleno (MM_{asf});
- Massa molecular do pseudocomponente resina (MM_{res});
- Massa molecular do pseudocomponente leve do C_{20+} (MM_{leve});

Apenas uma dessas variáveis pode ser escolhida como *ADJ* e as demais podem ser consideradas constantes (não estão sendo otimizadas) ou pode ser otimizadas (*OTM*). Lembrando que as frações molares continuarão sendo ajustadas pela ordem de priorização mostrada anteriormente para atender à restrição da Equação 4.28.

Se MM_{asf} , MM_{res} ou MM_{leve} forem variáveis de ajuste, seu valor será calculado com base no teor de asfalenos ou de asfalenos e resinas da primeira *PVT*. Para as demais análises *PVT* que podem ser utilizadas conjuntamente na estimação dos parâmetros, o ajuste será sempre feito através dos teores dos pseudocomponentes da fração C_{20+} para honrar o valor da $MM_{C_{20+}}$ da *PVT* em questão (seja a original, seja a alterada pelo multiplicador escolhido na iteração) em função os valores das massas

moleculares dos pseudocomponentes que compõem o C_{20+} que foram utilizados para a primeira PVT (sejam eles os originais, os valores escolhidos na iteração ou o valor calculado para a variável de ajuste, se houver).

4.5.5 Escolha dos dados experimentais para a regressão

Como já foi mostrado nas seções anteriores, em cada planilha em que é definida uma PVT , um teste de inchamento ou um envelope de asfaltenos, ao lado dos dados experimentais é possível atribuir um peso à cada coluna de dados selecionada para o ajuste através do botão “*match*”. Esse peso é utilizado como variância do dado experimental nos cálculos da função objetivo mostrados na Seção 4.5.1 e, portanto, quanto menor for seu valor, maior será o erro associado a esse dado experimental no cálculo da função objetivo (ou seja, o programa pede como entrada o inverso do peso a ser atribuído para o parâmetro).

Uma vez preenchidas as tabelas dos dados experimentais, cada uma, algumas ou todas elas, podem ser utilizadas para a estimação de parâmetros, basta selecioná-las quando aparecer a caixa de diálogo mostrada na Figura 4.13, logo após se clicar no botão “**Rodar Estimação**” na planilha inicial (Figura 4.1).

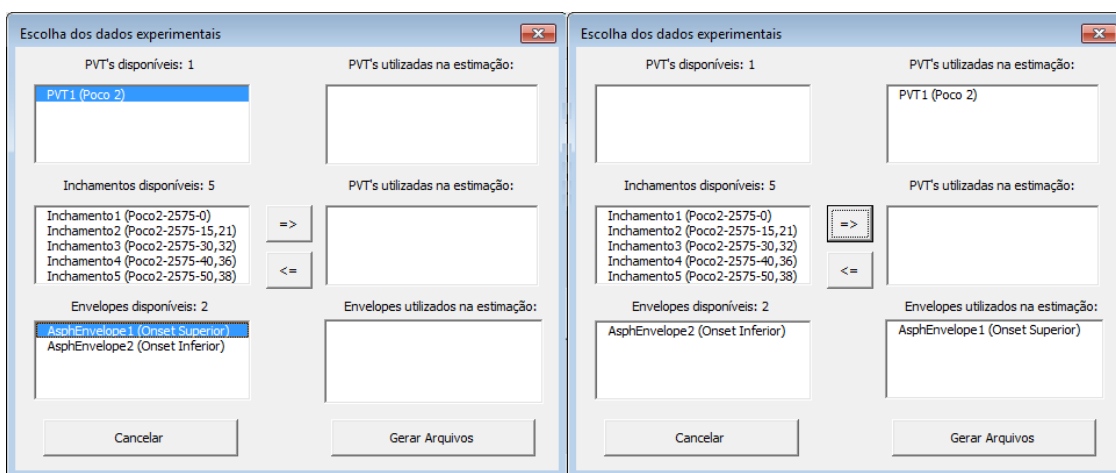


Figura 4.13: Interface do programa: escolha dos dados experimentais a serem utilizados na regressão. No exemplo foram escolhidos para a regressão 1 PVT e 1 envelope de asfaltenos.

Vale ressaltar que, quando se trata de um ajuste com múltiplas análises PVT , a massa molecular das resinas deve ser calculado pela PVT que apresenta o menor valor para o peso da fração C_{20+} . Caso contrário, encontrar-se-à um valor negativo para a composição de resinas no C_{20+} de alguma(s) $PVT('s)$.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

A primeira parte do trabalho consistiu na validação do programa com um *software* de ajuste de dados experimentais a *EoS* utilizado na indústria.

Uma vez validada a metodologia de cálculo das propriedades medidas nos ensaios, partiu-se para o ajuste de dados experimentais de um fluido de dois diferentes poços usando as equações de estado *Peng-Robinson* e *CPA*. Utilizou-se a abordagem de caracterização da fração C_{20+} em dois pseudocomponente: resinas e asfaltenos.

Os dados experimentais utilizados são: análise *PVT* e envelope de precipitação de asfaltenos para os poços 1 e 2 e de teste de inchamento para o poço 2.

5.1 Validação dos cálculos *PVT* realizados

Com o objetivo de testar os cálculos *PVT* que foram implementados, partimos de um ajuste prévio deste fluido com a equação de estado de Peng-Robinson, cujas propriedades físicas utilizadas na *EoS PR* são mostradas na Tabela 5.1, assim como os coeficientes de interação binária, na Tabela 5.2. Neste ajuste, feito num *software* comercial, os componentes do óleo foram agrupados em 7 pseudocomponentes, sendo a fração mais pesada dividida em dois pseudocomponentes de acordo com a técnica da quadratura gaussiana generalizada publicada por SHIBATA *et al.* (45). Não há formação de segunda fase líquida, como já era de se esperar, pois o *software* não está preparado para lidar com esse tipo de informação no ajuste de dados de análise *PVT*.

Os mesmos parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson ajustados no *software* comercial foram simulados no simulador *PVT* desenvolvido neste trabalho e os resultados das propriedades *PVT* de ambos os *softwares* são comparados na Figura 5.1.

É possível observar uma excelente coerência entre os valores calculados pelo simulador *PVT* apresentado neste trabalho e o *software* comercial amplamente utilizado na indústria. A diferença entre os valores calculados em cada *software* para

Tabela 5.1: Propriedades físicas dos pseudocomponentes de um ajuste prévio dos dados *PVT* a *EoS PR* em um *software* comercial.

Pseudo componente	T_c (K)	P_c (bar)	Fator Acêntrico (ω)	MW (g/mol)	Volume Shift
<i>PQ1</i>	1078,057	7,0928	1,3332	785,30	0,1741
<i>PQ2</i>	796,670	10,874	1,1832	363,54	0,1956
$C_{13} - C_{19}$	778,525	18,180	0,7152	241,10	-0,00526
$C_6 - C_{12}$	614,875	24,012	0,5147	168,17	0,00748
$C_2 - C_5$	369,013	34,198	0,1992	36,78	0,02817
$N_2 - C_1$	190,234	45,939	0,00817	16,11	0,0468
CO_2	304,2	73,765	0,225	44,01	-0,0718

Tabela 5.2: Coeficientes de interação binária de um ajuste prévio dos dados *PVT* a *EoS PR* em um *software* comercial.

	<i>PQ1</i>	<i>PQ2</i>	$C_{13} - C_{19}$	$C_6 - C_{12}$	$C_2 - C_5$	$N_2 - C_1$	CO_2
<i>PQ1</i>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-01	2,15E-02
<i>PQ2</i>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-01	9,27E-02
$C_{13} - C_{19}$	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,98E-02	1,25E-01
$C_6 - C_{12}$	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,37E-02	1,49E-01
$C_2 - C_5$	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,36E-02	1,57E-01
$N_2 - C_1$	1,59E-01	1,22E-01	8,98E-02	7,37E-02	3,36E-02	0,00E+00	1,50E-01
CO_2	2,15E-02	9,27E-02	1,25E-01	1,49E-01	1,57E-01	1,50E-01	0,00E+00

a pressão de saturação do fluido é de menos de 0,02%. A diferença cai para menos de 0,01% quando se trata das propriedades volumétricas do óleo. A diferença para o valor calculado para o grau *API* é de cerca de 0,5%, porém está relacionada com a diferença adotada no valor da massa específica da água a 15,6°: 0,999g/cm³ no simulador *PVT* e 1,00g/cm³ no simulador comercial. Quando se diz respeito às propriedades volumétricas calculadas para a fase gás, as diferenças sobem para até 0,3%, que ainda são pequenas e aceitáveis, especialmente quando se trata de arredondamentos internos para as pressões de referência, já que pequenas mudanças nas pressões causam grandes variações de volume da fase gasosa.

A temperatura padrão utilizada no cálculo de algumas propriedades *PVT* é igual em ambos os *softwares*: 288,75K. A pressão padrão é 1,03 kgf/cm² no simulador comercial e no nosso simulador *PVT* é 1,01325 bar. Somente para essa comparação utilizamos uma pressão de padrão de 1,010085 bar para tentar compensar as diferenças de arredondamento. Ficou claro que as diferenças volumétricas da fase gás estão relacionadas a esse fator e, portanto, consideraram-se validados contra o *software* comercial os valores calculados no simulador *PVT*.

Como o simulador comercial não é capaz de realizar os cálculos das propriedades *PVT* com a *EoS CPA* nem quando surge uma outra fase líquida, somente foi possível comparar os resultados para a *EoS* de Peng-Robinson e com um con-

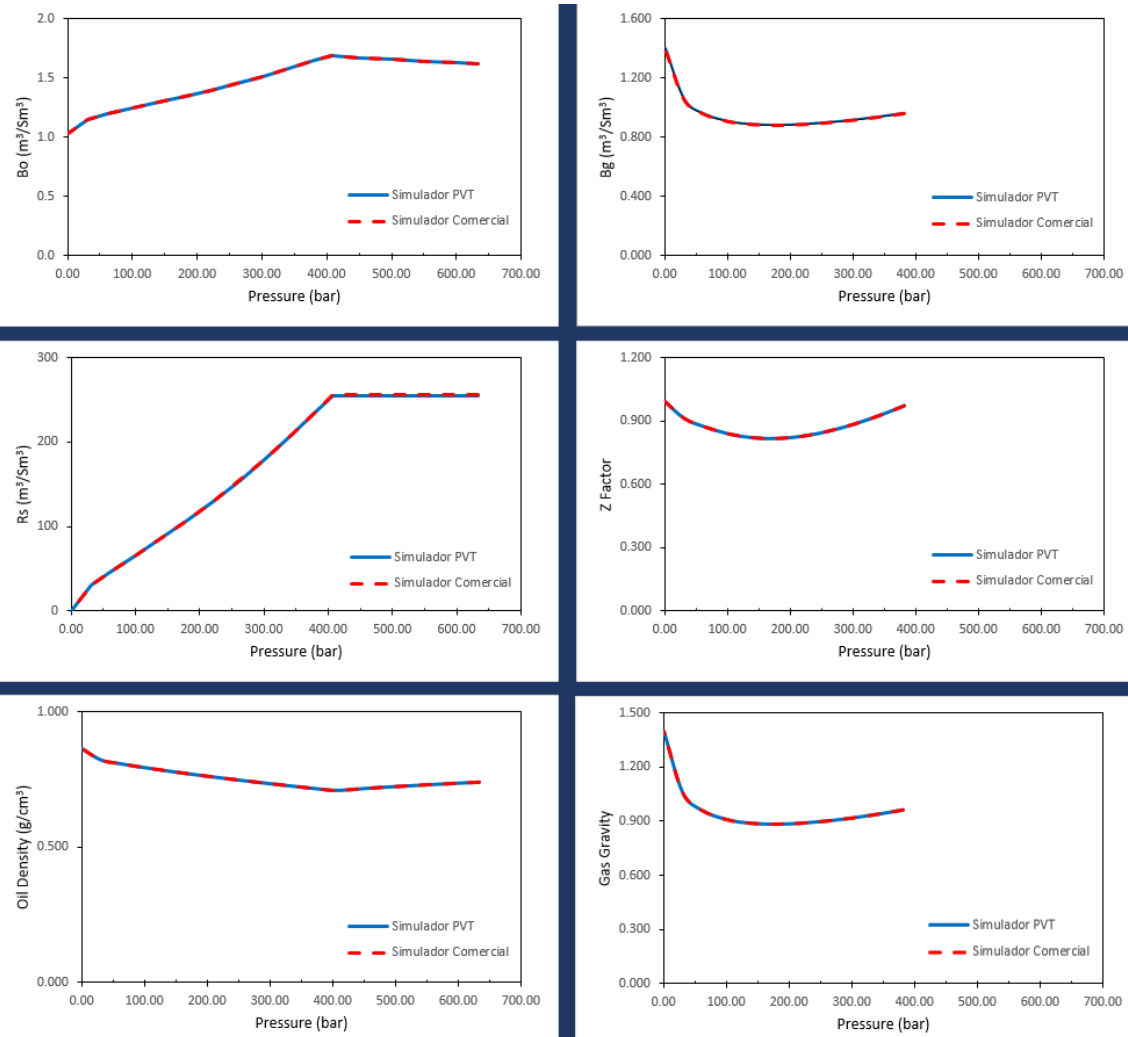


Figura 5.1: Gráficos de propriedades *PVT* calculados no nosso *software* em comparação com os valores calculados por um *software* comercial para o mesmo conjunto de parâmetros da *EoS PR*.

junto de parâmetros que não indique o surgimento de uma segunda fase líquida. Como falaremos adiante, na Seção 5.4, também foi possível detectar o surgimento de uma segunda fase líquida na equação de estado de *PR* com alguns conjuntos de parâmetros, utilizando um maior valor para a massa molar dos asfaltenos e um maior valor para o coeficiente de interação binária entre os asfaltenos e o metano. Quando se insere um conjunto de parâmetros desse tipo no *software* comercial o mesmo não consegue realizar os cálculos das propriedades *PVT*, pois busca uma pressão de saturação bifásica e calcula a pressão de *onset* superior. Nesse caso, não encontrando propriedades de gás para nenhuma das fases, os cálculos das propriedades *PVT* não são possíveis e são abortados. O *software* comercial é capaz de realizar cálculos de *flash* trifásico, porém não para reproduzir as propriedades do teste de liberação diferencial, por exemplo, pois não prevê estratégia de combinação das duas fases líquidas como a mostrada na Seção 4.3.1.

5.2 Metodologia para o ajuste dos dados às equações de Estado

Uma vez validados nossos cálculos com relação àqueles realizados pelo *software* comercial, partimos para um ajuste totalmente feito no *software* proposto. Agora, teremos a oportunidade de incluir os dados experimentais de pressão de *onset* de precipitação de asfaltenos à regressão dos parâmetros da *EoS* e realizar os cálculos *PVT* considerando uma mistura líquida sempre que surgir uma segunda fase líquida no sistema.

As opções de ajuste são muito numerosas. É possível modificar o *lumping*¹, as propriedades físicas dos pseudocomponentes (T_C , P_C , ω , MM) e os seus coeficientes de interação binária, como já mostramos na Seção 4.5.4. No entanto, uma estimação com tantos parâmetros ajustáveis pode não ser a melhor alternativa tanto por aumentar a complexidade do problema como por retornar tantos valores que torne difícil a avaliação do que foi realmente importante no ajuste. Além do mais, as boas práticas da indústria com relação aos ajustes de *EoS* podem ajudar com relação aos valores de partida que eliminem alguns dos parâmetros ajustáveis (46).

A título de comparação, optou-se por realizar um ajuste do mesmo fluido mostrado no exemplo de validação dos cálculos *PVT*, com o mesmo número de pseudocomponentes que já estava sendo utilizado com sucesso para representá-lo pela equação de Peng-Robinson sem considerar o aparecimento da segunda fase líquida. As diferenças entre os ajustes estarão relacionados ao tratamento da fração C_{20+} , dividida, em ambos os casos, em dois pseudocomponentes. Os novos ajustes seguirão a metodologia descrita nesta seção para a inclusão dos dados experimentais de *onset* na regressão.

Partiu-se, então, para um ajuste com 7 pseudocomponentes com uma adaptação da abordagem de LI e FIROOZABADI (4), que propõe um ajuste da *CPA* aos dados experimentais com um *split* da fração C_{20+} em resinas e asfaltenos. Desse modo, em relação ao fluido mostrado na tabela 5.1, os pseudocomponentes 3 a 7 são os mesmos. As pequenas diferenças em termos de propriedades para esses pseudocomponentes nos dois ajustes se deve ao fato de que partimos novamente de uma média ponderada pelas frações molares de cada componente da *PVT* e suas propriedades críticas tabeladas encontradas em ESPOSITO *et al.* (7) enquanto no ajuste citado anteriormente essas propriedades já haviam tido seus valores alterados pela regressão. Os coeficientes de interação binária e de translação de volumes também foram obtidos de forma diferente, que será comentada adiante. Os dois

¹Agrupamento dos componentes do óleo em pseudocomponentes. A discussão sobre o número de pseudocomponentes utilizado e a forma de agrupá-los não faz parte do escopo deste trabalho, mas pode ser encontrada em várias fontes da literatura (6, 7, 46).

pseudocomponentes mais pesados foram substituídos por resinas e asfaltenos.

De acordo com a proposta de LI e FIROOZABADI (4), o ajuste a *EoS PR* serve de base para um posterior ajuste da *EoS CPA*. As etapas dessa abordagem estão descritas a seguir:

1. A fração mais pesada foi dividida em dois pseudocomponentes, resinas e asfaltenos, cujas frações mássicas no óleo morto são provenientes da análise *SARA*;
2. As propriedades dos demais pseudocomponentes foram obtidas na literatura;
3. Os coeficientes de interação binária não-nulos sugeridos são: 0,15 para interações de CO_2 com hidrocarbonetos, 0,1 para interações entre N_2 ou H_2S com hidrocarbonetos e $0,0289 + 1,633 \times 10^{-4} MM_{HC}$ para os coeficientes de interação binária entre metano e demais hidrocarbonetos (esses valores foram utilizados por LI e FIROOZABADI (4) com fundamentação nos trabalhos de ARBABI e FIROOZABADI (47) e FIROOZABADI (46)).
4. As propriedades físicas dos asfaltenos a serem utilizadas no ajuste tem seus valores definidos na Tabela 5.3;

Tabela 5.3: Propriedades físicas do pseudocomponente “asfaleno” utilizadas por LI e FIROOZABADI (4).

T_c (K)	P_c (bar)	Ω	MM (g/mol)
1474	6.34	2	1800

5. Uma vez assumido um valor para a massa molar dos asfaltenos, a massa molar das resinas fica definida, quando se considera dois pseudocomponentes no C_{20+} , conforme as equações 4.25 e 4.26. As estimativas iniciais para os valores das propriedades físicas do pseudocomponente “resina”, uma vez calculada sua massa molar, são, então, obtidas pelas correlações de Cavett (1962)², após o cálculo de sua temperatura normal de ebulição pela correlação de Riazi e Daubert (1987)³.
6. Ajuste de P_C da resina com a equação cúbica sem associação para honrar a pressão de saturação e *RGO*.
7. Uma vez ajustada a P_C do pseudocomponente resina para a equação cúbica, ajusta-se a energia de associação cruzada entre resinas e asfaltenos como uma

²As correlações de Cavett permitem o cálculo das propriedades críticas de um pseudocomponente a partir de sua densidade e temperatura normal de ebulição

³A correlação de Riazi e Daubert permite que se calcule a temperatura normal de ebulição a partir da densidade e massa molar do pseudocomponente

função linear da temperatura aos dados experimentais do envelope de asfaltenos. O valor dos demais parâmetros da *CPA* são utilizados conforme a Tabela 5.4, em LI e FIROOZABADI (1) são apresentadas referências e justificativas para a escolha desses valores.

Tabela 5.4: Parâmetros de associação da *CPA* utilizados por LI e FIROOZABADI (4).

κ_{AA}	κ_{AR}	$\epsilon_{AA}/k_B(K)$	$\epsilon_{AR}/k_B(K)$
0,01	0,01	2000	ajustado ($\alpha + \beta T$)

No estudo de caso fizemos algumas adaptações da metodologia proposta por LI e FIROOZABADI (4) pois se dispunha de dados de análise *PVT* completa, e não apenas de dados de *RGO* e pressão de saturação como nos exemplos do artigo e também se incorporaram algumas sugestões de ESPOSITO *et al.* (7) para o ajuste desse tipo de óleo.

No passo 3, foi considerada uma correlação para o coeficiente de interação binária com o CO_2 (pseudocomponente 7) indicada por ESPOSITO *et al.* (7) (Equação 5.1) em vez do valor constante de 0,15.

$$k_{i-CO_2} = 0,1515 - 0,0002MM_i, i \neq CO_2 \quad (5.1)$$

Como a correlação se baseia em ajuste com massas moleculares menores que as utilizadas para os asfaltenos neste trabalho, ela é negativa para esse pseudocomponente. Nesse caso, utilizamos o valor zero.

Na etapa 5, como não dispunhamos do valor da densidade das resinas, consideramos nos cálculos das correlações a densidade do C_{20+} reportada na *PVT* e a massa das “resinas”, calculada pela equação 4.25. Nessa equação, a massa molar do pseudocomponente asfalteno está definida no item 4, a massa molar da fração C_{20+} é valor experimental e a fração molar de asfaltenos no C_{20+} é calculada de modo a honrar o teor de asfaltenos medido no óleo morto na análise *SARA* (vide Seção 4.4.1).

Como também se dispunha de dados volumétricos a serem ajustados, utilizamos o coeficiente de translação de volumes nos cálculos. O valor inicial atribuído para os pseudocomponentes hidrocarbonetos foi obtido através de uma correlação de para esse coeficiente (*volume shift*) indicada para esse tipo de óleo sugerida por ESPOSITO *et al.* (7) (Equação 5.2). Para o componente CO_2 o valor sugerido é $-0,0718$.

$$\omega = 0,0887 \ln(MM) - 0,4668 \quad (5.2)$$

Na etapa de ajuste aos dados experimentais com a equação de PR (etapa 6), ajustamos os valores de T_C , P_C e ω das resinas aos dados experimentais (Pressão de saturação, RGO e API do *flash*, B_o e R_S). Também utilizamos multiplicadores para o ajuste do coeficiente de translação de volumes e, em alguns casos, multiplicadores para o ajuste dos coeficientes de interação binária não-nulos (dois grupos: k_{i-CH_4} e k_{i-CO_2}).

Dessa forma, na primeira etapa ajustaram-se as propriedades físicas do pseudocomponente “resinas” aos dados experimentais disponíveis com a equação estado de Peng-Robinson, utilizando as propriedades físicas do pseudocomponente “asfaltenos” conforme sugerido por LI e FIROOZABADI (4). Uma vez ajustados os parâmetros da parte física, os parâmetros de associação são introduzidos para ajuste do envelope de associação de asfaltenos. Esse tipo de procedimento considera que a associação será responsável pelo ajuste da pressão em que ocorre o surgimento da segunda fase líquida, mas que não representará grandes alterações nos valores calculados para as propriedades PVT , uma vez que a quantidade de asfaltenos no fluido em questão é baixa.

5.3 Ajustes para o Poço 1

Como já foi mencionado no início deste capítulo, para o Poço 1 dispomos dos seguintes dados experimentais a serem utilizados no ajuste das equações de estado:

- Análise PVT completa:
 - Expansão a composição constante até a P^{Sat} ;
 - Liberação diferencial abaixo da P^{Sat} ;
 - Liberação *flash* a $40^\circ C$.
- Envelope de precipitação de asfaltenos.

A primeira etapa consiste em determinar as frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas, fixando, para tal, o valor da massa molar do pseudocomponente “asfaleno” igual ao sugerido por LI e FIROOZABADI (1), mostrado anteriormente na Tabela 5.3.

