UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Victor Hugo Borges Simões
Nicole Jannarella de Carvalho Lemes

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL CONDENSADO COM EQUAÇÃO CÚBICA DE PENG-ROBINSON

RIO DE JANEIRO
2024

Victor Hugo Borges Simões
Nicole Jannarella de Carvalho Lemes

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL CONDENSADO COM EQUAÇÃO CÚBICA DE PENG-ROBINSON

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Ingrid Azevedo de Oliveira Young
André Ferreira Young

Rio de Janeiro
2024

Simões, Victor Hugo Borges
S593m Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de reservatórios de gás natural condensado com equação cúbica de Peng-Robinson / Victor Hugo Borges Simões. -- Rio de Janeiro, 2024.
85 f.

Orientadora: Ingrid Azevedo de Oliveira Young.
Coorientador: André Ferreira Young.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Condensação Retrógrada. 2. Modelagem Termodinâmica. 3. Gás Natural. I. Young, Ingrid Azevedo de Oliveira, orient. II. Young, André Ferreira, coorient.

Victor Hugo Borges Simões

Nicole Jannarella de Carvalho Lemes

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE RESERVATÓRIOS DE GÁS NATURAL CONDENSADO COM EQUAÇÃO CÚBICA DE PENG-ROBINSON

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 16 de julho de 2024.

_____

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D. Sc., EQ/UFRJ

_____

André Ferreira Young, D. Sc., UFF

_____

Pedro Henrique Davi Constantino, Ph.D., EQ/UFRJ

_____

Rafael Pereira do Carmo, D. Sc., ESSS

Rio de Janeiro
2024

AGRADECIMENTOS

Por Victor Hugo

Agradeço aos meus pais, Mário Tadeu e Rita Cristina, por terem me amado dia a pós dia, sem pestanejar. Vocês foram meus maiores incentivadores e com certeza, além de terem me criado como um excelente ser humano, vocês foram primordiais para eu me tornar um profissional tão bom quanto!

Ao meu irmão, Gustavo Borges, que além de ser a pessoa mais gentil, doce e admirável que eu conheço, me incentivou e cresceu ao meu lado todos os dias. Foi uma honra ter sido seu exemplo, mas agora, é você que me inspira!

À minha querida companheira, parceira, meu grupo, Clarissa Moura, que participou ativamente da minha vida dentro da UFRJ e fora dela. Vibramos, sofremos com os altos e baixos desse caminho, sem dúvida, sem você, eu não teria chegado até aqui! E aos seus pais, Valdemar de Moura e Vilma de Moura, por terem sido grandes apoiadores dessa minha jornada!

À Nicole Lemes, minha grande amiga e minha dupla neste trabalho, por além de ter aceitado a participação nesse desafio, formamos uma grande amizade para além da UFRJ!

Aos meus amigos que formei na UFRJ – em especial os manés – aqueles que ouviram de perto as dificuldades desse processo e me incentivaram a não desistir!

Agradeço aos meus orientadores, prof.ª Ingrid