A Tabela 5.5 mostra os dados experimentais medidos referentes à propriedades do óleo e da fração C_{20+} , que serão utilizados no cálculo da fração molar de asfaltenos e, conseqüentemente, das resinas no óleo vivo, conforme as equações mostradas nas seções 4.4.1 e 4.4.2. Algumas dessas propriedades também são necessárias para a estimativa das propriedades físicas das resinas, uma vez que se tenha calculado sua massa molar.

Tabela 5.5: Dados experimentais do óleo e da fração C_{20+} para o fluido do Poço 1 para determinação das frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas.

w_{asf}^{OM} (%peso)	$y_{C_{20+}}^{OM}$ (%mol)	$y_{C_{20+}}^{OV}$ (%mol)	$\rho_{C_{20+}}$ (kg/m^3)	$MM_{C_{20+}}$ (g/mol)	MM_{OM} (g/mol)	MM_{OV} (g/mol)
0,75	31,03	7,04	0,9572	570	280,60	85,26

Os cálculos fornecem uma estimativa para a massa do pseudocomponente resina de 565,35 g/mol , que, utilizada juntamente com a densidade da fração C_{20+} (uma aproximação já que não se tem medidas da densidade das resinas do fluido) na correlação de Riazi e Daubert fornecem uma temperatura normal de ebulição (T_B) da ordem de 757K. Ao converter a densidade para grau API e utilizá-la juntamente com o valor de T_B nas correlações de Cavett, obtemos os valores das propriedades críticas mostrados na Tabela 5.6. O fator acêntrico, ω é calculado pela equação sugerida por LI e FIROOZABADI (4) (Equação 5.3).

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log_{10}(P_C/1,01325)}{T_C/T_B - 1} \right] - 1 \quad (5.3)$$

Tabela 5.6: Propriedades físicas do pseudocomponentes “resina” calculadas por correlações para o fluido do Poço 1.

$T_c(K)$	$P_c(bar)$	Ω	$MM(g/mol)$
924,6	10,2	0,94	565,35

Esses valores calculados na correlação são apenas uma aproximação e servem como ponto de partida para estabelecermos uma faixa de variação para o ajuste desses valores aos dados experimentais. A Tabela 5.7 mostra os valores das propriedades físicas dos pseudocomponentes antes do ajuste. Os coeficientes de interação binária foram obtidos conforme mencionado na Seção 5.2.

5.3.1 Ajuste da Parte Cúbica: Equação de Estado de Peng-Robinson

Ajuste *P1.1a*: *EoS PR* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos

Na Tabela 5.7, encontram-se em destaque os parâmetros que foram variados na estimação de parâmetros: no retângulo com linhas contínuas, as propriedades críticas da resina e, no retângulo tracejado, os coeficientes de translação de volumes dos hidrocarbonetos, variados em grupo por meio de um único multiplicador.

Tabela 5.7: Propriedades físicas dos pseudocomponentes do fluido do poço P1 antes do ajuste. Destaque para os parâmetros utilizados na estimação de parâmetros do ajuste 1.

Pseudo componente	T_c (K)	P_c (bar)	Fator Acêntrico (ω)	MW (g/mol)	Volume Shift
<i>Asfaltenos</i>	1474,00	6,34	2	1800	0,1981
<i>Resinas</i>	924,65	10,201	0,941	565,348	0,0953
$C_{13} - C_{19}$	712,78	14,57	0,700	219,55	0,0114
$C_6 - C_{12}$	589,59	23,78	0,449	126,06	-0,0378
$C_2 - C_5$	359,75	43,47	0,145	43,15	-0,1329
$N_2 - C_1$	190,21	45,93	0,011	16,06	-0,2205
CO_2	04,14	73,75	0,239	44,00	-0,0718

Os parâmetros foram variados (estimados) obedecendo os seguintes limites:

- $742,28 \text{ K} \leq T_C^{Res} \leq 1100 \text{ K}$
- $7,5 \text{ bar} \leq P_C^{Res} \leq 12 \text{ bar}$
- $0,8 \leq \omega^{Res} \leq 1,8$
- $0,5 \leq Mult^{Vshift} \leq 1,5$

Já nos primeiros resultados se observou o surgimento de uma segunda fase líquida já com a equação de estado de PR para o conjunto de parâmetros utilizado e, portanto, incluiu-se, também, além da PVT , os dados de pressão de *onset* superior de precipitação de asfaltenos como dado experimental a ser honrado no ajuste. Os pesos atribuídos aos dados experimentais são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Pesos atribuídos aos dados experimentais para a estimação de parâmetros do poço 1 com dados de PVT e envelope de asfaltenos utilizando a $EoS PR$ (Ajuste P1.1a).

Dado Experimental	Ordem de Grandeza do Valor	Peso Atribuído (inverso da variância)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	Centenas	10
B_o	Unidade	20
R_S	Centenas	1
ρ_o	Décimos	33
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	Centenas	100
RGO^{flash}	Centenas	1
API^{flash}	Dezenas	100

A escolha dos valores dos pesos a serem atribuídos foi baseada, inicialmente, na uniformização da importância relativa dos parâmetros para a função objetivo considerando a quantidade e a ordem de grandeza de cada um dos valores experimentais. Esses pesos foram, então, calibrados empiricamente de acordo com os resultados dos

ajustes que foram sendo obtidos, ou seja, foram atribuídos pesos gradativamente maiores aos dados que estavam sendo menos honrados até que se passou a obter ajustes consistentes para todas as diferentes propriedades analisadas.

A Tabela 5.9 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados.

Tabela 5.9: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P1.1a*.

$T_C^{Res}(K)$	$P_C^{Res}(bar)$	ω^{Res}	$Mult^{Vshift}$
811,35	9,36	1,8	1,1685

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais. As pressões de *onset* superior foi calculada apenas para as temperaturas em que os dados experimentais foram medidos, da mesma forma, as propriedades *PVT* são calculadas para os estágios de pressão realizados no ensaio. A apresentação como curvas contínuas dos valores estimados no modelo visa, apenas, diferenciar a apresentação e facilitar a visualização. Os valores calculados pelo modelo são interpolados linearmente na confecção do gráfico.

É possível observar que o resultado do ajuste do fluido do poço P1 tanto aos dados *PVT* como ao envelope de precipitação de asfaltenos com a equação de estado de *PR* foram bastante satisfatórios. Os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade são mostrados na Tabela 5.10. Vale ressaltar que se utilizam todos os pontos experimentais na estimação de parâmetros e no cálculo dos erros percentuais. Esses valores, portanto, representam o erro da correlação, ou seja, o erro do modelo ao tentar representar os dados experimentais.

Tabela 5.10: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a *EoS PR* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos relativo aos dados experimentais (Ajuste *P1.1a*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	8,29	4,92
B_o	2,89	1,79
R_S	3,26	2,48
ρ_o	4,01	2,63
B_g	9,11	5,97
Z	8,78	5,59
ρ_g	12,82	5,57
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	0,62	0,62
RGO^{flash}	1,18	1,18
API^{flash}	2,65	2,65

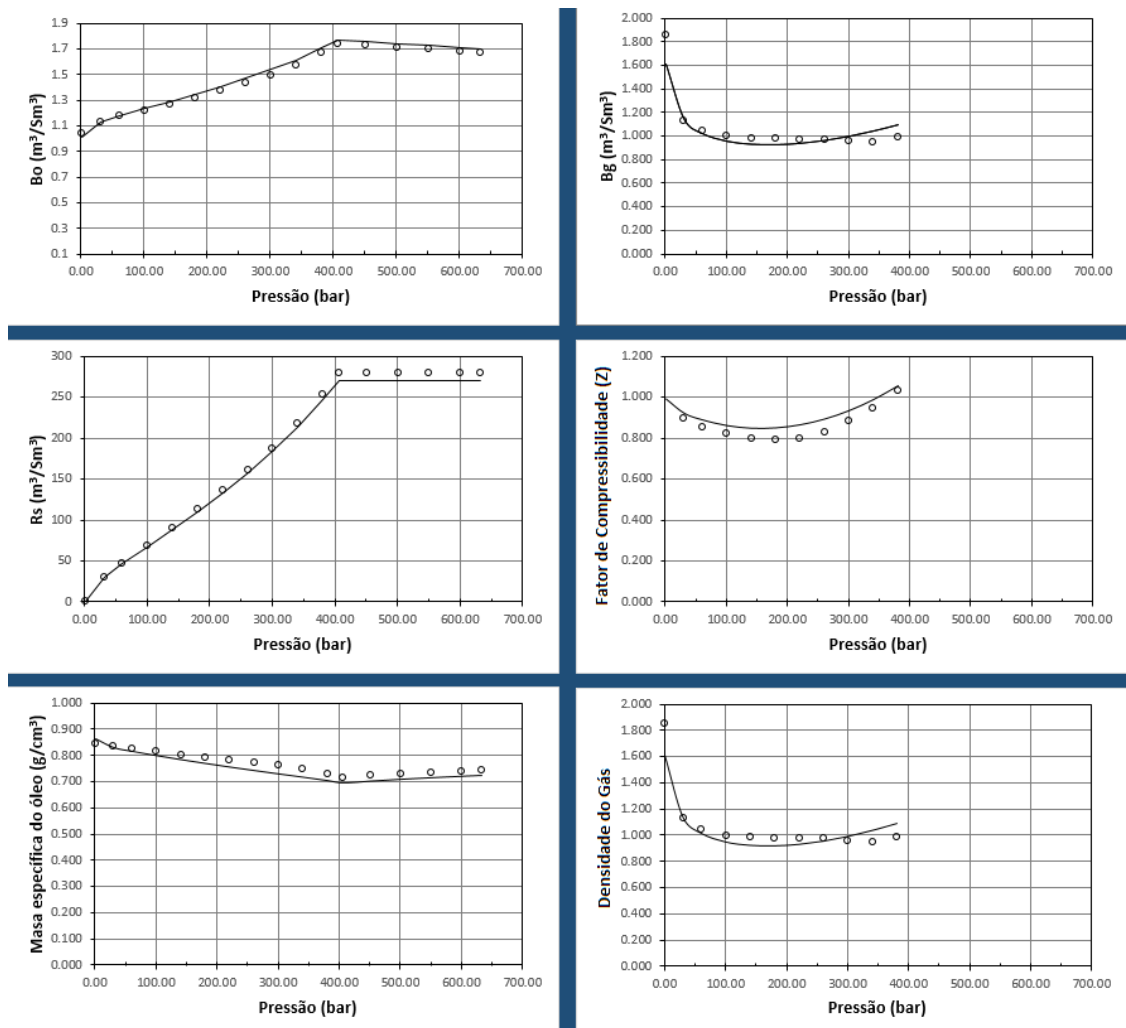


Figura 5.2: Ajuste $P1.1a$ – propriedades PVT . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela EoS ajustada.

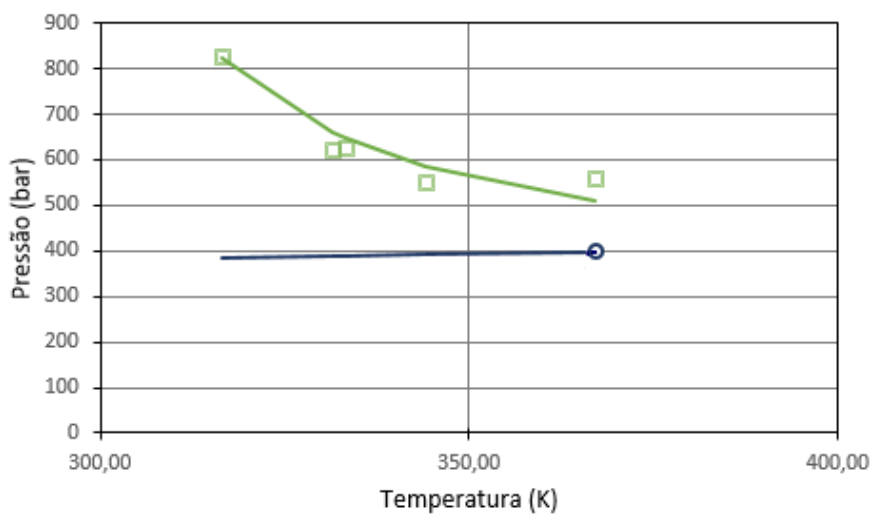


Figura 5.3: Ajuste $P1.1a$ – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela EoS ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.

Erros maiores, na média, todos próximo a 5%, podem ser observados nas propriedades do gás. Estes erros são aceitáveis devido a grande variação volumétrica a que os gases estão sujeitos mesmo com variações pequenas nas condições de pressão e temperatura.

Verificou-se que o valor do coeficiente de interação binária entre o pseudocomponente 6 (basicamente CH_4) e o pseudocomponente “asfaltenos” é um dos parâmetros que mais influenciam a formação da segunda fase líquida na EoS de PR . O ajuste mostrado em seguida, se comparado com o primeiro ajuste, ilustra esse fato.

Vale lembrar que, para este ajuste ($P1.1a$), foi utilizado diretamente o valor sugerido por LI e FIROOZABADI (4) para a correlação com a massa molar dos pseudocomponentes hidrocarbonetos que calcula seu coeficiente de interação binária com o metano. Nos demais ajustes esse valor foi modificado por um multiplicador em grupo para os pseudocomponentes hidrocarbonetos, ou seja, foi mantida uma correlação com a massa molar.

Ajuste $P1.2a$: EoS PR com dados de PVT

A Figura 5.4 mostra os parâmetros que foram estimados nessa otimização. Desta vez foram incluídos os coeficientes de interação binária na regressão, uma vez que se observou que os mesmos têm influência na previsão ou não da existência de uma segunda fase líquida em equilíbrio à determinadas pressões pela EoS .

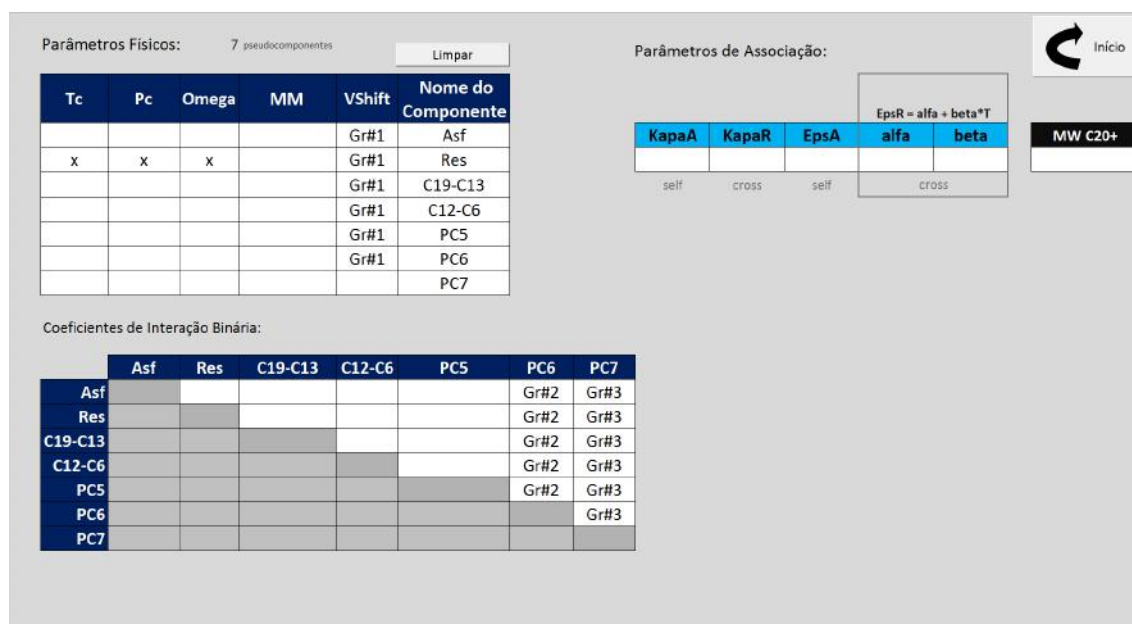


Figura 5.4: Ajuste $P1.2$ – Parâmetros utilizados na regressão.

No Ajuste 1, os valores de k_{Asf-CH_4} já eram grandes o suficiente para que ocorresse o aparecimento de uma segunda fase líquida na faixa de temperaturas estudada e esse parâmetro não foi estimado na otimização. No Ajuste 2 o objetivo é verificar se haverá tendência de diminuição desse valor no caso em que somente dados

de análise *PVT* são utilizados e, portanto, não há nenhuma informação nos dados experimentais sobre a existência de uma segunda fase líquida.

Nessa otimização assumiu-se uma faixa de variação de 10% para T_C^{Res} , de 20% para P_C^{Res} , ω^{Res} e para o multiplicador de k_{i-CO_2} e de 30% para os multiplicadores de k_{i-CH_4} e dos coeficientes de translação de volumes dos pseudocomponentes hidrocarbonetos.

A Tabela 5.11 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados.

Tabela 5.11: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P1.2a*.

$T_C^{Res} (K)$	$P_C^{Res} (bar)$	ω^{Res}	$Mult^{Vshift}$	$Mult^{k_{i-CO_2}}$	$Mult^{k_{i-CH_4}}$
945,9	11,44	1,21	0,864	0,831	0,843

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

É possível observar que, para esse conjunto de parâmetros ajustados somente à análise *PVT* não houve previsão de existência de segunda fase líquida e ponto de bolha heterogêneo na temperatura da análise *PVT* (temperatura do reservatório) e na maioria das temperaturas em que se calculou o envelope. Apenas para a temperatura mais baixa, que já é da ordem de $40^\circ C$ é que se observou uma pequena faixa de pressões com o aparecimento de uma segunda fase líquida. Atribui-se a isso o menor valor do coeficiente de interação binária entre asfaltenos e metano em relação ao Ajuste *P1.1a*. Como essa estimativa de parâmetros foi feita sem utilizar dados experimentais de *onset* de precipitação de asfaltenos foi possível um ajuste com menores valores para k_{Asf-CH_4} , que, porém, não prevem o surgimento de uma segunda fase líquida na temperatura da *PVT*.

A Tabela 5.12 mostra os erros percentuais relativos do modelo com relação aos dados experimentais para cada propriedade.

Tabela 5.12: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a *EoS PR* com dados de *PVT* relativo aos dados experimentais (Ajuste *P1.2a*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
B_o	2,61	1,26
R_S	4,18	2,38
ρ_o	4,37	1,15
B_g	6,75	4,36
Z	6,43	3,97
ρ_g	17,54	6,74
$P_{bolha}^{Het} (PVT)$	0,68	0,68
RGO^{flash}	-0,31	-0,31
API^{flash}	-2,47	-2,47

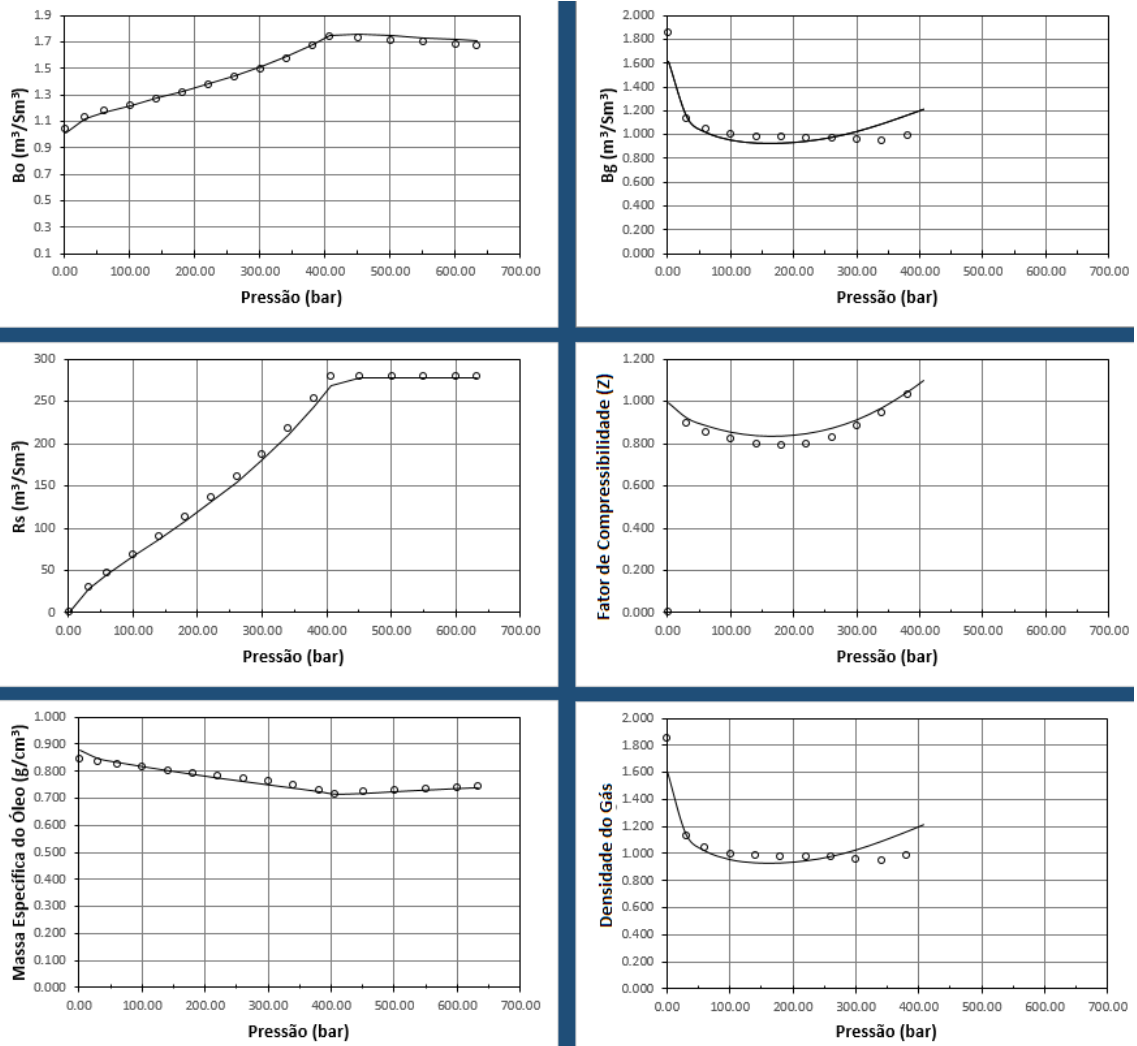


Figura 5.5: Ajuste $P1.2a$ – propriedades PVT . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela EoS ajustada.

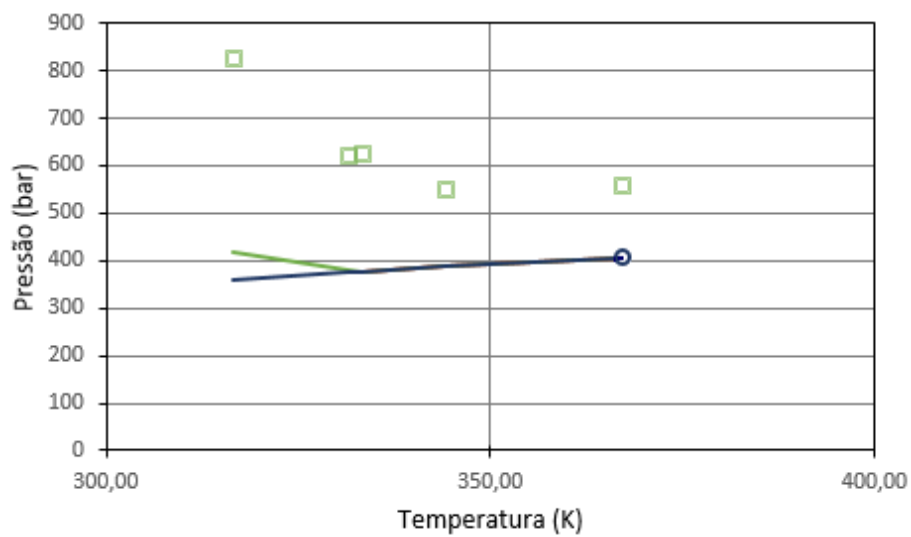


Figura 5.6: Ajuste $P1.2a$ – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela EoS ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.

Ajuste P1.3a: *EoS PR* com dados de *PVT* com menor peso de asfaltenos

O terceiro teste para o ajuste do poço P1 foi feito com uma massa molar menor que a utilizada por LI e FIROOZABADI (1) para o pseudocomponente “asfaleno”. O objetivo deste terceiro ajuste é verificar se com propriedades desse pseudocomponente coerentes com um componente de menor massa molar (em especial, seu coeficiente de interação binária com o metano, que já constatou-se ser um dos grandes responsáveis pela previsão de uma segunda fase líquida com a equação de *PR*) ainda haverá previsão da formação de envelope de asfaltenos com a *EoS PR*. Mais que isso, interessa-nos verificar se é possível ajustar posteriormente a *CPA* para reproduzir os dados experimentais de *onset* superior uma vez ajustada a parte cúbica da *EoS*.

A título de comparação, utilizamos as mesmas propriedades (T_C , P_C e ω) do pseudocomponente mais pesado utilizado no ajuste com dois pontos de quadratura (*PQ1* mostrado na Tabela 5.1). Desta vez, porém, em vez de utilizar a metodologia proposta por SHIBATA *et al.* (45) para determinar as frações molares e a massa molar do outro pseudocomponente (na nossa nomenclatura, “resina”), vamos utilizar a fração molar de asfaltenos obtida através da análise *SARA*, pelo mesmo procedimento utilizado para os demais ajustes (porém com a massa molar do pseudocomponente “asfaleno” igual a massa molar de *PQ1* mostrada na Seção 5.1). Dessa forma, para possibilitar a aplicação da metodologia proposta na Seção 5.2, o pseudocomponente “resina” deste ajuste (*P1.3a*) será diferente do pseudocomponente *PQ2* do ajuste *PR* de validação. Todas as propriedades do novo pseudocomponente “resina” assim como os coeficientes de interação binária e o coeficiente de translação de volumes do pseudocomponente “asfaleno” foram calculadas conforme descrito na Seção 5.2, a partir do valor da massa molar de 565,348 *g/mol* para o asfaleno e das propriedades do C_{20+} da Tabela 5.5 e, posteriormente, foram ajustadas aos dados experimentais da *PVT*.

A Figura 5.7 mostra os parâmetros da equação de estado utilizados no ajuste aos dados experimentais da *PVT*.

Nessa otimização assumiu-se uma faixa de variação de 10% para T_C^{Res} , de 15% para P_C^{Res} , de 20% ω^{Res} e para o multiplicador de k_{i-CO_2} , de 30% para o multiplicador dos coeficientes de translação de volumes dos pseudocomponentes hidrocarbonetos e de 50% para o multiplicador de k_{i-CH_4} . A Tabela 5.13 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados.

Tabela 5.13: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P1.3a*.

T_C^{Res} (K)	P_C^{Res} (bar)	ω^{Res}	$Mult^{Vshift}$	$Mult^{k_{i-CO_2}}$	$Mult^{k_{i-CH_4}}$
944,8	11,42	0,967	0,914	1,017	1,368

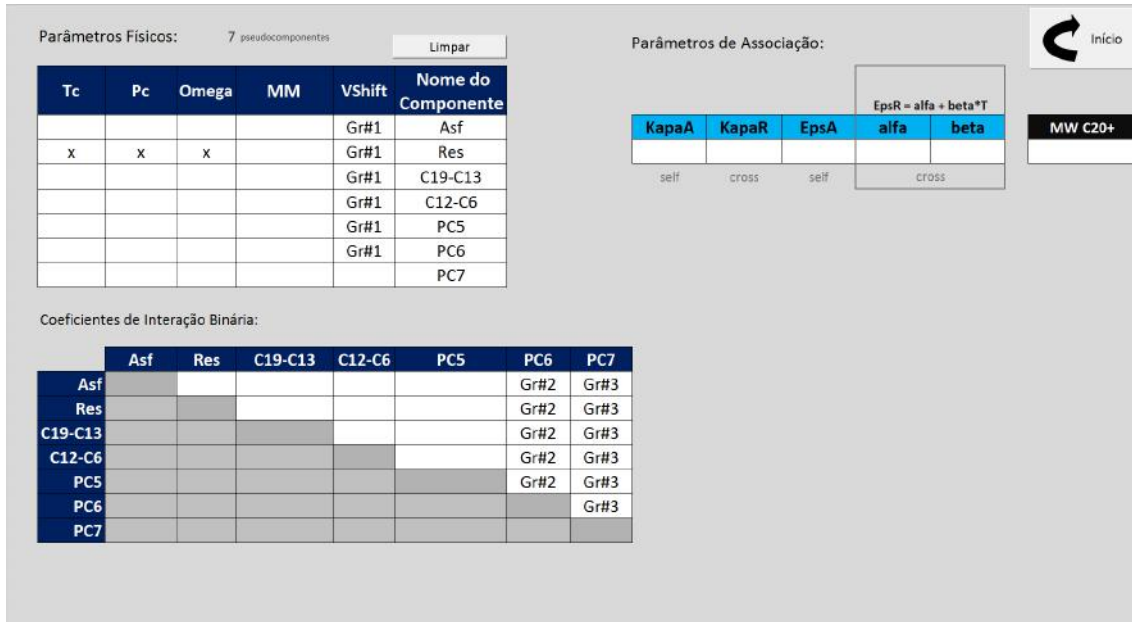


Figura 5.7: Ajuste $P1.3a$ – Parâmetros utilizados na regressão.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram as previsões da EoS ajustada aos dados da PVT para as propriedades PVT e para as pressões do envelope de precipitação de asfal-tenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

Na Figura 5.9 é possível observar que não houve previsão de segunda fase líquida para nenhuma das temperaturas simuladas. Nesse caso, o k_{Asf-CH_4} é igual a 0,215, ainda menor que o valor desse parâmetro para o ajuste $P1.2a$, que é de 0,272.

A Tabela 5.14 mostra os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade.

Tabela 5.14: Desvios relativos percentuais absolutos do ajuste $P1.3a$ a EoS PR com dados de PVT relativo aos dados experimentais.

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
B_o	2,63	1,37
R_S	5,93	2,94
ρ_o	3,40	2,07
B_g	8,80	5,45
Z	8,48	5,07
ρ_g	12,45	4,79
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	1,88	1,88
RGO^{flash}	0,58	0,58
API^{flash}	0,39	0,39

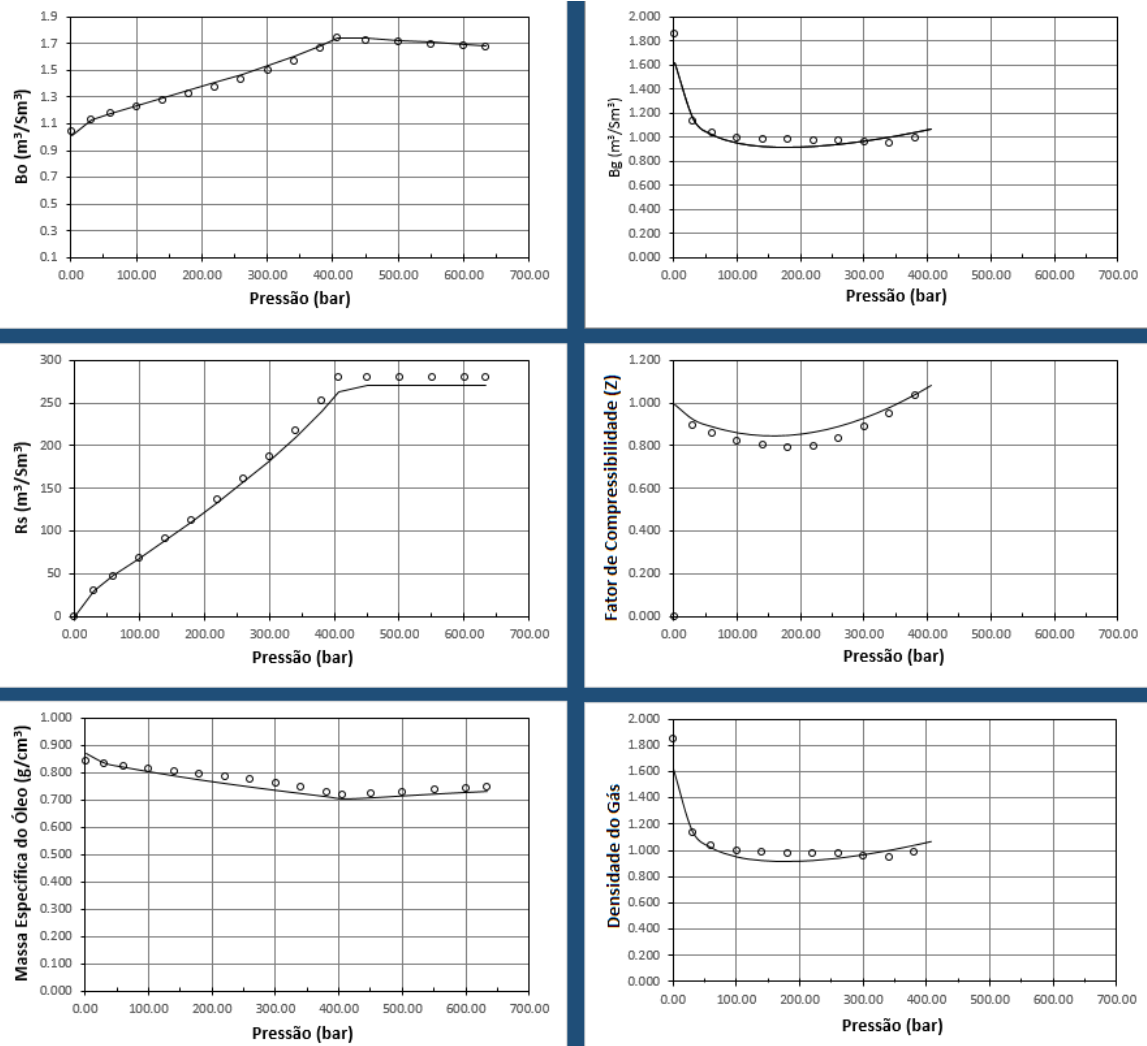


Figura 5.8: Ajuste $P1.3a$ – propriedades PVT . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela EoS ajustada.

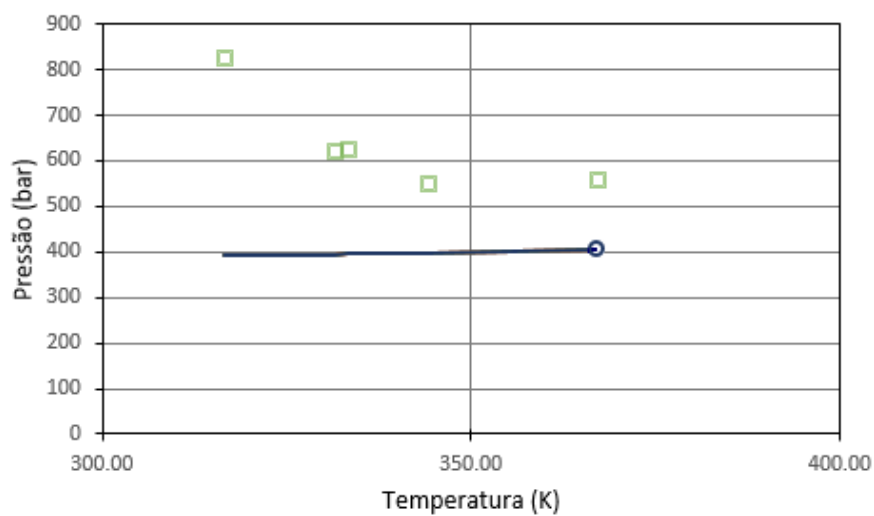


Figura 5.9: Ajuste $P1.3a$ – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela EoS ajustada. Da mesma cor das curvas, os pontos representam os dados experimentais.

Em termos de ajuste da análise *PVT*, que é o dado experimental utilizado em todos os três ajustes com a equação de *PR*, todos os ajustes se mostraram bastante satisfatórios e os erros da previsão das propriedades pelo modelo em relação às medidas podem ser consideradas dentro da mesma faixa de grandeza.

Para o ajuste *P1.1a*, além de ser possível ajustar a análise *PVT* de forma bastante satisfatória, ainda foi possível honrar adequadamente os dados de precipitação de asfaltenos com a equação de estado de *PR*, algo que não esperava-se antes de fazer o ajuste. O ajuste *P1.2a* foi o único em que os dados de *onset* de precipitação de asfaltenos não foram utilizados na estimação dos parâmetros, portanto não pode ser comparado nesse quesito. Para o ajuste *P1.3a* não se observou formação do envelope de asfaltenos, mesmo incluindo os dados experimentais de onset para a estimação de parâmetros, o que sugere que a menor massa molar para o pseudo-componente asfalteno, levando a um valor menor de k_{Asf-CH_4} (pois a correlação utilizada é proporcional à massa molar do hidrocarboneto), não foi suficiente para causar a desestabilização dos asfaltenos no óleo.

Retomando a metodologia de ajuste apresentada na Seção 5.2, o passo 7 consiste no ajuste da energia de associação entre asfaltenos e resinas considerando os parâmetros comuns à equação de Peng-Robinson conforme ajustados aos dados *PVT*. Nesse próximo passo, portanto, cada um dos três conjuntos de parâmetros ajustados para a equação de *PR* serão utilizados em três diferentes ajustes à equação de estado *CPA*.

5.3.2 Ajuste da Parte Associativa: Equação de Estado de CPA

O ajuste da *CPA* mostrou-se bem mais complicado que da *EoS PR*, de fato trata-se de um equacionamento mais complexo. Os resultados se mostraram bastante sensíveis aos valores utilizados e a otimização de parâmetros somente foi bem sucedida quando se conseguiu escolher adequadamente uma faixa de variação dos parâmetros de associação.

Atribui-se essa dificuldade em encontrar uma faixa adequada dos parâmetros e a sensibilidade dos resultados a ela ao balanço (ou à interdependência) que deve existir entre a energia da autoassociação entre moléculas de asfaltenos (ϵ_{AA}) e sua energia de associação cruzada com moléculas de resinas (ϵ_{AR}) para que haja formação adequada do envelope de precipitação de asfaltenos.

- Quando ϵ_{AA} é muito grande, as moléculas de asfaltenos tendem a se agregar e se desestabilizar mais facilmente, a ponto de não se observar região de uma única fase na faixa usual.
- Dada uma relação $\epsilon_{AA}/\epsilon_{AR}$ ideal

- quando ϵ_{AR} aumenta, a pressão de *onset* superior diminui, pois a associação cruzada com as moléculas de resina torna os asfaltenos mais estáveis no óleo. No entanto, se ϵ_{AR} aumentar acima de um determinado valor, a estabilidade dos asfaltenos na fase líquida será tão grande que não se observará formação do envelope de asfaltenos.
- quando ϵ_{AR} diminui, a pressão de *onset* superior aumenta por causa da desestabilização dos asfaltenos no óleo. Porém, se ϵ_{AR} diminuir abaixo de um determinado valor, as pressões para se atingir a região de uma única fase serão tão altas que também sairão da faixa de busca.

O ajuste do valor em que se tem o comportamento adequado dos parâmetros não é tarefa fácil, especialmente pelo fato de haver influência da temperatura: como já havia sido observado por LI e FIROOZABADI (4), também sentimos a necessidade de ajustar ϵ_{AR} em função da temperatura. Simplesmente assumir uma relação linear de $\epsilon_{AR}(T) = \alpha + \beta T$ e usar uma ampla faixa para α e β não nos permitiu atingir bons ajustes, pois, em vários casos, atinge-se valores para ϵ_{AR} que fogem de limites físicos para a existência do envelope de precipitação de asfaltenos, o que dificulta a busca. A solução que encontramos para o ajuste da CPA foi buscar, previamente, a faixa de ϵ_{AR} que permitia encontrar o envelope em cada temperatura. Então ajustamos uma correlação linear com a temperatura e deixamos a otimização ser executada dentro de faixas pré-ajustadas dos valores dos parâmetros.

No ajuste do poço P1 com a PVT foi possível verificar que a medida que se aumentava a energia de associação entre resinas e asfaltenos para “abaixar” o envelope, chegava-se a um ponto em que não se conseguia mais aproximá-lo dos dados experimentais. Tentou-se novamente com uma energia de associação entre asfaltenos menor. Foi possível observar que o envelope se aproxima dos dados experimentais ao se diminuir a energia de autoassociação entre moléculas de asfaltenos. Outra variável que impacta consideravelmente na posição do envelope, sem grande impacto no ajuste da PVT (pois a fração molar de asfaltenos no óleo é muito baixa) é o coeficiente de interação binária entre asfaltenos e o metano. Na verdade, de acordo com os teste que fizemos, este parâmetro é o responsável pela formação do envelope de precipitação de asfaltenos quando usamos somente a equação de estado cúbica (sem associação). Nos casos em que partimos de um ajuste em que a equação cúbica já previa um envelope de associação de asfaltenos algumas vezes foi necessário diminuir (algo em torno de 20%) o coeficiente de interação binária entre asfaltenos e o metano para que fosse possível aproximar o envelope dos dados experimentais utilizando os parâmetros da CPA.

LI e FIROOZABADI (1) mencionam que ϵ_{AA} pode mudar dependendo do fluido de reservatório e que seu valor deve ser coerente com a energia da ligação de hidrogênio, ou seja, $1500K \leq \epsilon_{AA}/k_B \leq 12000K$.

Ajuste *P1.1b*: *EoS CPA* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos

O ajuste *P1.1a* foi utilizado como base para o ajuste *P1.1b*. Apenas os parâmetros da *CPA*, que para *P1.1a* eram todos nulos pois se tratava de um ajuste com a *EoS PR*, foram modificados. De acordo com o procedimento descrito em 5.2, os parâmetros de associação tiveram os valores da Tabela 5.4.

Inicialmente, tomando por base alguns valores obtidos por LI e FIROOZABADI (4) para o parâmetro ajustável, tentou-se encontrar um valor ótimo para os coeficiente α e β entre 500 e 2000 e entre -1 e 3 , respectivamente. Os resultados, no entanto, não pareciam satisfatórios, pois a curva de *onset* superior se afastava dos dados experimentais. Após várias diferentes tentativas, verificou-se que o valor alto do coeficientes de interação binária entre asfaltenos e metano já “forçava” o aparecimento da curva de *onset* superior para as pressões próximas ao dado experimental (conforme o ajuste *P1.1a* do envelope de asfaltenos na Figura 5.3) e qualquer efeito “extra” de associação fazia com que a região de duas fases líquidas se ampliasse.

A solução encontrada para permitir o ajuste dos dados pela *CPA* foi, então, alterar o valor de k_{Asf-CH_4} . Escolheu-se utilizar 80% do valor original e esta redução foi suficiente para permitir um ajuste satisfatório da curva de *onset* superior com a *CPA*. Com essa modificação, o ajuste da *EoS PR* se mantém praticamente inalterado, com variações menores que 0,1% para as propriedades *PVT* e diferença de 0,25% para a pressão de saturação (a variação maior para a pressão de saturação se deve ao fato de que em um dos casos existe equilíbrio L-V e no outro L-L-V).

O ajuste dos parâmetros da *CPA*, ainda assim, não foi tão simples, se achou necessário adquirir sensibilidade para a faixa de valores em que ϵ_{AR} deve variar para permitir a existência da curva de *onset* superior dentro do intervalo de interesse. Além disso, acredita-se que faixas muito grandes para variação de α e β podem gerar estimativas iniciais ruins para o método de Gauss-Newton, fazendo com que a otimização divirja por estar muito longe dos dados experimentais. Sugere-se, para trabalhos futuros, que se faça estudos estatísticos mais detalhados, no intuito de verificar a existência de mínimos locais. Para este trabalho, a sugestão para o ajuste da *CPA* é, inicialmente, encontrar o valor de ϵ_{AR} para duas das temperaturas do envelope, independentemente, e, após essa etapa determinar uma boa estimativa inicial para α e β .

Como já se esperava, não há grande efeito dos parâmetros de associação nos valores das propriedades *PVT*. O resultado da análise *PVT* mais impactado com a inclusão do efeito de associação é a pressão de bolha heterogênea e, ainda assim sua variação em relação ao resultado sem associação é de menos de 0,5%. Os pesos atribuídos aos dados experimentais continuaram coerentes com a Tabela 5.8. A análise *PVT* continuou sendo utilizada na regressão, no entanto, como os parâmetros

ajustados eram apenas relacionados à energia de associação, o maior impacto na variação da função objetivo se deve à curva de *onset* superior.

A Tabela 5.15 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados.

Tabela 5.15: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P1.1b*.

$\alpha(K)$	$\beta(K^{-1})$
-99,905	4,391

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

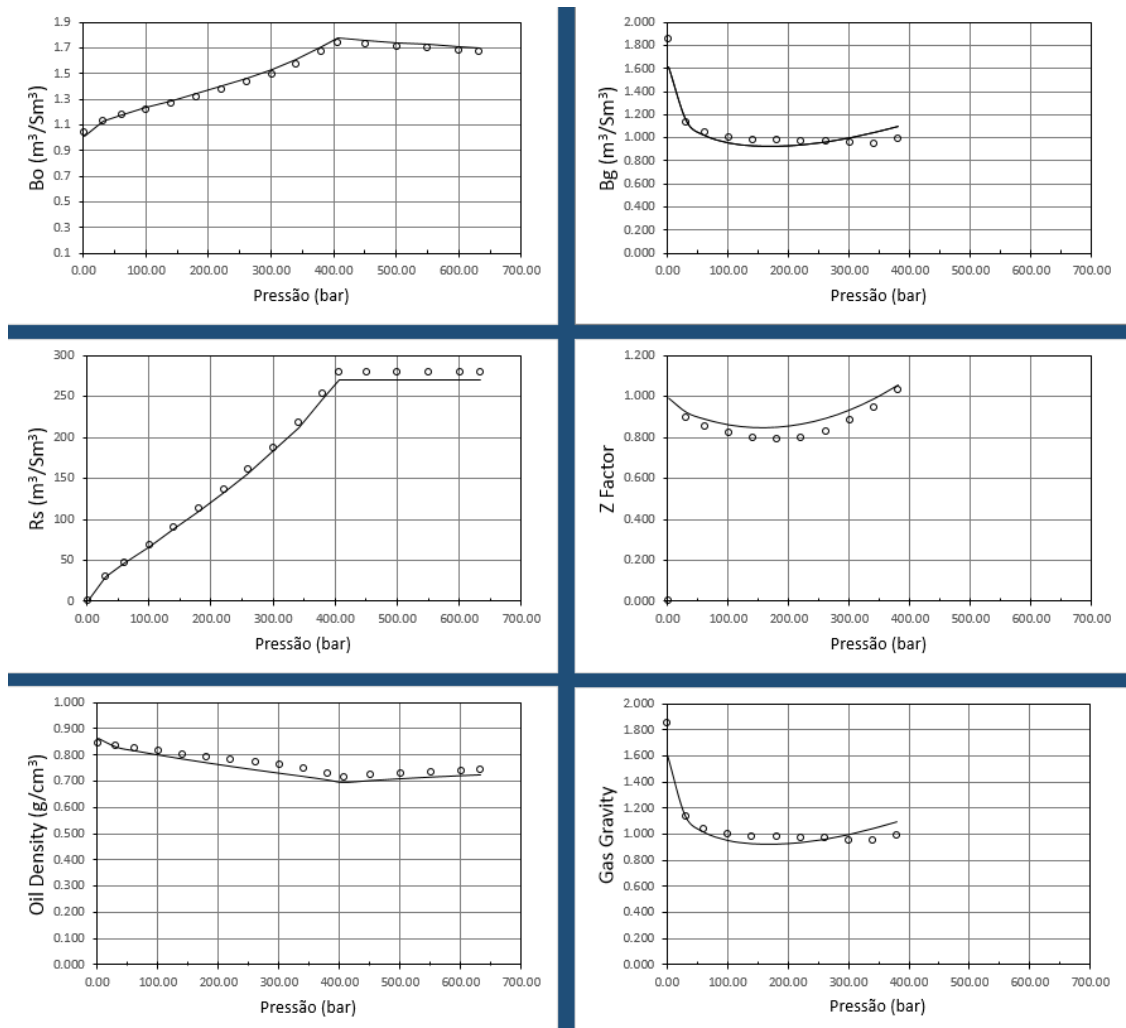


Figura 5.10: Ajuste *P1.1b* – propriedades *PVT*. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

Nota-se, como já foi mencionado, que o efeito de associação praticamente modificou os valores calculados para as propriedades *PVT* do ajuste *P1.1a* e que, uma vez reduzido o coeficiente de interação binária k_{Asf-CH_4} , foi possível ajustar a curva de *onset* superior com a *CPA*. Os valores absolutos dos erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade são mostrados na Tabela 5.16.

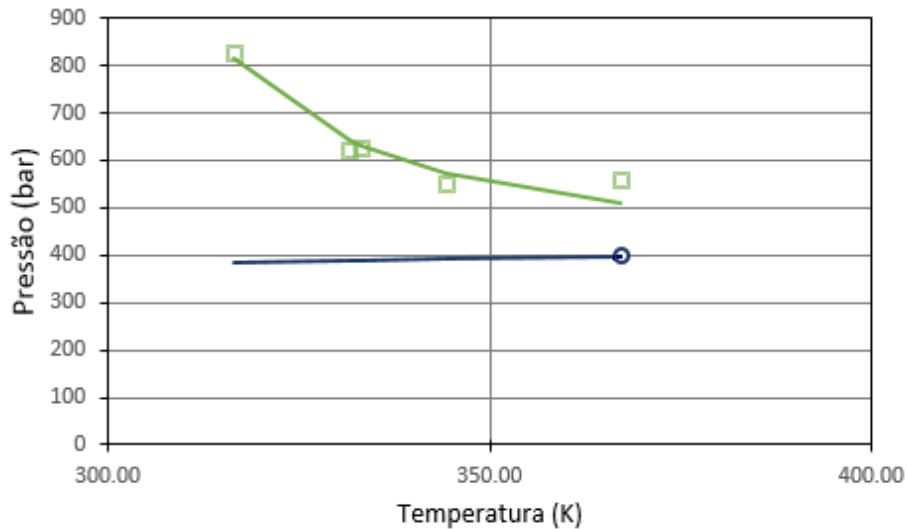


Figura 5.11: Ajuste *P1.1b* – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela *EoS* ajustada.

Tabela 5.16: Desvios percentuais do Ajuste *P1.1b*.

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	8,71	3,47
B_o	2,82	1,79
R_S	3,19	2,53
ρ_o	3,96	2,62
B_g	9,09	5,96
Z	8,76	5,58
ρ_g	12,81	5,61
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	0,67	0,67
RGO^{flash}	1,18	1,18
API^{flash}	2,63	2,63

Para este ajuste, especificamente, não houve vantagem em utilizar um modelo mais complexo, como a *CPA*, para o ajuste, já que resultados tão bons quanto foram obtidos com a equação de *PR*, apenas. Os ajustes com a *CPA* foram realizados para que se pudesse seguir a metodologia proposta: ajuste da parte *PR* seguida de ajuste da parte associativa (*CPA*).

Ajuste *P1.2b*: *EoS CPA* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos

O ajuste *PR* utilizado como base para esse ajuste foi o *P1.2a*, que contou apenas com informações de dados *PVT*. Para o ajuste *P1.2b* utilizou-se o conjunto de parâmetros físicos ajustados do ajuste base e a eles se adicionou os parâmetros da *CPA*, novamente mantendo $\epsilon_{AR} = \alpha + \beta T$ o único parâmetro ajustável da *CPA*. Da mesma forma que para o ajuste *P1.1b*, testes iniciais foram feitos para se adquirir

uma sensibilidade à faixa de valores de ϵ_{AR} e, conseqüentemente, α e β a serem utilizadas no ajuste.

Nos testes de sensibilidade foi possível observar, conforme mencionado na introdução desta seção, que o valor utilizado para a energia de associação entre moléculas de asfaltenos (ϵ_{AA}) estava muito alta, pois não se encontrava região de uma única fase nas faixas de P e T de trabalho. Tentativas de reduzir o valor de ϵ_{AA} de modo a encontrar uma faixa que permitisse o ajuste de ϵ_{AR} levaram a um valor de $\epsilon_{AA}/k_B = 1400K$.

A Tabela 5.17 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados com $\epsilon_{AA}/k_B = 1400K$. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

Tabela 5.17: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P1.2b*.

$\alpha(K)$	$\beta(K^{-1})$
100	2,93

Ao se levar em conta a experiência obtida com o ajuste *P1.1b* em que, quando a *CPA* foi utilizada com parâmetros de *PR* que já eram suficientes para ajustar o envelope, foi necessário reduzir manualmente um dos parâmetros da parte cúbica (k_{Asf-CH_4}), para que se tornasse possível o ajuste da parte associativa, a abordagem que se utilizou no ajuste *P1.2* pode ser considerada mais coerente: ajustar a parte cúbica somente com dados de *PVT* e utilizar os dados de *onset* apenas quando for incluída a parte associativa, ou seja, no ajuste da *CPA*.

A Tabela 5.18 mostra os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade. É possível observar que os erros na previsão das pressões de *onset* superior são inferiores a 8%.

Tabela 5.18: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 1 a *EoS PR* com dados de *PVT* relativo aos dados experimentais (Ajuste *P1.2b*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	7,81	4,92
B_o	2,62	1,28
R_S	4,41	2,43
ρ_o	4,40	1,15
B_g	6,73	4,35
Z	6,41	3,97
ρ_g	17,93	6,82
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	1,35	1,35
RGO^{flash}	-0,30	-0,30
API^{flash}	-2,48	-2,48

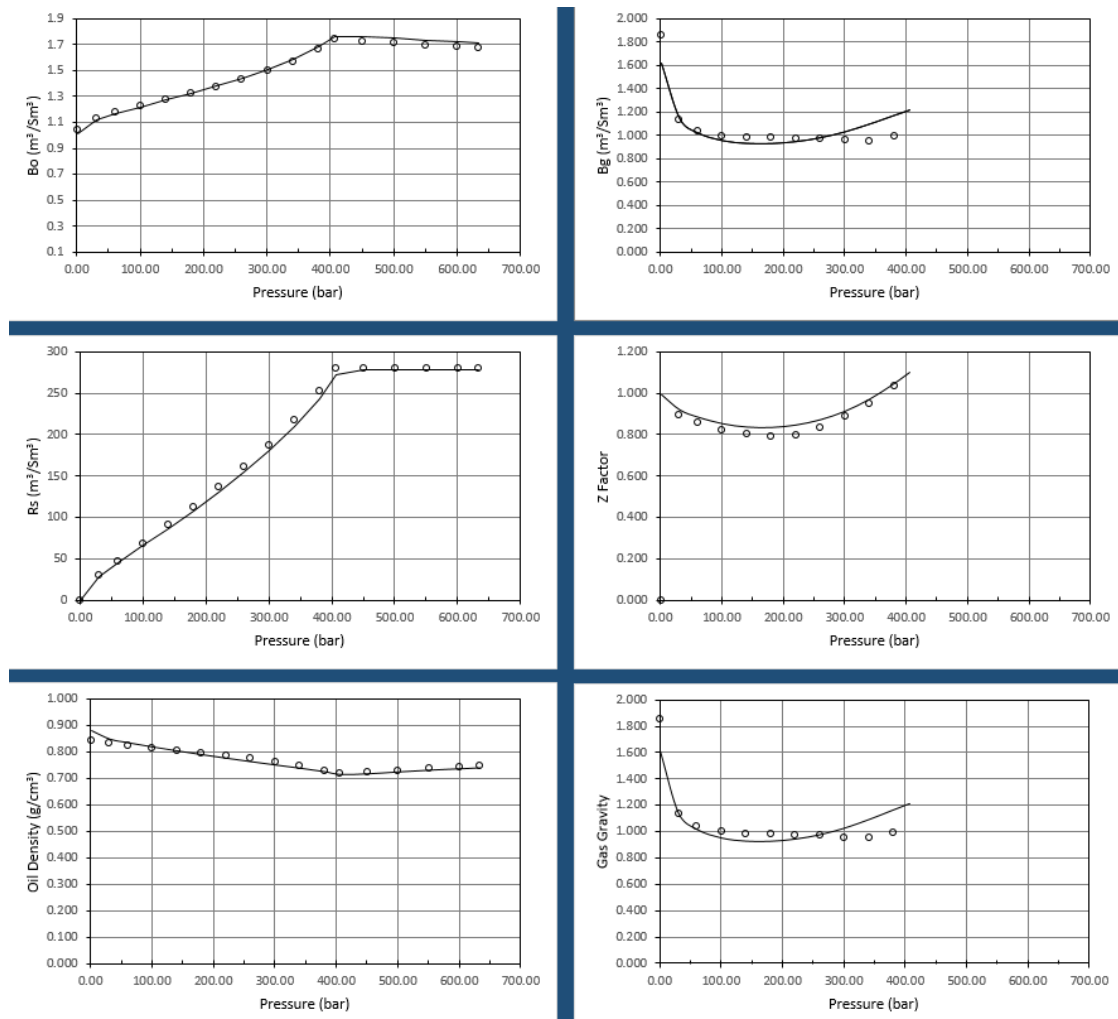


Figura 5.12: Ajuste *P1.2b* – propriedades *PVT*. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

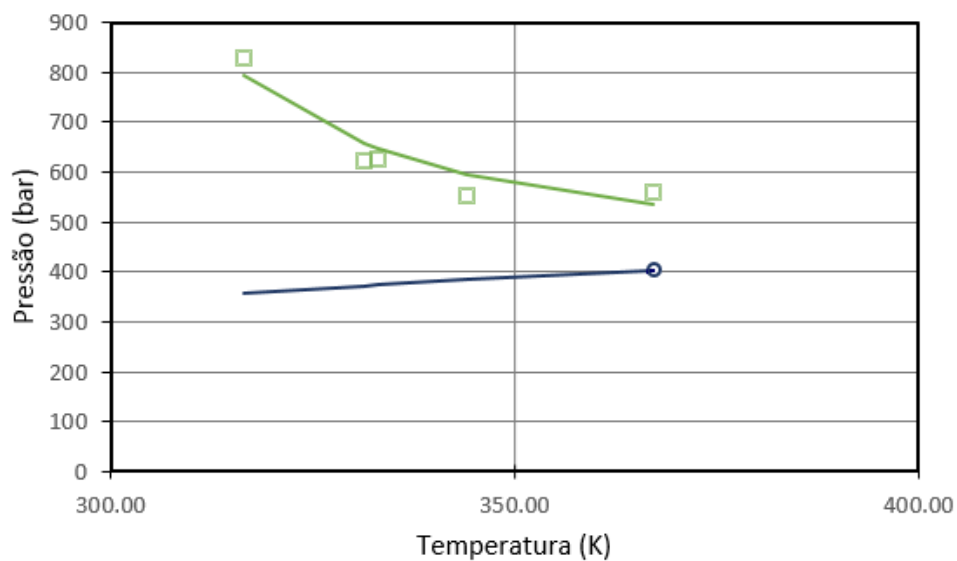


Figura 5.13: Ajuste *P1.2b* – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela *EoS* ajustada.

Ajuste *P1.3b*: *EoS CPA* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos com menor peso de asfaltenos

O terceiro ajuste dos dados do poço *P1* à *CPA* tem o intuito de nos responder se é possível utilizar um menor valor para a massa molar do pseudocomponente “asfaleno” no ajuste dos dados de *onset*. Parte desse questionamento se deve ao fato de que, como a *CPA* inclui efeitos de associação, a própria *EoS* poderia contabilizar os efeitos da formação de agregados de moléculas de asfaltenos e, nesse caso, menores valores para a massa molar do asfaleno-monômero poderiam ser utilizadas na *CPA* em comparação à equação de estado de *PR* para que ambas prevejam a pressão de *onset* superior, já que, a primeira, se encarregaria de contabilizar o efeito da agregação dos “monômeros” pelo grau de associação (variável χ_A) e, a segunda, já precisaria considerar algum grau de agregação *a priori* na massa molar considerada para o pseudocomponente (isto é, o asfaleno já é um *cluster* de alto peso molecular).

A exemplo dos dois ajustes anteriores, o ajuste *PR P1.3a* serviu como base para fornecer os parâmetros físicos, e os testes iniciais de sensibilidade aos parâmetros serviram para determinar faixas de busca dos parâmetros ajustáveis. Novamente foi necessário intervir no valor de ϵ_{AA} . É justo se imaginar que deva existir alguma forma de compensar o efeito da maior massa molar dos asfaltenos utilizada nos ajustes anteriores, e essa “compensação” se revelou como uma necessidade de aumentar ϵ_{AA} . Entende-se que as moléculas menores precisaram de uma maior energia de autoassociação para reproduzir os mesmos resultados que moléculas maiores com menor energia de autoassociação. O valor utilizado para ϵ_{AA}/k_B foi de $2500K$.

Em relação ao ajuste de ϵ_{AR} , os testes de sensibilidade mostraram uma certa dificuldade de ajustar a forma do envelope com uma correlação linear com a temperatura para esse parâmetro, de forma que optou-se por ajustá-lo com uma correlação quadrática $\epsilon_{AR}/k_b = \alpha + \beta T + \gamma T^2$.

A Tabela 5.19 mostra os valores encontrados para os parâmetros com $\epsilon_{AA}/k_B = 2500K$. Nesse caso, encontrou-se o valor de ϵ_{AR} para 5 temperaturas do envelope e ajustou-se uma correlação quadrática, tentativas de otimizar os coeficientes não foram bem sucedidas pois pequenas variações dos coeficientes implicam grandes variações de ϵ_{AR} , o que causa instabilidade na solução.

Tabela 5.19: Parâmetros utilizados para o Ajuste *P1.3b*.

$\alpha(K)$	$\beta(K^{-1})$	$\gamma(K^{-2})$
-2827	26,812	-0,0442

Figuras 5.14 e 5.15 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

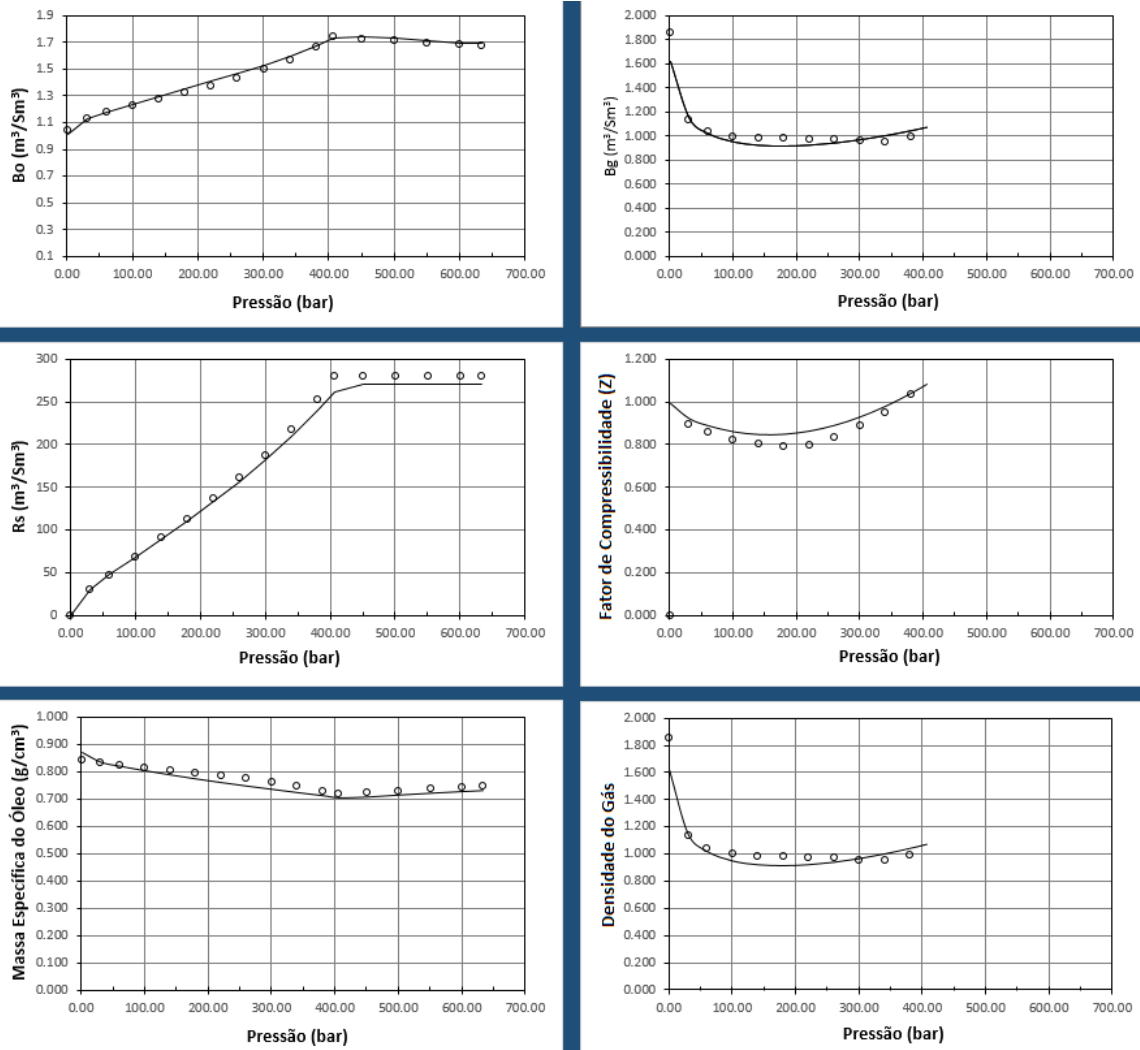


Figura 5.14: Ajuste $P1.3b$ – propriedades PVT . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela EoS ajustada.

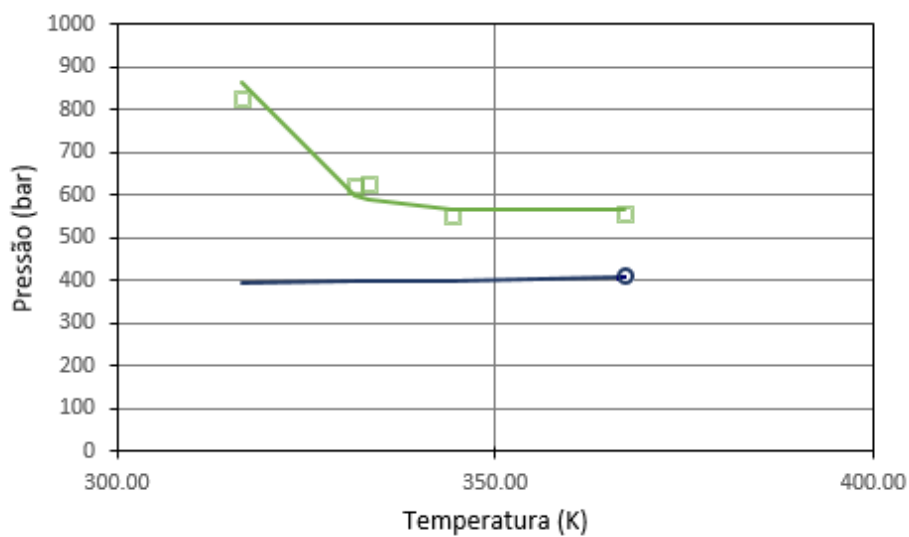


Figura 5.15: Ajuste $P1.3b$ – envelope de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior, com os pontos representando os dados experimentais utilizados na regressão. Em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea. Ambas as curvas calculadas pela EoS ajustada.

A Tabela 5.20 mostra os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade.

Tabela 5.20: Desvios percentuais do ajuste *P1.3b* a *EoS CPA* considerando uma correlação quadrática com a temperatura para ϵ_{AR} .

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	5,97	3,75
B_o	2,50	1,34
R_S	6,38	3,06
ρ_o	3,30	2,02
B_g	8,78	5,43
Z	8,45	5,06
ρ_g	12,41	4,84
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	2,32	2,32
RGO^{flash}	-0,56	-0,56
API^{flash}	-0,44	-0,44

Os ajustes ao envelope de asfaltenos foram mais complicados que os anteriores, por terem envolvido uma correlação quadrática com a temperatura para que se pudesse reproduzir o envelope, mas foi possível um ajuste ao envelope de asfaltenos com erros percentuais bastante baixos. Não se tem dúvidas, também, que se o mesmo tipo de ajuste for aplicado aos ajustes *P1.1b* e *P1.2b* erros tão baixos quanto, ou até menores podem ser alcançados.

Comparação entre os ajustes

Comparamos os resultados de cada etapa de despressurização da Liberação Diferencial para os três diferentes ajustes com a *CPA*, especialmente no intuito de verificar se há grande diferença no nível de associação no caso em que utilizamos uma massa molar de asfaltenos menor.

A Figura 5.16 mostra o valor da variável χ_A em cada estágio da liberação diferencial, para cada uma das três fases que podem existir (líquido 1, líquido 2 e gás), no três diferentes ajustes do poço P1 à CPA.

Em comum, pode-se observar que, como já se esperaria, na fase “gás”, praticamente nenhuma molécula de asfaltenos encontra-se associada. Também como se esperaria, em cada um dos diferentes ajustes, a fase “líquido 2” é a que possui uma maior fração molar de moléculas de asfaltenos associadas. A fração não-ligada no “líquido 1” possui um comportamento parecido com o formato da curva de B_o : aumenta com o decréscimo da pressão até a pressão de bolha heterogênea e, depois que o gás começa a ser liberado da solução, diminui com o decréscimo de pressão.

O ajuste *P1.3b*, feito utilizando-se uma massa molar menor para o pseudocomponente “asfalteno”, se destaca por mostrar menor associação nas fases “gás” e “líquido 1” e o maior grau de associação entre os três ajustes para a fase “líquido 2”. É possível observar uma grande queda no valor da fração não-ligada entre o “líquido 1” o “líquido 2” para esse ajuste.

Os ajustes com o peso molecular mais alto para o asfalteno, *P1.1b* e *P1.2b* mostram diferenças entre si no nível de associação entre as fases, porém, mostram uma menor diferença entre o nível de associação entre “líquido 1” o “líquido 2” no mesmo ajuste. Podemos inferir, desses dois ajustes, que aquele em que se observou o maior nível de associação, *P1.1b*, é o ajuste em que as energias de associação tiveram maiores valores.

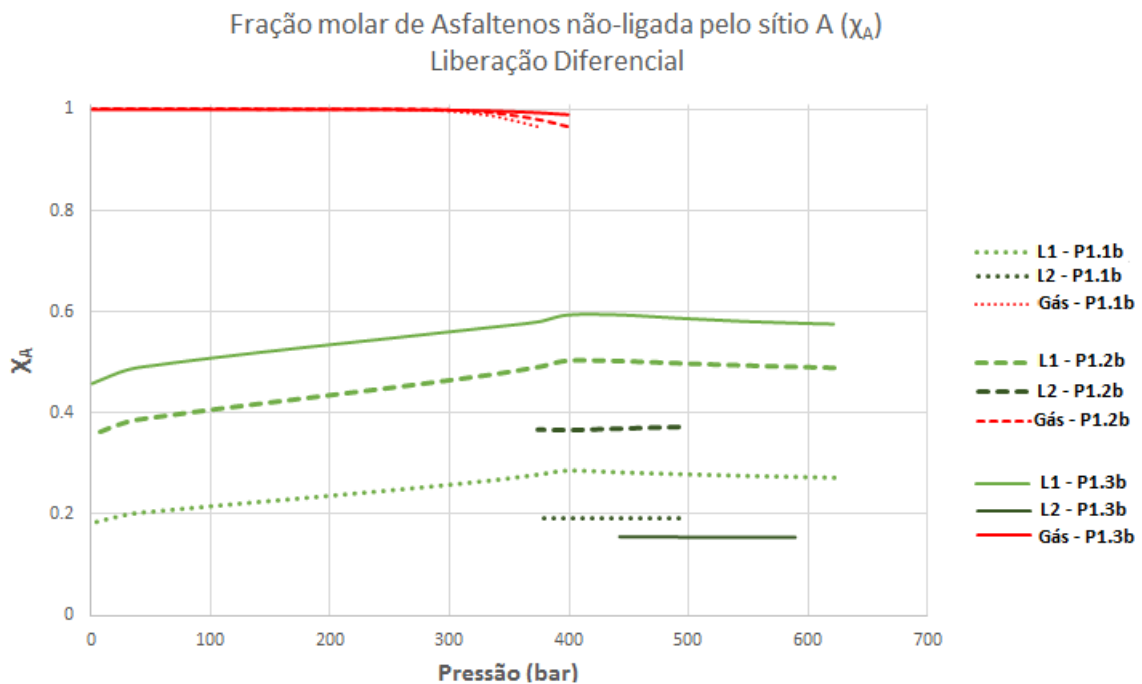


Figura 5.16: Fração molar de asfalteno não-ligada pelo “sítio A” para o ensaio de liberação diferencial em cada um dos ajustes do fluido do poço P1, usando a CPA.

Em relação às propriedades da fase “líquido 2”, os ajustes com maior massa molar do pseudocomponente “asfalteno” (*P1.1b* e *P1.2b*) forneceram um valor de massa molar da fase “líquido 2” da ordem de $180g/mol$, enquanto o ajuste *P1.3b*, prevê um valor de $240g/mol$ para a massa molar dessa fase. A massa específica da fase “líquido 2” também difere significativamente entre os ajustes com maior massa molar do asfalteno e o ajuste *P1.3b*: a massa específica da fase “L2” nos ajustes *P1.1b* e *P1.2b* é cerca de 50% maior que a densidade da fase “L1” na mesma pressão, enquanto no ajuste *P1.3b*, essa diferença é de cerca de 15%. Acredita-se que se for possível medir essas propriedades da fase líquida rica em asfaltenos é possível se ter uma ideia de qual tipo de ajuste pode ser mais fiel aos dados experimentais.

5.4 Ajustes para o Poço 2

Para o Poço, 2 dispõe-se dos seguintes dados experimentais a serem utilizados no ajuste das equações de estado:

- Análise *PVT* completa:
 - Expansão a composição constante até a P^{Sat} ;
 - Liberação diferencial abaixo da P^{Sat} ;
 - Liberação *flash* a $40^\circ C$.
- Teste de Inchamento;
- Envelope de precipitação de asfaltenos (medidas de *onset* superior a 3 temperaturas e de *onset* inferior a 2 temperaturas).

A grande diferença em relação aos dados disponíveis para o Poço 1 é que também se dispõe de dados de teste de inchamento para esse poço. Portanto, para esse poço, focou-se no ajuste dos dados da análise *PVT*, teste de inchamento e envelope de precipitação de asfaltenos para ambas as equações de estado: *PR* e *CPA*.

Para esse ajuste também foi necessário determinar as frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas, utilizando a massa molar do pseudocomponente “asfaleno” conforme o valor mostrado anteriormente na Tabela 5.3. A Tabela 5.21 mostra os dados experimentais medidos referentes à propriedades do óleo e da fração C_{20+} , que serão utilizados nos cálculos.

Tabela 5.21: Dados experimentais do óleo e da fração C_{20+} para o fluido do Poço 2 para determinação das frações molares de asfaltenos e resinas e da massa molar das resinas.

w_{asf}^{OM} (%peso)	$y_{C_{20+}}^{OM}$ (%mol)	$mol_{C_{20+}}^{OV}$ (%mol)	$\rho_{C_{20+}}$ (kg/m^3)	$MM_{C_{20+}}$ (g/mol)	MM_{OM} (g/mol)	MM_{OV} (g/mol)
0,95	36,86	8,36	0,9484	506	282,00	85,58

Os cálculos fornecem uma estimativa para a massa do pseudocomponente resina de $500,75 g/mol$, que, utilizada juntamente com a densidade da fração C_{20+} (uma aproximação já que não se tem medidas da densidade das resinas do fluido) na correlação de Riazi e Dalbert fornecem uma temperatura normal de ebulição (T_B) da ordem de $742K$ e a Tabela 5.22 mostra as propriedades físicas (da parte cúbica) calculadas para as resinas com base nas informações disponíveis.

A Tabela 5.23 mostra os valores das propriedades físicas dos pseudocomponentes antes do ajuste, com destaque para os parâmetros utilizados para a estimação de parâmetros para ajuste dos dados à equação de Peng-Robinson. Os coeficientes

Tabela 5.22: Propriedades físicas do pseudocomponentes “resina” calculadas por correlações para o fluido do Poço 2.

$T_c(K)$	$P_c(bar)$	Ω	$MM(g/mol)$
911,66	10,48	0,906	500,75

Tabela 5.23: Propriedades físicas dos pseudocomponentes do fluido do poço P2 antes do ajuste. Destaque para os parâmetros utilizados na estimação de parâmetros do ajuste 1.

Pseudo componente	T_c (K)	P_c (bar)	Fator Acêntrico (ω)	MW (g/mol)	Volume Shift
Asfaltenos	1474,00	6,34	2	1800	0,1981
Resinas	911,66	10,48	0,906	500,75	0,0846
$C_{13} - C_{19}$	713,65	14,52	0,703	220,47	0,0111
$C_6 - C_{12}$	586,89	24,00	0,442	124,57	-0,0409
$C_2 - C_5$	357,45	43,70	0,143	42,53	-0,1384
$N_2 - C_1$	190,26	45,93	0,011	16,06	-0,2205
CO_2	04,14	73,75	0,239	44,00	-0,0718

de interação binária não-nulos e os coeficientes de translação de volumes para os pseudocomponentes hidrocarbonetos tiveram seus valores pré-ajuste obtidos conforme mencionado na Seção 5.2 e foram ajustados com multiplicador em grupo para cada uma dessas propriedades, seguindo o que foi feito para o ajuste *P1.2a*.

5.4.1 Ajuste da Parte Cúbica: Equação de Estado de Peng-Robinson

Ajuste *P2.1a*: *EoS PR* com dados de *PVT*

Nesse ajuste utilizou-se somente a análise *PVT* e os pesos atribuídos aos dados experimentais são os mesmos mostrados na Tabela 5.8 para o poço 1. Seis foram os parâmetros estimados (como nos ajustes do poço 1) dentro das faixas mostrada a seguir:

- Temperatura Crítica das Resinas ($800\text{ K} \leq T_C^{Res} \leq 1050\text{ K}$);
- Pressão Crítica das Resinas ($8\text{ bar} \leq P_C^{Res} \leq 12,58\text{ bar}$);
- Fator Acêntrico das Resinas ($0,96 \leq \omega^{Res} \leq 1,44$);
- Multiplicador para os coeficientes de translação de volumes dos hidrocarbonetos ($0,7 \leq Mult^{Vshift} \leq 1,3$);
- Multiplicador para os coeficiente de interação binária com o CO_2 ($0,8 \leq Mult^{k_i-CO_2} \leq 1,2$);

- Multiplicador para os coeficiente de interação binária com o pseudocomponente $CH_4 - N_2$ ($0,8 \leq Mult^{k_i-CH_4} \leq 1,2$).

A Tabela 5.24 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados

Tabela 5.24: Parâmetros otimizados para o Ajuste $P2.1a$.

$T_C^{Res}(K)$	$P_C^{Res}(bar)$	ω^{Res}	$Mult^{Vshift}$	$Mult^{k_i-CO_2}$	$Mult^{k_i-CH_4}$
871,77	11,38	1,324	0,101	1,07	0,854

A Figura 5.17 mostra as previsões da EoS ajustada para as propriedades PVT comparada aos valores experimentais, para esse conjunto de parâmetros não se observou previsão de envelope de asfaltenos. As Figuras 5.18 a 5.21 mostram as previsões para o teste de inchamento nesse ajuste, que não usou os dados experimentais de inchamento na regressão.

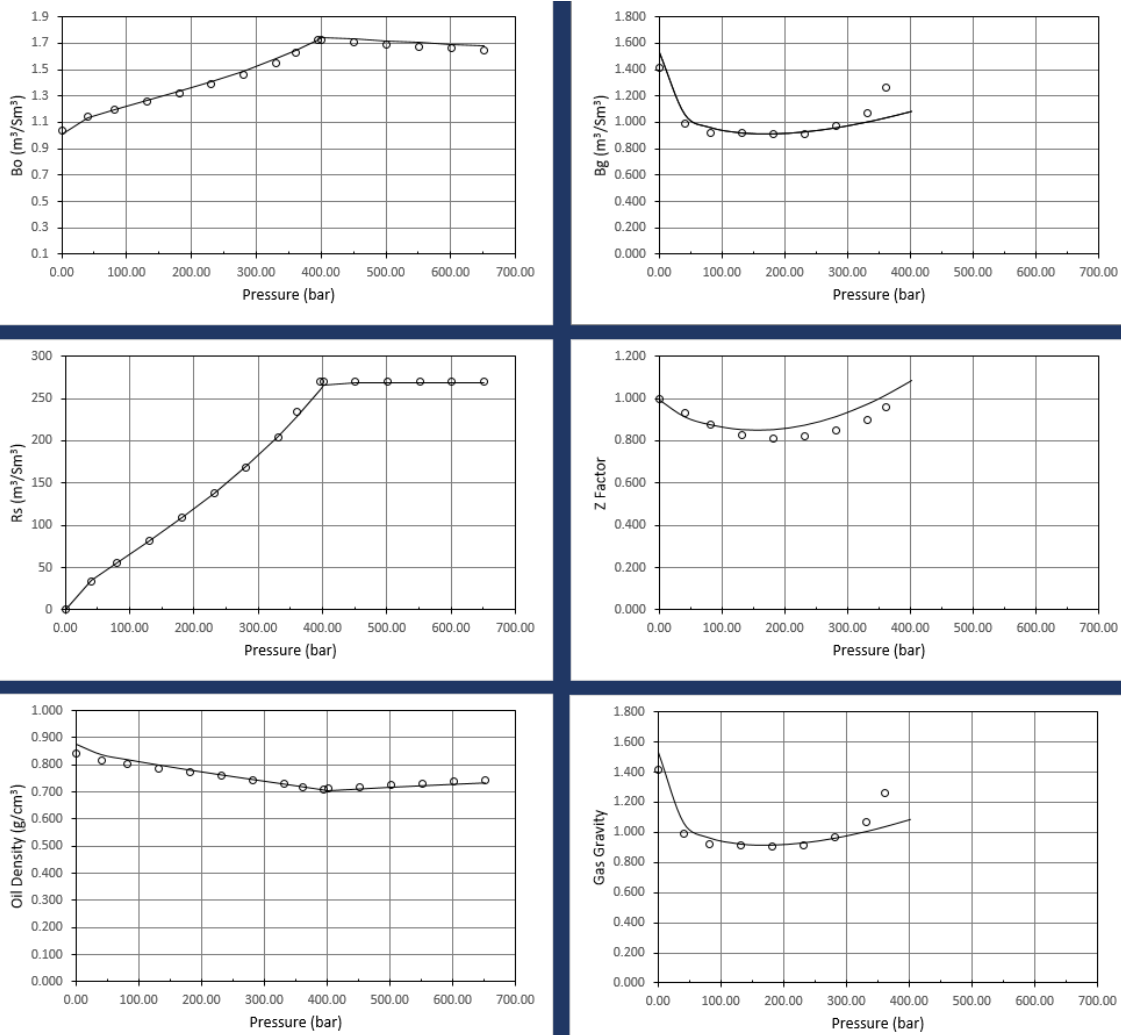


Figura 5.17: Ajuste $P2.1a$ – propriedades PVT . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela EoS ajustada.

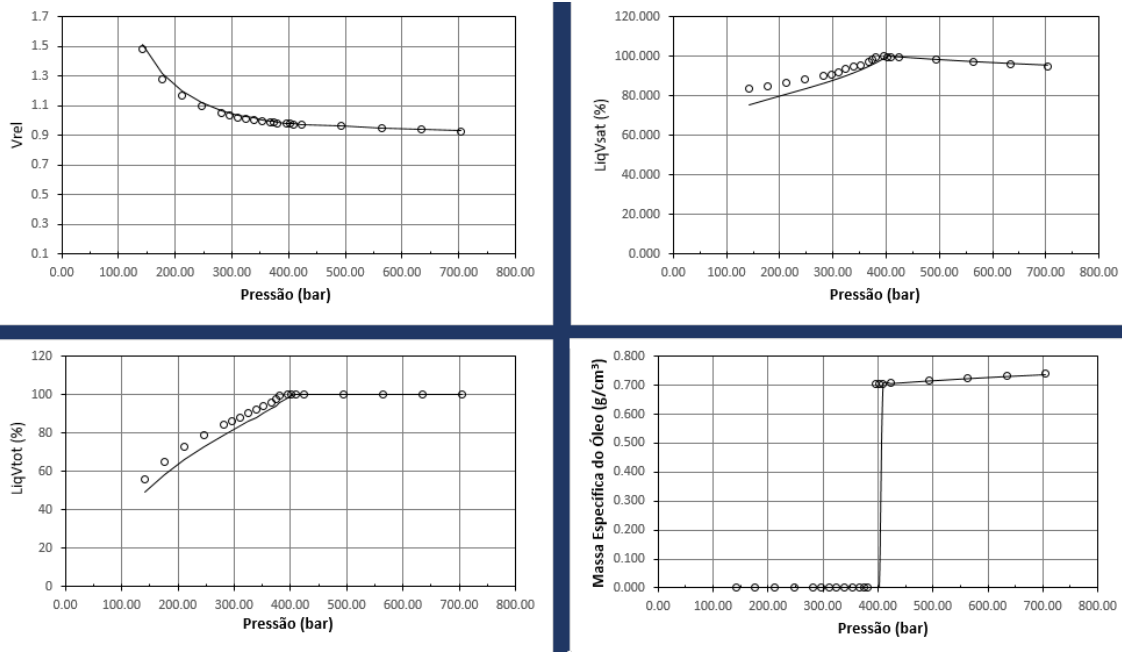


Figura 5.18: Ajuste *P2.1a* – Teste de Inchamento com 0% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

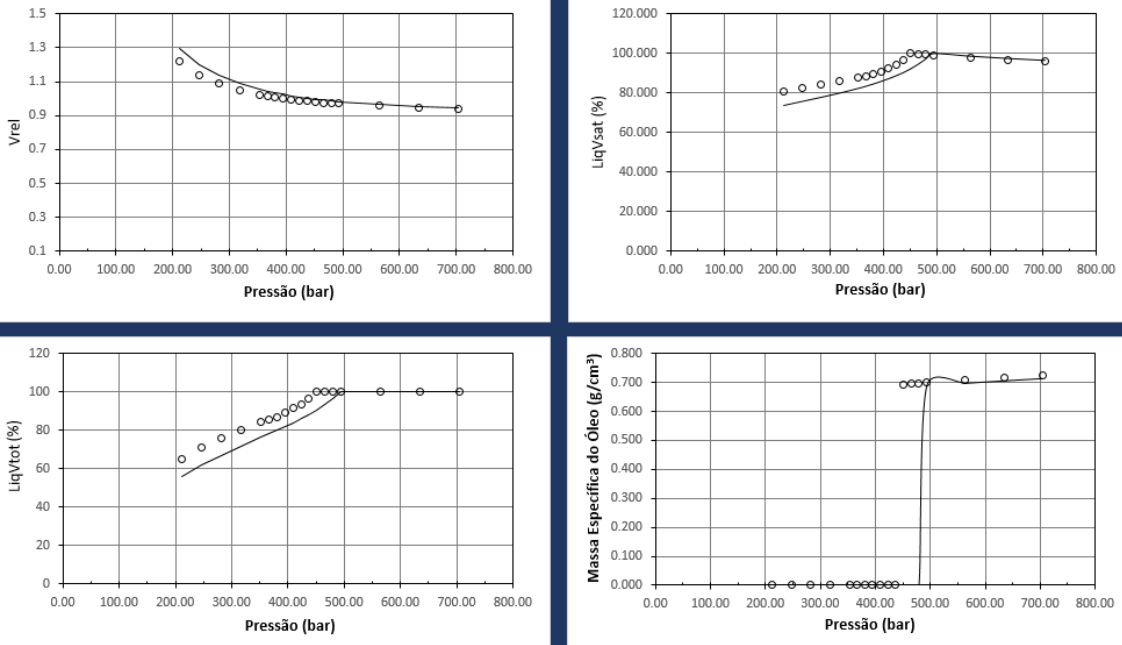


Figura 5.19: Ajuste *P2.1a* – Teste de Inchamento com 15,21% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

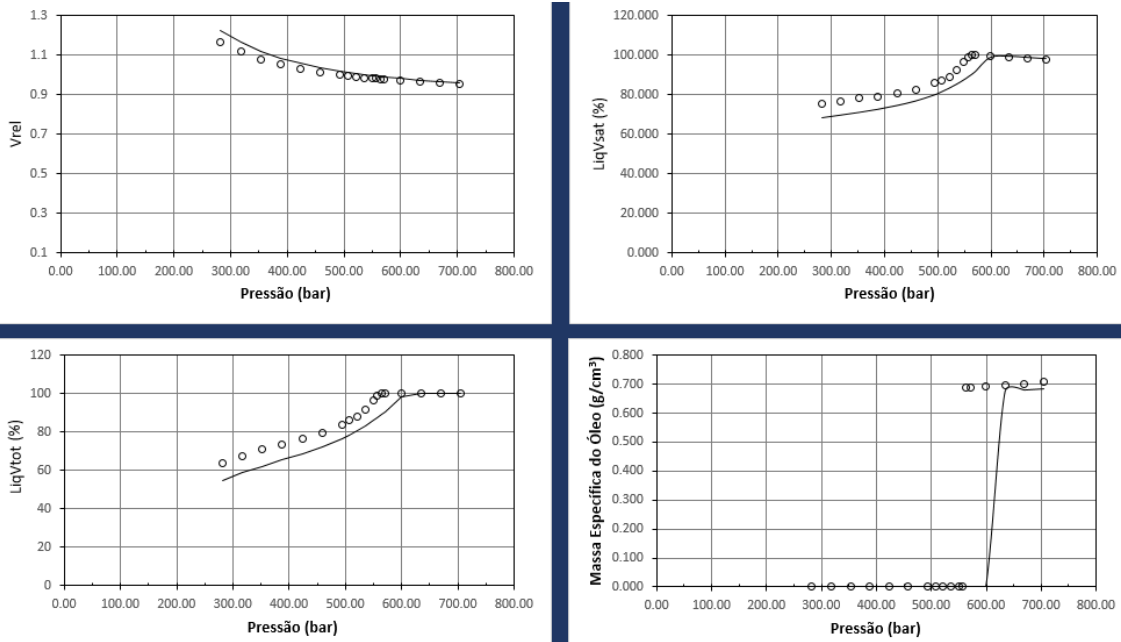


Figura 5.20: Ajuste *P2.1a* – Teste de Inchamento com 30,32% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

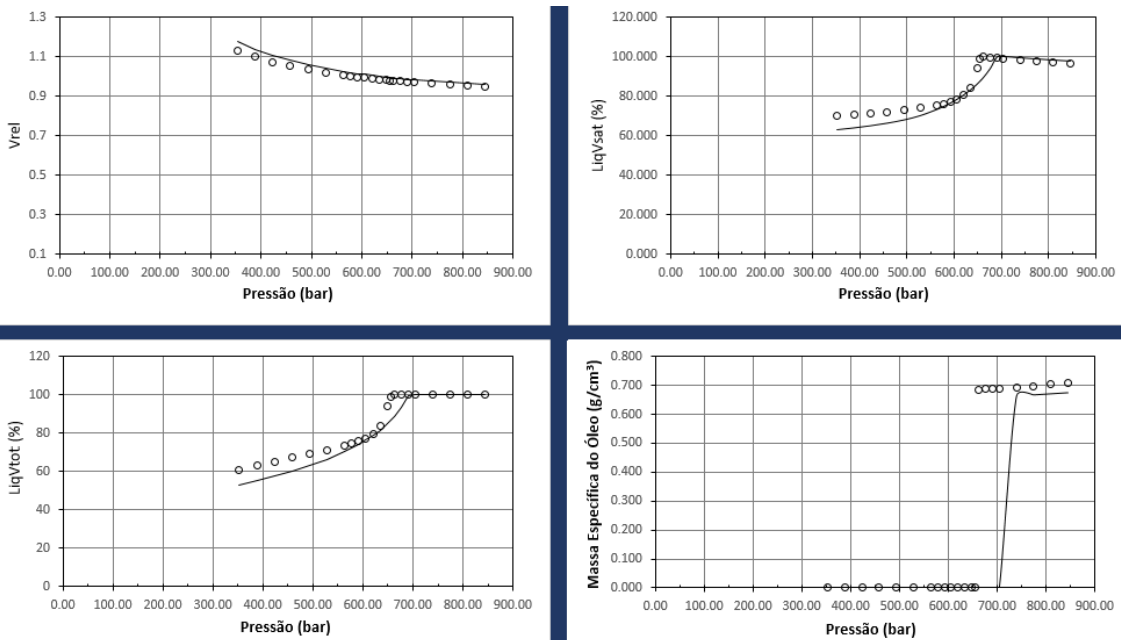


Figura 5.21: Ajuste *P2.1a* – Teste de Inchamento com 40,36% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 . Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

O resultado do ajuste *P2.1a* do fluido do poço P2 aos dados *PVT* foi bastante satisfatório; os dados de inchamento, por sua vez, não faziam parte do ajuste. Ainda assim, observa-se uma relação razoável com dados experimentais. Os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade são mostrados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a *EoS PR* com dados exclusivos de *PVT* (Ajuste *P2.1a*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	não prevê	não prevê
B_o	2,41	1,31
R_S	3,41	0,83
ρ_o	3,94	1,16
B_g	8,87	5,02
Z	8,47	4,85
ρ_g	17,73	5,37
RGO^{flash}	0,80	0,80
API^{flash}	1,63	1,63
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	1,93	1,93
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	1,93	1,93
$P_{bolha}^{Het}(Inch2)$	9,22	9,22
$P_{bolha}^{Het}(Inch3)$	6,98	6,98
$P_{bolha}^{Het}(Inch4)$	8,04	8,04
$Vrel(Inch1)$	2,70	1,08
$Vrel(Inch2)$	6,10	2,47
$Vrel(Inch3)$	4,95	2,01
$Vrel(Inch4)$	3,96	1,83
$LiqVtot(Inch1)$	11,92	3,82
$LiqVtot(Inch2)$	14,35	7,09
$LiqVtot(Inch3)$	14,16	8,30
$LiqVtot(Inch4)$	13,28	5,69
$\rho_o(Inch1)$	0,36	0,19
$\rho_o(Inch2)$	9,22	2,90
$\rho_o(Inch3)$	6,98	4,30
$\rho_o(Inch4)$	4,63	4,55

O teste de inchamento em que ocorre a virada para o ponto de orvalho não pode ser ajustado pois falta um algoritmo robusto para o cálculo da pressão crítica. Vale ressaltar que, no gráfico que mostra a massa específica do óleo nos testes de inchamento, o valor 0 se refere ao fato de que essa propriedade não é medida abaixo da pressão de bolha, por coerência, também não se calcula essa propriedade no programa.

Ajuste P2.2a: *EoS PR* com dados de *PVT* e teste de inchamento

Nesse ajuste utilizou-se a análise *PVT* e teste de inchamento como dados experimentais para a regressão. Os pesos atribuídos aos dados experimentais são coerentes com os mostrados na Tabela 5.8, porém, com a inclusão dos pesos para as medidas do teste de inchamento na regressão, pelo aumento do número de dados, foi necessário dar um peso maior ao *RGO* e *API* do *flash*, assim como para o valor da pressão de bolha heterogênea da *PVT*, para que esses valores fossem bem representados pelos parâmetros estimados. Os valores são mostrados na Tabela 5.26. As faixas de variação assumidas para os parâmetros, como já foi mencionado na seção 5.4.1, são as mesmas do ajuste *P2.1a*.

Tabela 5.26: Pesos atribuídos aos dados experimentais para a estimação de parâmetros do poço 2 com dados de *PVT* e de testes de inchamento (Ajuste *P2.2a*).

Dado Experimental	Ordem de Grandeza do Valor	Peso Atribuído (inverso da variância)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	Centenas	10
B_o	Unidade	20
R_S	Centenas	1
ρ_o	Décimos	33
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	Centenas	1000
RGO^{flash}	Centenas	1000
API^{flash}	Dezenas	10000
$V_{rel}(Inch)$	Unidade	20
$V_{total}(Inch)$	Centenas (%)	1
$\rho_o(Inch)$	Décimos	33
$P_{bolha}^{Het}(Inch)$	Centenas	100

A Tabela 5.27 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados

Tabela 5.27: Parâmetros otimizados para o Ajuste *P2.2a*.

$T_C^{Res}(K)$	$P_C^{Res}(bar)$	ω^{Res}	$Mult^{Vshift}$	$Mult^{k_i-CO_2}$	$Mult^{k_i-CH_4}$
860, 86	11, 81	1, 1562	0, 707	1, 086	0, 814

A Figura 5.22 mostra as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* comparada aos valores experimentais e a Figura 5.23 mostra a previsão do envelope de asfaltenos (esse dado não foi utilizado na regressão).

As Figuras 5.24 a 5.27 mostram as previsões para o teste de inchamento nesse ajuste. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

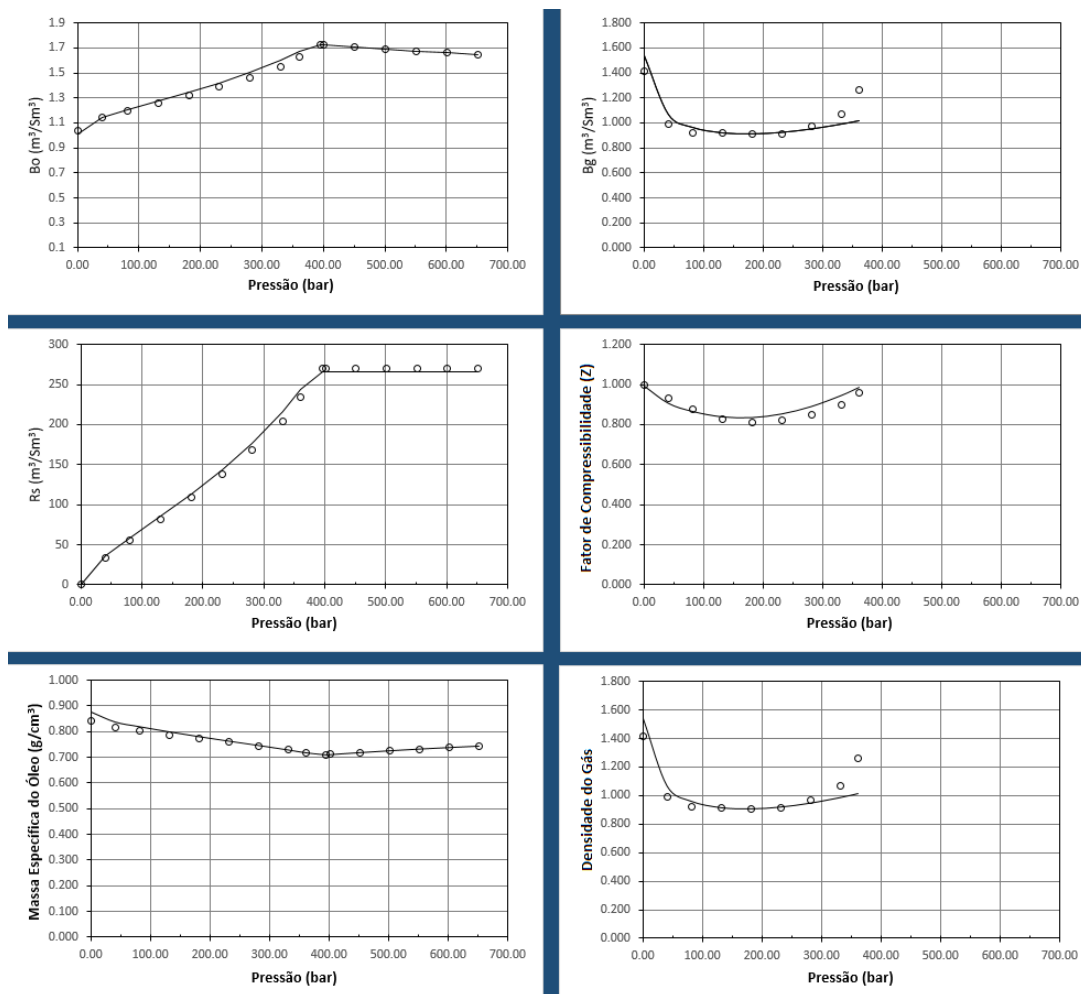


Figura 5.22: Ajuste *P2.2a* – propriedades *PVT*. Os pontos representam os valores experimentais e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada.

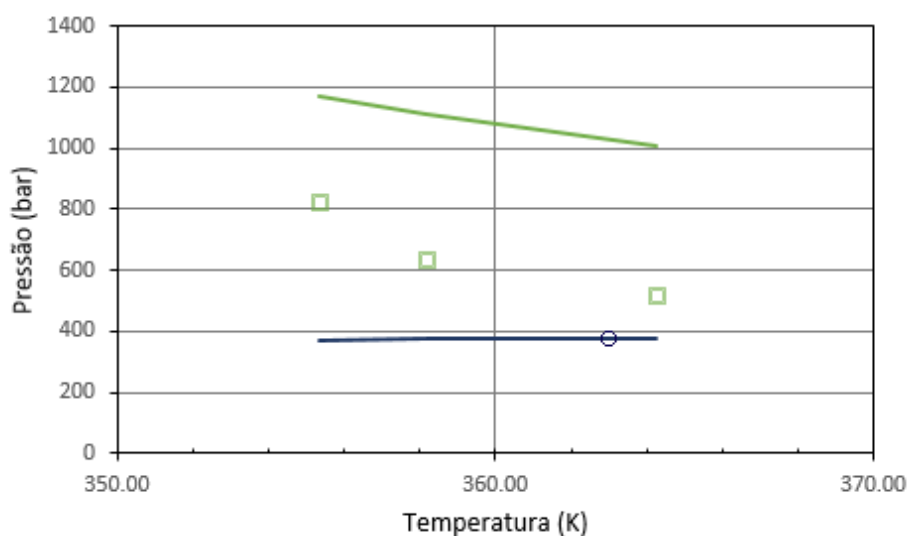


Figura 5.23: Ajuste *P2.2a* – Envelope de precipitação de asfaltenos. Os pontos representam os valores experimentais da pressão de *onset* superior e da *PBH* calculada na *PVT*, e as linhas contínuas, os valores previstos pela *EoS* ajustada para *POS* e *PBH*.

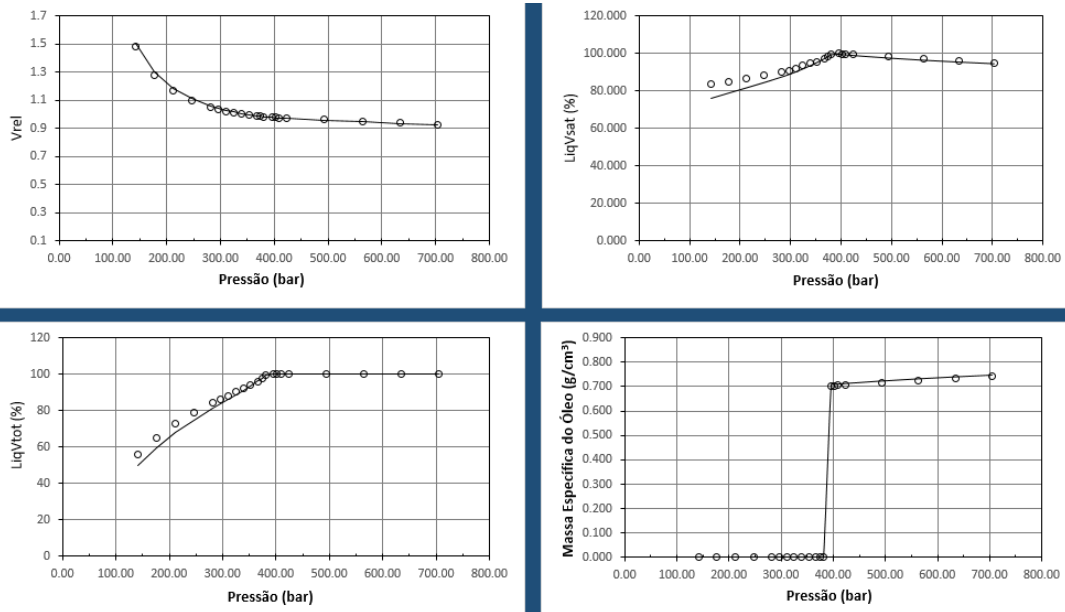


Figura 5.24: Ajuste $P2.2a$ – Teste de Inchamento com 0% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 .

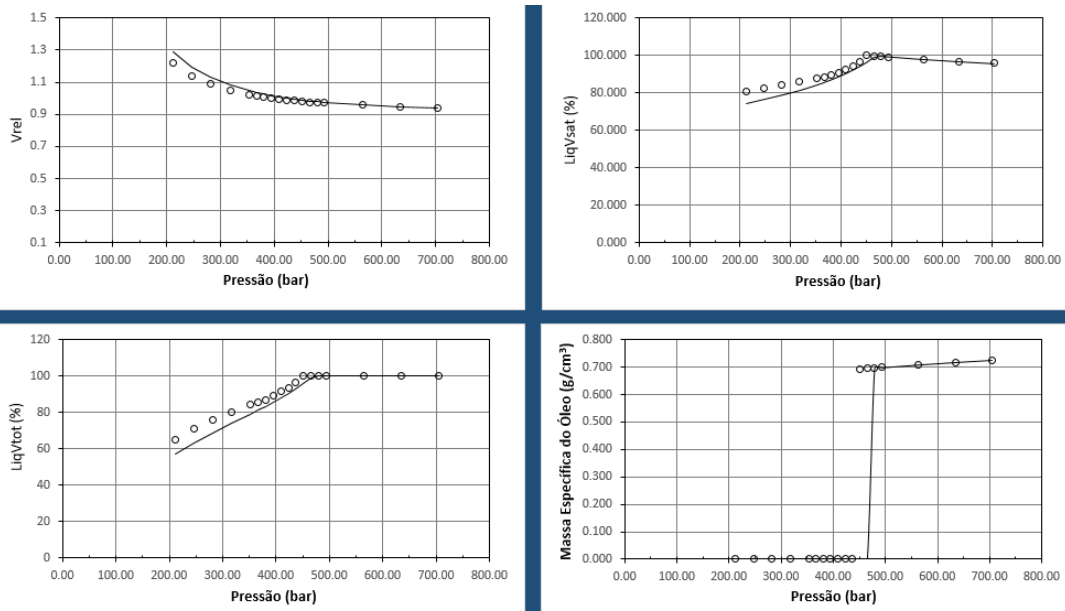


Figura 5.25: Ajuste $P2.2a$ – Teste de Inchamento com 15,21% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 .

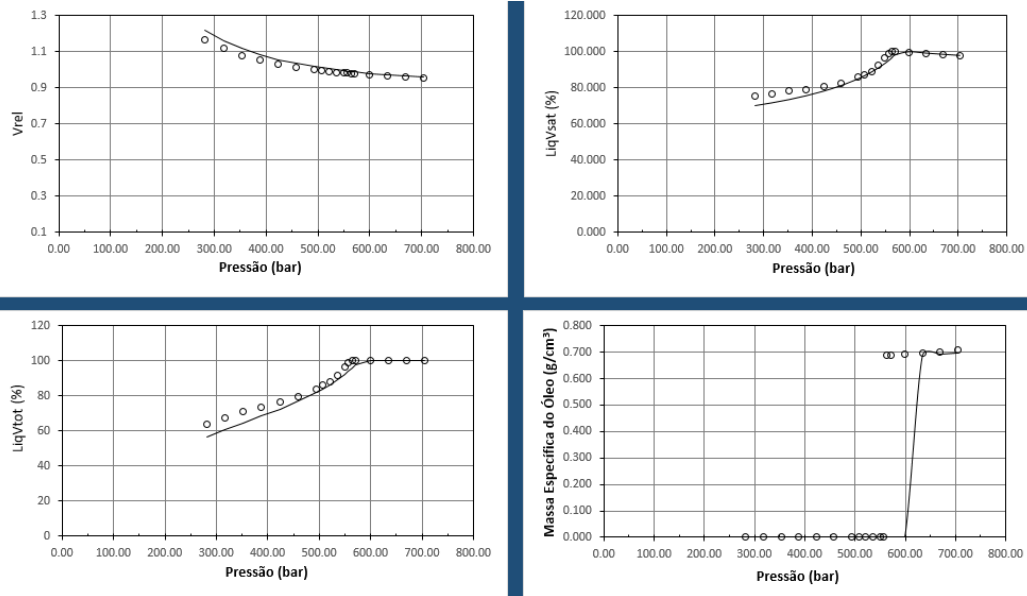


Figura 5.26: Ajuste *P2.2a* – Teste de Inchamento com 30,32% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 .

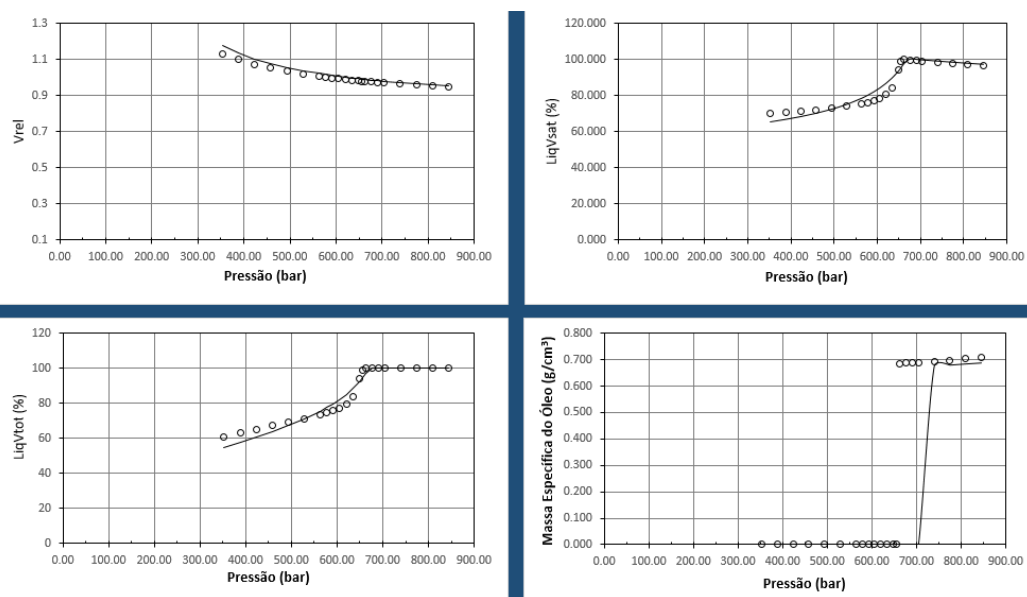


Figura 5.27: Ajuste *P2.2a* – Teste de Inchamento com 40,36% de adição de gás com 75% CO_2 /25% CH_4 .

Os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade são mostrados na Tabela 5.28.

O conjunto de parâmetros da *EoS PR* obtido no ajuste *P2.2a* permitiu uma boa representação dos dados experimentais da análise *PVT* e dos testes de inchamento pela equação de estado. O teste de inchamento em que ocorre a virada para o ponto de orvalho não pôde ser ajustado pois falta um algoritmo robusto para o cálculo da pressão crítica.

Tabela 5.28: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a *EoS PR* com dados de *PVT* e teste de inchamento (Ajuste *P2.2a*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	94,33	70,11
B_o	3,25	1,05
R_S	6,58	3,22
ρ_o	3,85	0,74
B_g	5,75	3,32
Z	5,36	2,88
ρ_g	19,72	5,69
RGO^{flash}	0,59	0,59
API^{flash}	3,06	3,06
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	2,91	2,91
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	2,91	2,91
$P_{bolha}^{Het}(Inch2)$	4,16	4,16
$P_{bolha}^{Het}(Inch3)$	6,41	6,41
$P_{bolha}^{Het}(Inch4)$	6,48	6,48
$Vrel(Inch1)$	1,78	0,59
$Vrel(Inch2)$	5,23	1,67
$Vrel(Inch3)$	4,74	1,75
$Vrel(Inch4)$	3,73	1,52
$LiqVtot(Inch1)$	10,20	2,11
$LiqVtot(Inch2)$	12,34	4,18
$LiqVtot(Inch3)$	11,61	4,05
$LiqVtot(Inch4)$	9,93	3,39
$\rho_o(Inch1)$	1,59	1,20
$\rho_o(Inch2)$	4,16	0,85
$\rho_o(Inch3)$	6,41	2,82
$\rho_o(Inch4)$	2,56	2,51

O envelope de precipitação de asfaltenos é previsto por esse conjunto de parâmetros, no entanto, com grandes erros em relação aos dados experimentais. Não era de se esperar, no entanto, que houvesse ajuste desses dados experimentais, uma vez que ele não foi utilizado na regressão. Foram realizadas tentativas de ajuste incluindo os dados da pressão de *onset* superior na regressão, no entanto, houve prejuízo dos ajustes das propriedades volumétricas, especialmente erros de mais de 20% no cálculo do grau *API* da liberação *flash*. Em relação ao envelope de asfaltenos, incluí-lo na regressão trouxe as estimativas da pressão de *onset* para valores mais próximos da média desses valores medidos experimentalmente, no entanto, não há variação da pressão de *onset* com a temperatura suficiente para acompanhar o formato da curva experimental (Figura 5.28).

Desse modo, para o ajuste do poço 2 considerou-se que não foi bem sucedido

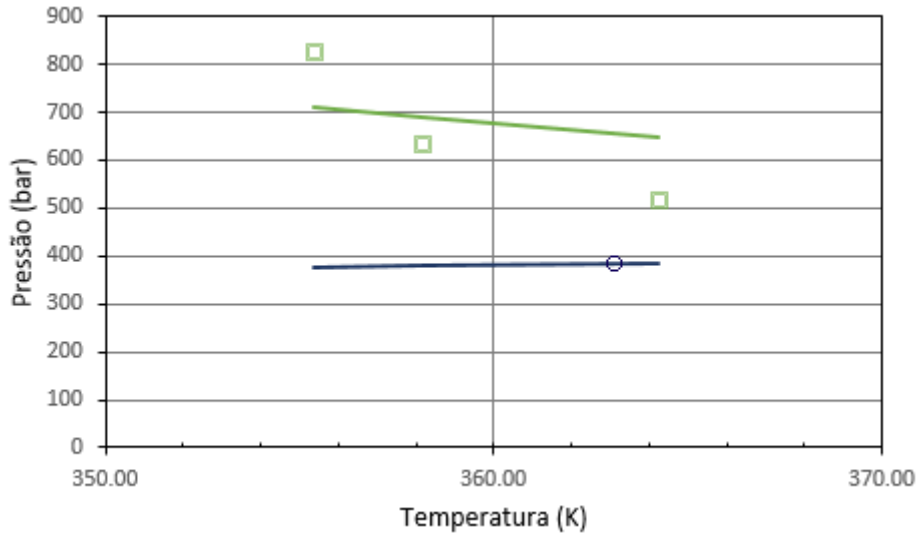


Figura 5.28: Formato do envelope de precipitação de asfaltenos na tentativa de incluir esses dados experimentais na regressão para a *EoS PR*. É possível perceber que falta algum parâmetro que forneça uma maior variação da pressão de *onset* superior com a temperatura.

o ajuste da pressão de *onset* de precipitação de asfaltenos com a equação de *PR*, uma vez que a inclusão desses dados experimentais na regressão não permitiram um ajuste adequado nem das propriedades *PVT*, nem do envelope de precipitação de asfaltenos para as temperaturas do ensaio.

5.4.2 Ajuste da Parte Associativa: Equação de Estado de CPA

Ajuste *P2.1b*: *EoS CPA* com dados de *PVT* e envelope de asfaltenos

Para ajustar os dados experimentais a *CPA* utilizou-se a mesma metodologia adotada para os ajustes do poço 1: considerou-se os parâmetros de associações conforme sugerido na Tabela 5.4 e foram feitos testes de sensibilidade para determinar as faixas de ϵ_{AR} para as temperaturas do envelope. Uma vez determinados valores de ϵ_{AR} para cada uma das três temperaturas, ajustaram-se duas correlações; uma linear e outra quadrática ambas em função de T para o valor de ϵ_{AR} .

A Tabela 5.29 mostra os valores dos coeficientes de ambos os ajustes de ϵ_{AR} .

Tabela 5.29: Parâmetros utilizados para o Ajuste *P2.1b*.

Ajuste	$\alpha(K)$	$\beta(K^{-1})$	$\gamma(K^{-2})$
Linear	286654	-1646,1	2,3722
Quadrático	-20782	61,975	0

Na Figura 5.29 é possível verificar a diferença que se obtém ao ajustar uma

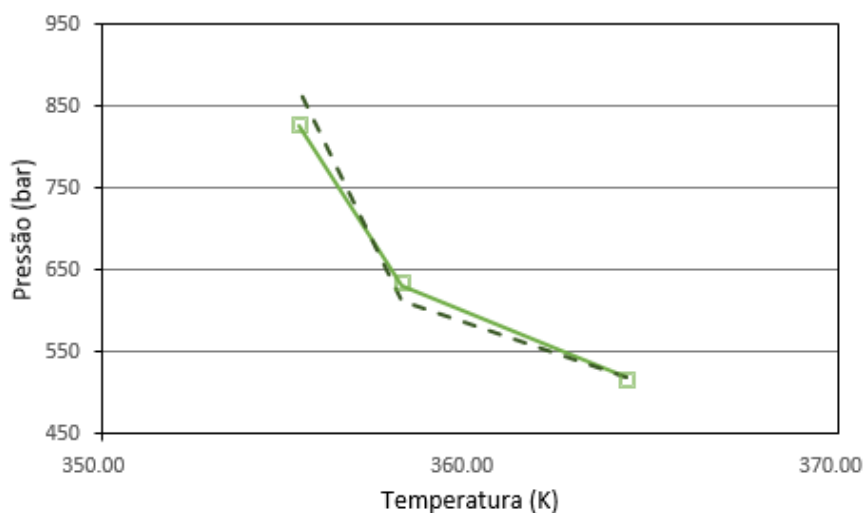


Figura 5.29: Ajuste *P2.1b* – Envelope de asfaltenos. Os pontos representam os valores experimentais, a linha contínua, os valores previstos pela *EoS* ajustada com correlação quadrática para ϵ_{AR} e a linha tracejada, os valores previstos pela *EoS* ajustada com correlação linear.

correlação linear com T para ϵ_{AR} comparado ao ajuste de um valor de ϵ_{AR} para cada temperatura em que foram medidos os dados experimentais (correlação quadrática). No segundo ajuste, os erros para os valores previstos pela *EoS* em relação aos valores medidos tende a zero e só dependem de quanto esforço foi empreendido em ajustar cada valor de *onset*, no caso em questão os erros foram menores que 0,5%, no primeiro ajuste, feito com um ajuste linear dos 3 valores utilizados no primeiro ajuste, os erros foram menores que 5%. Na Tabela 5.30 é feita uma comparação dos erros percentuais.

Tabela 5.30: Desvios percentuais do ajuste do fluido do poço 2 a *EoS CPA* com dados de *PVT* e de envelope de asfaltenos (Ajuste *P2.1b*).

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env - Quad)$	0,33	0,47
$P_{onset}^{Sup}(Env - Lin)$	3,04	5,05
$P_{bolha}^{Het}(PVT - Quad)$	1,52	1,52
$P_{bolha}^{Het}(PVT - Lin)$	1,52	1,52
$P_{bolha}^{Het}(Inch1 - Quad)$	1,52	1,52
$P_{bolha}^{Het}(Inch1 - Lin)$	1,52	1,52
$P_{bolha}^{Het}(Inch2 - Quad)$	8,73	8,73
$P_{bolha}^{Het}(Inch2 - Lin)$	8,73	8,73
$P_{bolha}^{Het}(Inch3 - Quad)$	10,90	10,90
$P_{bolha}^{Het}(Inch3 - Lin)$	10,91	10,91
$P_{bolha}^{Het}(Inch4 - Quad)$	15,81	15,81
$P_{bolha}^{Het}(Inch4 - Lin)$	15,82	15,82

Ajuste *P2.2b*: *EoS CPA* com dados de *PVT*, inchamento e envelope de asfaltenos

A parte cúbica da equação *CPA* utilizada neste ajuste foi a mesma do ajuste *P2.2a*, que considerou na regressão dados da análise *PVT* e de teste de inchamento. A fim de ajustar a curva da pressão de *onset* superior, foram incluídos os parâmetros de associação da *CPA*, mantendo-se, como parâmetros ajustáveis, os coeficientes da correlação $\epsilon_{AR} = \alpha + \beta T$.

Nos testes de sensibilidade foi possível observar que, assim como no ajuste *P1.1b*, o valor de k_{Asf-CH_4} estava muito alto para o ajuste com a *CPA*. Decidiu-se reduzir seu valor em 25% com relação ao valor encontrado no ajuste *P2.2a*. Como já se havia verificado nos ajustes *CPA* para o poço 1, essa mudança não causa variação significativa nos dados *PVT* calculados. Reduzido o valor de k_{Asf-CH_4} , buscou-se ajustar os valores de ϵ_{AR} para cada temperatura do envelope. Os valores obtidos foram, posteriormente, ajustados a uma reta para determinação dos coeficientes α e β .

A Tabela 5.31 mostra os valores encontrados para os parâmetros ajustados (os demais parâmetros da *CPA* seguem os valores da Tabela 5.4).

Tabela 5.31: Valor dos coeficiente de ϵ_{AR} para o Ajuste *P2.2b*.

$\alpha(K)$	$\beta(K^{-1})$
-18273	54,961

A Figura 5.30 mostram as previsões da *EoS* ajustada para as propriedades *PVT* e para as pressões do envelope de precipitação de asfaltenos, respectivamente, ambos comparados aos valores experimentais.

A Tabela 5.32 mostra os erros percentuais relativos aos dados experimentais para cada propriedade.

Esse é o melhor ajuste do conjunto de dados de análise *PVT*, teste de inchamento e envelope de precipitação de asfaltenos para o poço 2. A *CPA* foi capaz de ajustar todos os dados para esse fluido, enquanto a equação de *PR* não permitiu o ajuste satisfatório dos dados de inchamento.

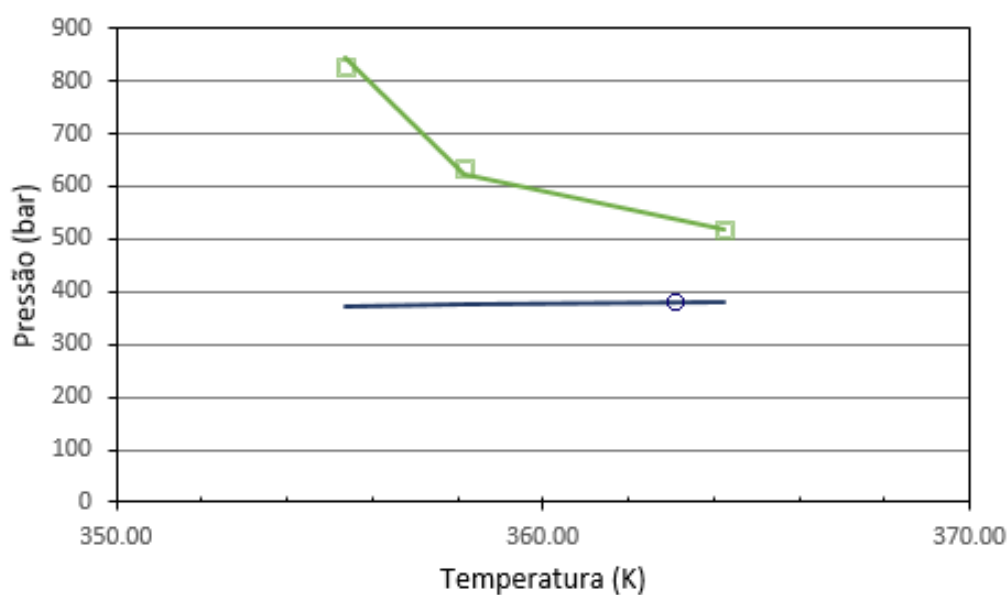


Figura 5.30: Ajuste $P2.2b$ – envelope de precipitação de asfaltenos. Em verde a curva de *onset* superior e, em azul, a curva de pressão de bolha heterogênea, ambas calculadas pela *EoS* ajustada. Os pontos representam os dados experimentais da curva de *POS* e da *PBH* calculada na *PVT*.

Tabela 5.32: Desvios percentuais do ajuste $P2.2b$ do fluido do poço 2 a *EoS CPA* relativo aos dados experimentais.

Dado Experimental	Máximo Desvio Relativo (%)	Média do Desvio Relativo (%)
$P_{onset}^{Sup}(Env)$	2,04	1,43
B_o	2,84	0,98
R_S	6,36	2,96
ρ_o	3,88	0,81
B_g	5,75	3,31
Z	5,34	2,87
ρ_g	19,42	5,61
$P_{bolha}^{Het}(PVT)$	2,45	2,45
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	2,45	2,45
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	4,43	4,43
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	7,06	7,06
$P_{bolha}^{Het}(Inch1)$	12,80	12,80
RGO^{flash}	0,60	0,60
API^{flash}	1,89	1,89

5.5 Propriedades PVT da liberação diferencial para a mistura líquida e para as duas fases líquidas

Na Seção 4.3.1 foi descrito o procedimento utilizado para o cálculo das propriedades da mistura líquida a partir das propriedades dos líquidos 1 e 2 sempre que existe uma segunda fase líquida em equilíbrio. No simulador *PVT*, as propriedades *PVT* (B_o , R_S , ρ_o) são sempre calculadas dessa forma. No entanto, para efeito de estudo do impacto da segunda fase líquida no valor dessas propriedades, reservou-se esta seção para definir essas propriedades por fase e compará-las ao valor encontrada para as misturas.

Para este exemplo utilizou-se um ajuste *CPA* do Poço 1 aos dados de *PVT* e pressão de *onset*. O líquido 1 se refere ao líquido mais leve, que representa a fase em que o fluido rico em asfaltenos pode ou não estar dissolvido. O líquido 2 se refere à segunda fase líquida, rica em asfaltenos. O líquido 1 existe em todo o intervalo de pressões do teste de liberação diferencial. O líquido 2 surge no terceiro estágio de despressurização (a 540 bar) e desaparece no estágio nono (334 bar). As pressões de *onset* superior e inferior calculadas para esse conjunto de parâmetros é de, aproximadamente, 545 bar e 360 bar, respectivamente, e a pressão de bolha heterogênea de, aproximadamente, 404 bar.

A Figura 5.31 mostra a primeira propriedade a ter seu valor comparado entre a mistura líquida e as duas fases líquidas: a massa específica. Essa propriedade não requer nenhuma redefinição para ser calculada, pois trata-se da massa da fase líquida dividida pelo volume ocupado por ela.

É possível observar que, para o fluido em questão, a segunda fase líquida surge num volume bastante pequeno, causando quase nenhum impacto nas propriedades volumétricas. A massa específica do líquido 2 é cerca de 50% maior que a massa específica do líquido 1. A comparação entre a massa específica da mistura líquida e a massa específica do líquido 1 mostra que, como já era de se esperar, elas são iguais para pressões acima da pressão de *onset* superior, pois só existe uma fase. Abaixo da *POS*, a massa específica do líquido 1 vai diminuindo em relação à massa da mistura específica líquida até atingir seu menor valor, na pressão de bolha heterogênea. Nesse ponto, logo antes do surgimento da fase gás incipiente, a maior diferença em relação à propriedade da mistura é de cerca de 0,08%). Isso ocorre pois a segunda fase líquida vai aumentando em volume, embora sua densidade seja decrescente (Figura 5.31). Assim que surge a fase gás incipiente existe uma descontinuidade no valor da massa específica, em função da mudança de composição e, nesse ponto a diferença entre as massas específicas do líquido 1 e da mistura líquida atinge seu máximo em

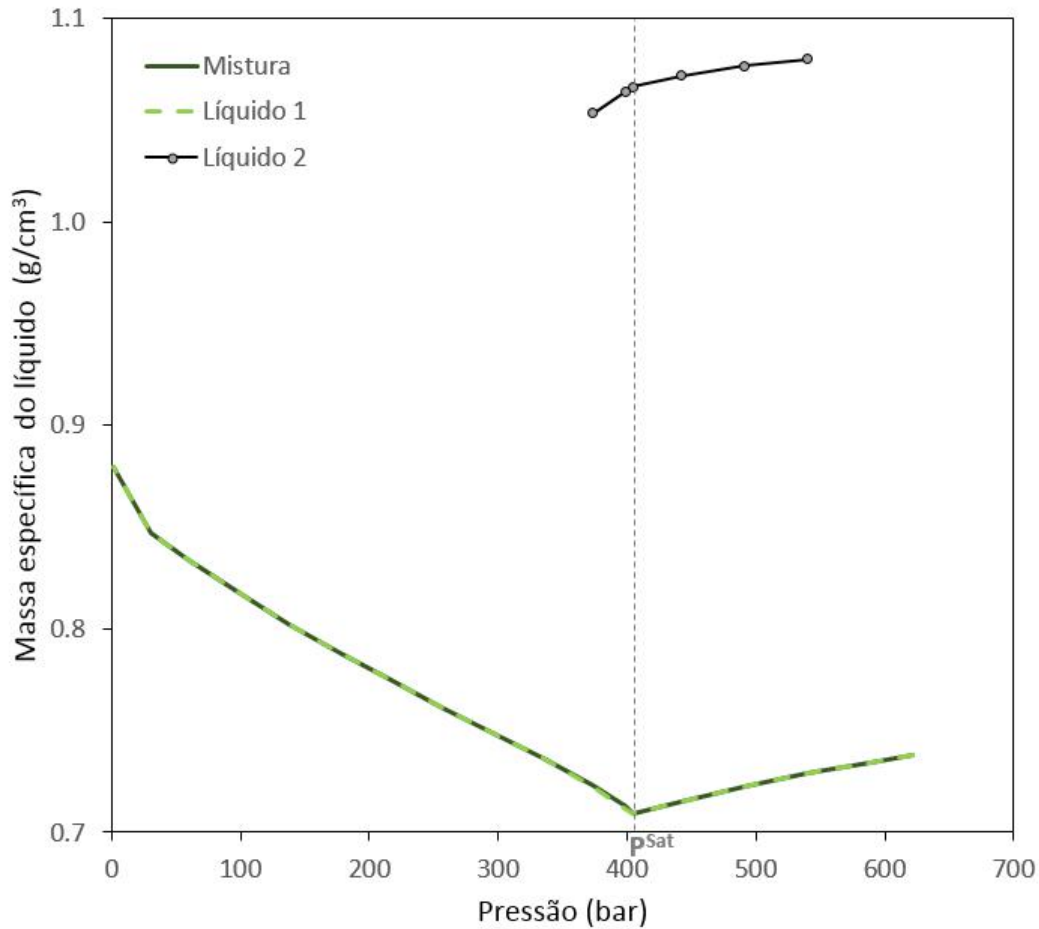


Figura 5.31: Massa específica dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.

cerca de 0,2%.

Abaixo da PBH , no entanto, com a liberação de componentes leves do líquido 1 e a retirada desses leves (gás formado), de sistema, os asfaltenos vão voltando a se solubilizar no óleo e, como consequência, o volume do líquido 2 diminui progressivamente até zerar. Dessa forma, a diferença entre a massa específica da mistura líquida e do líquido 1 volta a diminuir, até que só existe o líquido 1 e os valores se tornam iguais novamente.

A Figura 5.32 mostra o gráfico do fator volume de formação da mistura líquida e das duas fases líquidas. No entanto, é necessário fazer alguma consideração para o cálculo do B_o das fases em separado, uma vez que a definição do B_o é em relação ao volume de óleo morto (capítulo 2), que só é composto pelo líquido 1 (à pressão atmosférica os asfaltenos já se ressolubilizaram no óleo). Na figura 5.32 o B_o do líquido 1 foi calculado em relação ao volume de óleo morto, já que o óleo morto é totalmente composto pelo líquido 1. Já o B_o do líquido 2 foi calculado em relação ao volume em condições STD do líquido 2 em cada estágio, ou seja, foi feito um *flash* a T_{STD} e P_{STD} com a composição do líquido 2 em cada estágio. Seu valor é

praticamente constante entre *POS* e a *PBH* e aumenta até atingir a *POI*, fruto da perda de componentes mais pesados que vão se ressolubilizando no óleo até a mistura completa.

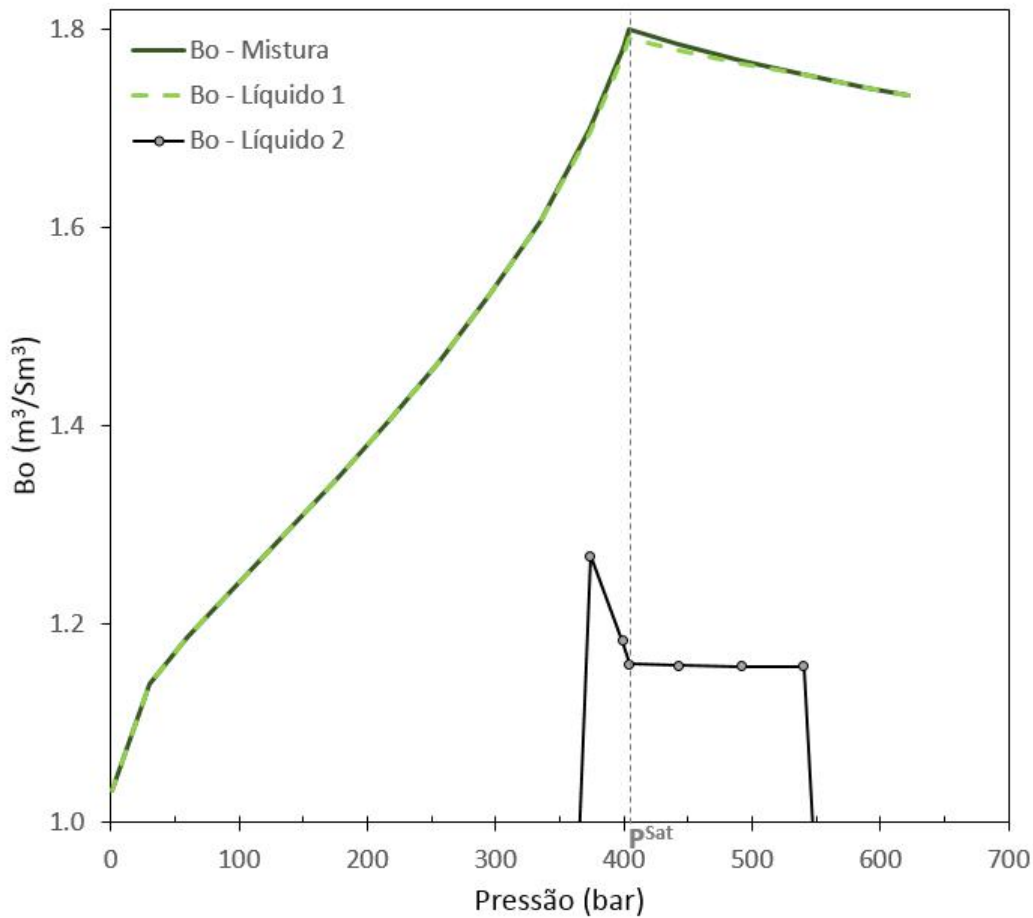


Figura 5.32: Fator volume de formação dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.

A Figura 5.33 mostra o B_o do líquido 2 calculado de outra maneira: seu volume em cada estágio dividido pelo volume de óleo morto. O cálculo equivale à diferença entre o B_o da mistura líquida e o B_o do líquido 1. Foi apresentado em outro gráfico para facilitar sua visualização por razões de escala. É possível observar que o volume ocupado pela segunda fase líquida é máximo na *PBH*.

A figura 5.34 mostra essa mesma propriedade referenciada ao gráfico do envelope de precipitação de asfaltenos simulado com o mesmo conjunto de parâmetros de fluido. Inserimos, para efeito de visualização, os pontos de *onset* superior e inferior, que não correspondem à estágios de pressão da liberação diferencial, mas representam os pontos em que surge e desaparece, respectivamente, a fase líquida 2. Nesse gráfico fica claro o aumento do volume da fase entre a *POS* e a *PBH* e sua redução entre a *PBH* e a *POI*, para a temperatura do ensaio de liberação diferencial correspondente (T^{LD})

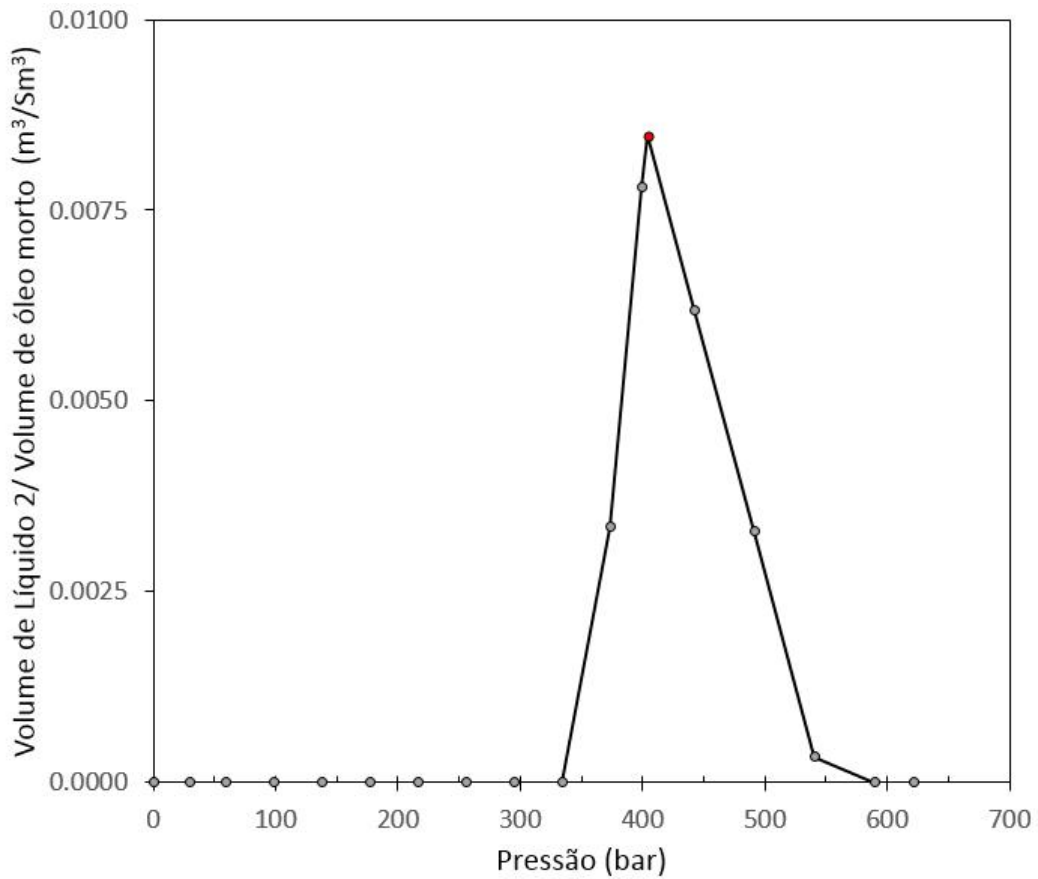


Figura 5.33: Fator volume de formação do líquido 2 calculado em relação ao volume de óleo morto. O ponto vermelho representa a pressão de saturação.

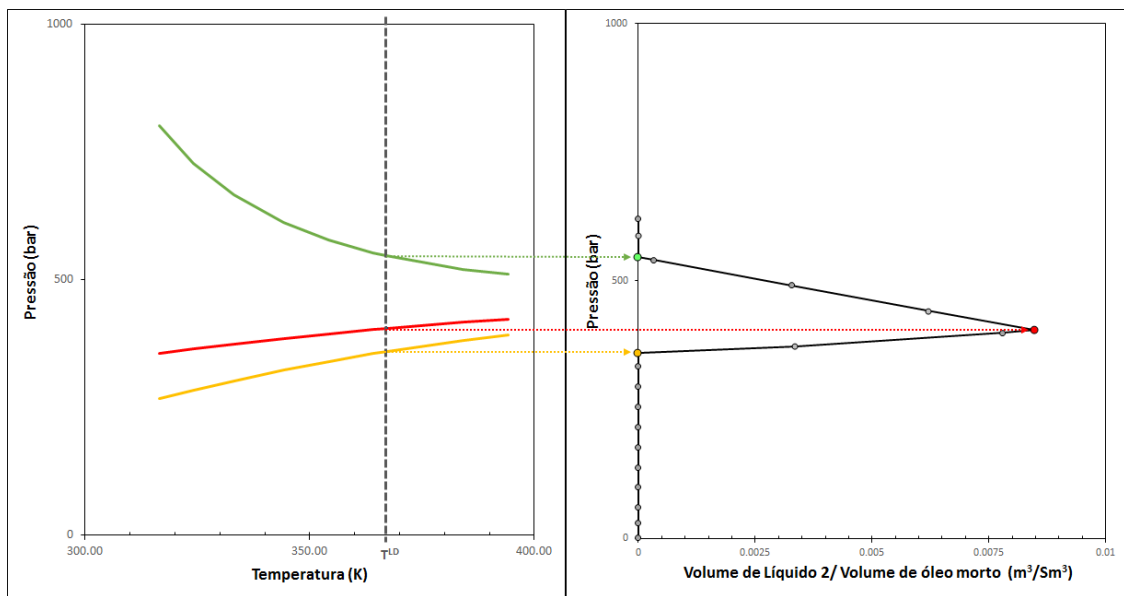


Figura 5.34: Fator volume de formação do líquido 2 calculado em relação ao volume de óleo morto apresentado em relação às curvas de envelope de asfaltenos calculadas para esse conjunto de parâmetros.

Por fim, a razão de solubilidade de ambas as fases também pode ser calculada, também a partir de algumas considerações, pois também é definida em relação ao volume de óleo morto. A Figura 5.35 mostra o valor da razão de solubilidade da mistura líquida e dos líquidos 1 e 2. O R_S da mistura líquida foi calculado da maneira convencional com combinação das duas fases líquidas conforme mostrado na Seção 4.3.1: pela contabilização do gás expurgado em cada etapa da liberação diferencial, em condições STD , considerando como composição da célula, em cada estágio, a composição do líquido combinado. Para o cálculo do R_S do líquido 2, a cada etapa de despressurização em que a segunda fase líquida existia, realizou-se um *flash* a T_{STD} e P_{STD} e contabilizou-se o volume do gás liberado. O volume de gás liberado nos estágios subsequentes é somado e dividido pelo volume de óleo morto. O R_S do líquido 1 foi obtido como a diferença entre do R_S da mistura líquida e do líquido 2. A rigor, a quantidade de gás liberada no *flash* trifásico e no *flash* de cada uma das fases separadamente é diferente, no entanto, essa pequena diferença foi desprezada nessa análise.

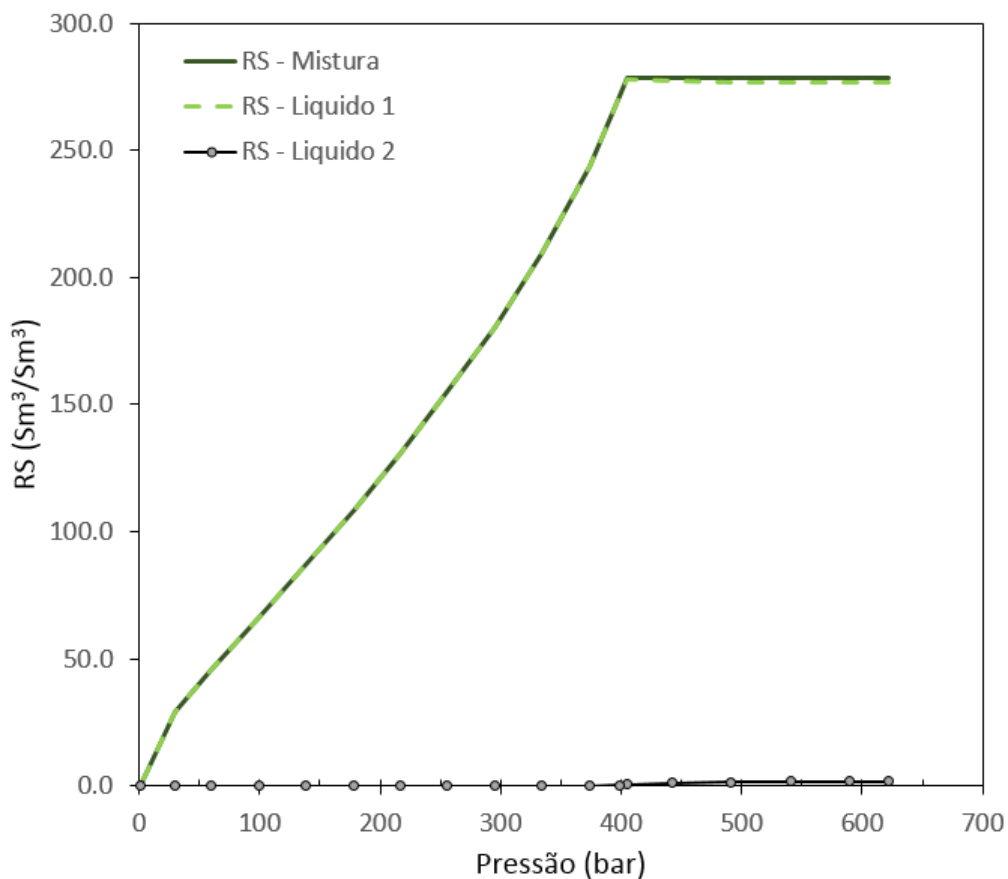


Figura 5.35: Razão de solubilidade dos líquidos 1 e 2 comparados ao valor da propriedade para a mistura líquida.

A razão entre o volume de gás dissolvido no líquido 2 e o volume de óleo morto, no entanto, permite que se tenha uma ideia do gás que foi liberado do líquido 2

em relação ao volume total, mas não em relação ao volume da fase 2. Portanto, a Figura 5.36 mostra o volume do gás liberado em cada estágio, em condições *STD*, dividido pelo volume do líquido 2, também em condições *STD*. É possível observar que, em relação ao líquido 1, que é capaz de armazenar cerca de 200 vezes o seu volume em gás, o líquido mais pesado é capaz de dissolver cerca de 60 vezes seu volume em gás. Na *PBH* o líquido 2 atinge a maior concentração de componentes pesado em sua composição e, portanto, essa é a pressão em que é capaz de dissolver o menor volume de gás.

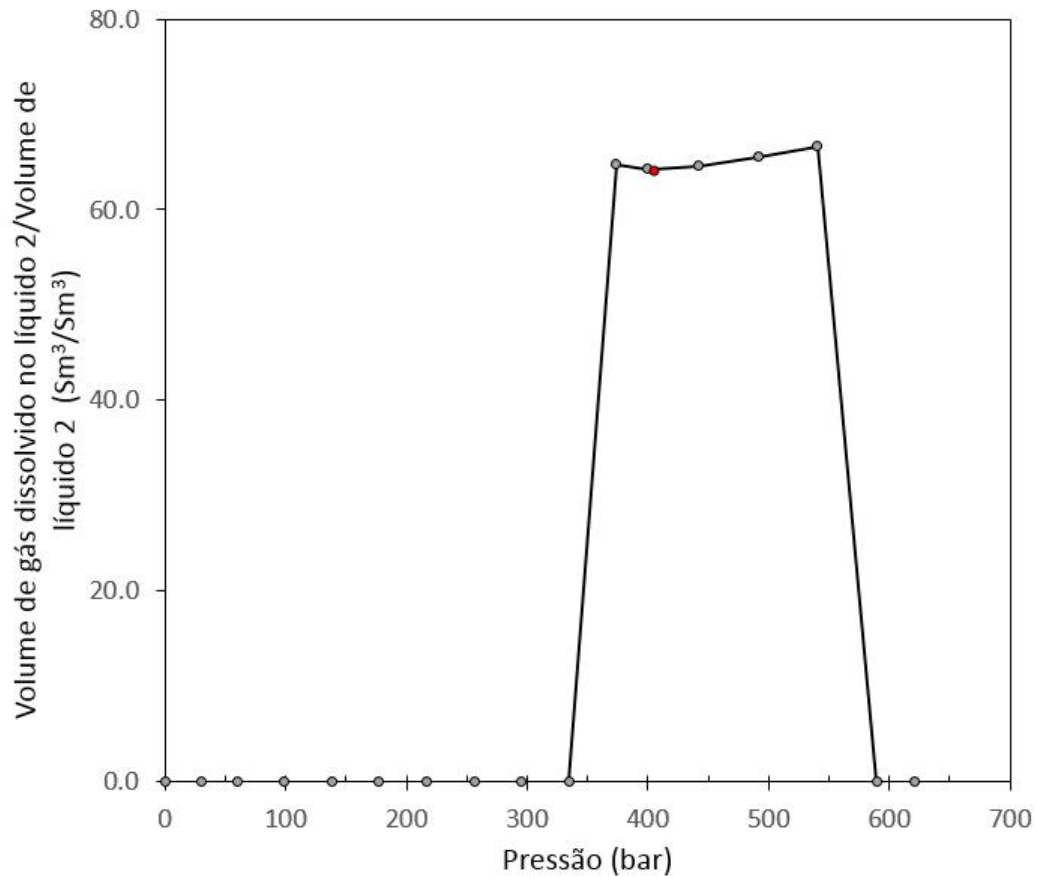


Figura 5.36: Volume de gás dissolvido no líquido 2 em condições *STD*. O ponto vermelho representa a pressão de saturação.

Capítulo 6

Conclusões

O *software* apresentado neste trabalho foi utilizado com sucesso no ajuste das equações de estado *PR* e *CPA* aos dados experimentais de análise *PVT*, teste de inchamento e envelope de precipitação de asfaltenos para duas amostras de fluido reais, com alto teor de CO_2 e susceptibilidade à precipitação de asfaltenos.

Foi possível utilizar os dados de *onset* superior de precipitação de asfaltenos em conjunto com a análise *PVT*, que não reporta a existência de mais de uma fase líquida, graças à abordagem de recombinação das fases líquidas para o cálculo dessas propriedades.

A comparação do desempenho das duas equações de estado no ajuste desses dados experimentais não seria possível, atualmente, nos *softwares* comerciais mais utilizados na indústria, pois falta uma forma clara de incluir as pressões de *onset* superior na regressão e/ou uma abordagem para conciliar a existência de uma terceira fase e as propriedades *PVT* definidas para um sistema bifásico gás-óleo.

Considera-se que, para os fluidos testados, em que o volume da segunda fase líquida, rica em asfaltenos, é pouco representativo em relação ao volume da fase líquida global, que essa abordagem, embora simples, foi coerente com o experimento. É possível que, para fluidos em que o volume dessa segunda fase seja mais representativo, seja necessário um estudo mais detalhado dos procedimentos de medição das propriedades da fase líquida a fim de se entender se a melhor abordagem é a utilização das propriedades da mistura líquida ou apenas da fase líquida mais leve. De qualquer forma, para que se possa utilizar, ao mesmo tempo, dados de pressão de *onset*, que preconizam a existência de um sistema trifásico na pressão de bolha, e dados de análise *PVT*, que tem suas propriedades definidas em termos de um sistema bifásico gás-líquido, é necessário partir de algumas premissas que ainda não estão disponíveis nos *softwares* comerciais e, portanto, o *software* apresentado neste trabalho traz uma contribuição relevante nesse aspecto.

Como em todo trabalho que envolve o desenvolvimento de uma ferramenta, ainda se observam inúmeras oportunidades de melhoria, principalmente no que diz respeito

à robustez e estimação de parâmetros para a *CPA*, que se mostrou bastante sensível à faixa de parâmetros utilizada. Acredita-se que deva-se investir no mapeamento da função objetivo e nas estratégias de defesa de convergência das rotinas de cálculo das pressões de *onset* quando a estimativa inicial está longe da solução. O cálculo da pressão de *onset* inferior também precisa ser melhorado, em termos de robustez e tempo de execução, de forma que se torne viável sua utilização na estimação de parâmetros. Outro ponto de melhoria importante é a inserção de um algoritmo robusto para o cálculo do ponto crítico com a *CPA*, para que se aprimore a identificação de fases no âmbito dos cálculos das propriedades *PVT* e para que possam ser inseridos como dados experimentais os testes de inchamento com pressão de saturação do tipo orvalho.

No que diz respeito aos ajustes das *EoS* feitos com a ferramenta, a equação de estado *CPA* se mostrou capaz de ajustar dados experimentais de análise *PVT*, teste de inchamento e envelope de precipitação de asfaltenos para as duas amostras de fluido analisadas.

A estratégia de ajustar previamente os dados *PVT* (e de teste de inchamento, quando disponíveis) com a equação de estado de Peng-Robinson para fornecer os dados da parte cúbica da equação *CPA* pareceu bastante vantajosa, deixando o ajuste da posição do envelope de asfaltenos por conta dos parâmetros da associação.

Percebeu-se a necessidade de estabelecer faixas de variação dos parâmetros de associação (nesse caso, para ϵ_{AR} , que foi o único parâmetro ajustável) antes de proceder à regressão, pois a permissão de valores extremos dificultou o processo de busca da solução ótima. Além disso, a sensibilidade a outros dois parâmetros pode ser fundamental. São eles o coeficiente de interação binária asfaltano-metano, k_{Asf-CH_4} , e a energia de autoassociação entre as moléculas de asfaltenos, ϵ_{AA} . O primeiro, quando calculado como função da massa molar do asfaltano fornece valores bastante altos ($\approx 0,32$), o que já fornece um efeito de surgimento de segunda fase líquida e pode dificultar o ajuste dos parâmetros da *CPA* para a reprodução dos dados experimentais. Para ϵ_{AA} , seu ajuste posterior ao da parte cúbica, em geral, proporcionou uma boa reprodução das curvas experimentais de *onset*.

Um dos exemplos testados mostrou ser possível ajustar a *CPA* com um pseudocomponente asfaltano de menor massa molar aumentando o valor das energias de associação, com bons resultados. No entanto, a faixa de parâmetros de associação que permitem a existência do envelope de asfaltenos é bastante estreita, o que dificultou bastante o ajuste da *CPA* em relação àquele com propriedades de asfaltano sugeridas na literatura. Sugere-se, para futuros trabalhos, a determinação da massa molar do “asfaltano-monômero” pelo abaixamento crioscópico da temperatura de congelamento do benzeno para concentrações mais altas de petróleo neste ensaio de laboratório. Este solvente já é utilizado normalmente para a determinação da

massa molar do óleo morto (e conseqüentemente da fração C_{20+}) a diluição infinita, desprezando a associação molecular dos asfaltenos.

Verificou-se que a equação de Peng-Robinson também é capaz de prever a existência de uma segunda fase líquida e pode até ser capaz de ajustar a pressão de *onset* superior de maneira bastante razoável. No entanto, por possuir menos parâmetros ajustáveis, existe pouca flexibilidade para o ajuste dos dados de onset de asfaltenos e, muitas vezes, não é possível ajustar este envelope sem comprometer os ajustes dos dados *PVT* e vice-versa. A falta de um parâmetro que seja variável com a temperatura também torna mais difícil reproduzir o formato da curva de *onset*.

Referências Bibliográficas

- [1] LI, Z., FIROOZABADI, A. “Modeling Asphaltene Precipitation by n-Alkanes from Heavy Oils and Bitumens Using Cubic-Plus-Association Equation of State”, *Energy & Fuels*, v. 24, n. 2, pp. 1106–1113, 2010. doi: 10.1021/ef9009857. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef9009857>>.
- [2] LI, Z., FIROOZABADI, A. “General Strategy for Stability Testing and Phase-Split Calculation in Two and Three Phases”, *SPE J*, pp. 1096–1107, 12 2012.
- [3] CARMO, F. R. D. “Desenvolvimento de Ambiente Computacional para Cálculos Termodinâmicos de Substâncias Puras e Misturas e Modelagem de Equilíbrio Líquido-Vapor a Pressões Baixas e Moderadas Utilizando Equações de Estado Cúbicas”. 2009. Monografia (Bacharel em Engenharia Química), UFC (Universidade Federal do Ceará), Fortaleza, Brasil.
- [4] LI, Z., FIROOZABADI, A. “Cubic-Plus-Association Equation of State for Asphaltene Precipitation in Live Oils”, *Energy & Fuels*, v. 24, n. 5, pp. 2956–2963, 2010. doi: 10.1021/ef9014263. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef9014263>>.
- [5] KONTOGEORGIS, G. M., VOUSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V., et al. “An Equation of State for Associating Fluids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 11, pp. 4310–4318, 1996. doi: 10.1021/ie9600203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie9600203>>.
- [6] PEDERSEN, K. S., CHRISTENSEN, P. L. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. 1 ed. Boca Raton, FL, USA, CRC Press. Taylor & Francis Group, 2007.
- [7] ESPOSITO, R. O., ALIJÓ, P. H. R., SCILIPOTI, J. A., et al. *Compositional Grading in Oil and Gas Reservoirs*. Gulf Professional Publishing – Elsevier, 2017.
- [8] MULLINS, O. C., SHEU, E. Y., HAMMAMI, A., et al. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. 1 ed. New York, USA, Springer-Verlag, 2007.

- [9] FAN, T., W. J. . B. J. S. “Evaluating Crude Oils by SARA Analysis.” In: *Proceedings of the SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, n. SPE-75228-MS, 04 2002. doi: 10.2118/75228-MS.
- [10] ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. “Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy”, *Energy & Fuels*, v. 15, n. 5, pp. 1304–1312, 2001. doi: 10.1021/ef010088h. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ef010088h>>.
- [11] BADRE, S., GONCALVES, C. C., NORINAGA, K., et al. “Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen”, *Fuel*, v. 85, n. 1, pp. 1 – 11, 2006. ISSN: 0016-2361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.021>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105002024>>.
- [12] PARKASH, S., MOSCHOPEDIS, S., SPEIGHT, J. “Physical properties and surface characteristics of asphaltenes”, *Fuel*, v. 58, n. 12, pp. 877 – 882, 1979. ISSN: 0016-2361. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90204-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90204-7). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236179902047>>.
- [13] MOURA, L. G. M. D., RAMOS, A. C. S. “Obtenção da massa molar de asfaltenos através de osmometria de pressão de vapor”, *Polímeros*, v. 19, pp. 231 – 240, 00 2009. ISSN: 0104-1428. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000300012&nrm=iso>.
- [14] BEHAR, E., BARREAU, A., VELLUT, D., et al. “Comparative Ebulliometry: a Simple, Reliable Technique for Accurate Measurement of the Number Average Molecular Weight of Macromolecules. Preliminary Studies on Heavy Crude Fractions”, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, v. 53, n. 6, pp. 839–855, 1998. doi: 10.2516/ogst:1998072. Disponível em: <<https://doi.org/10.2516/ogst:1998072>>.
- [15] KOOTS, J., SPEIGHT, J. G. “Relation of petroleum resins to asphaltenes”, *Fuel*, v. 54, n. 3, pp. 179 – 184, 1975. ISSN: 0016-2361. doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(75\)90007-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(75)90007-1). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236175900071>>.

- [16] HIRSCHBERG, A., N. J. DEJONG, L., A. SCHIPPER, B., et al. “Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation”, v. 24, pp. 283–293, 06 1984.
- [17] MACMILLAN, D., TACKETT JR, J., JESSEE, M., et al. “A Unified Approach to Asphaltene Precipitation: Laboratory Measurement and Modeling.” v. 47, pp. 788–793, 1995.
- [18] CHUNG, T.-H. “Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation”. In: *SPE 24851, presented SPE ATCE, Washington, DC, October 4-7*. Society of Petroleum Engineers, 1992. doi: 10.2118/149086-MS. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/mslib/app/Preview.do?paperNumber=SPE-149086-MS&societyCode=SPE>>.
- [19] JAMALUDDIN, A., CREEK, J., KABIR, C., et al. “Laboratory Techniques to Measure Thermodynamic Asphaltene Instability”, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 41, n. 07, 2002. doi: 10.2118/02-07-04.
- [20] AZIZ, K. *Petroleum Reservoir Simulation*. 1 ed. Netherlands, Springer, 1979.
- [21] Lake, L. W. (Ed.). *Petroleum Engineering Handbook*. 1 ed. USA, Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [22] PEACEMAN, D. W. *Fundamentals of Numerical Reservoir Simulation*. 1 ed. Holanda, Elsevier, 1977.
- [23] MATTAX, C., DALTON, R. *Reservoir simulation*. Monograph, Volume 13. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1990. ISBN: 9781555630287. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Pz1QAQAIAAJ>>.
- [24] MICHELSEN, M., MOLLERUP, J. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. 2 ed. Holte, Denmark, Tie-Line Publications, 2007. ISBN: 9788798996132. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=qjme0gAACAAJ>>.
- [25] KONTOGEOORGIS, G., ECONOMOU, I. “Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories”, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 2, pp. 421–437, 12 2010. ISSN: 0896-8446. doi: 10.1016/j.supflu.2010.10.023.
- [26] REDLICH, O., KWONG, J. N. S. “On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.” *Chemical Reviews*,

v. 44, n. 1, pp. 233–244, 1949. doi: 10.1021/cr60137a013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr60137a013>>. PMID: 18125401.

- [27] SOAVE, G. “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1197 – 1203, 1972. ISSN: 0009-2509. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250972800964>>.
- [28] PITZER, K. S. “The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients¹”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 13, pp. 3427–3433, 1955. doi: 10.1021/ja01618a001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01618a001>>.
- [29] PENG, D.-Y., ROBINSON, D. B. “A New Two-Constant Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, pp. 59–64, 1976. doi: 10.1021/i160057a011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/i160057a011>>.
- [30] PÉNELOUX, A., RAUZY, E., FRÉZE, R. “A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, n. 1, pp. 7 – 23, 1982. ISSN: 0378-3812. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381282800022>>.
- [31] JHAVERI, B., YOUNGREN, G. “Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions”, *Soc. Pet. Eng. AIME, Pap.*, , n. SPE13118, 9 1984.
- [32] RACKETT, H. G. “Equation of state for saturated liquids”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 15, n. 4, pp. 514–517, 1970. doi: 10.1021/je60047a012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je60047a012>>.
- [33] CHAPMAN, W., GUBBINS, K., JACKSON, G., et al. “SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, pp. 31 – 38, 1989. ISSN: 0378-3812. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80308-5](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381289803085>>.
- [34] CARNAHAN, N. F., STARLING, K. E. “Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 2, pp. 635–

636, 1969. doi: 10.1063/1.1672048. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1672048>>.

- [35] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics”, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1, pp. 19–34, Apr 1984. ISSN: 1572-9613. doi: 10.1007/BF01017362. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01017362>>.
- [36] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations”, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, n. 1, pp. 35–47, Apr 1984. ISSN: 1572-9613. doi: 10.1007/BF01017363. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01017363>>.
- [37] JACKSON, G., CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E. “Phase equilibria of associating fluids”, *Molecular Physics*, v. 65, n. 1, pp. 1–31, 1988. doi: 10.1080/00268978800100821. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00268978800100821>>.
- [38] CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., JACKSON, G., et al. “New reference equation of state for associating liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, pp. 1709–1721, 1990. doi: 10.1021/ie00104a021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie00104a021>>.
- [39] NORONHA, F. B., PINTO, J. C., MONTEIRO, J. L., et al. “ESTIMA - Um Pacote Computacional para Estimacão de Parâmetros e Projeto de Experimentos”. 1993. Guia de Usuários, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- [40] JINDROVÁ, T., MIKYSKA, J., FIROOZABADI, A. “Phase Behavior Modeling of Bitumen and Light Normal Alkanes and CO₂ by PR-EOS and CPA-EOS”, *Energy & Fuels*, v. 30, n. 1, pp. 515–525, 2016. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02322>>.
- [41] MICHELSEN, M. L. “The isothermal flash problem. Part I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1 – 19, 1982. ISSN: 0378-3812. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381282850012>>.

- [42] CARMO, R. P. D. *Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases com Precipitação de Parafinas*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [43] MCCAIN, W. *The Properties of Petroleum Fluids*. 2 ed. USA, PennWell Publishing Company, 1990. ISBN: 9780878143351. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=EWxUFzW61wkC>>.
- [44] DANESH, A. *PVT and Phase Behaviour Of Petroleum Reservoir Fluids*. Developments in Petroleum Science. Netherlands, Elsevier Science, 1998. ISBN: 9780080540054. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=XqLPyqGzPoUC>>.
- [45] SHIBATA, S. K., SANDLER, S. I., BEHRENS, R. A. “Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 8, pp. 1977 – 1988, 1987. ISSN: 0009-2509. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80144-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(87)80144-6). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250987801446>>.
- [46] FIROOZABADI, A. *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. 1 ed. New York, USA, McGraw-Hill Education, 1999. ISBN: 9780070220713. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=SdIQtl7boA8C>>.
- [47] ARBABI, S., FIROOZABADI, A. “Near-Critical Phase Behavior of Reservoir Fluids Using Equations of State”, *SPE Advanced Technology Series*, , n. SPE-24491-PA, 3 1995. doi: 10.2118/24491-PA.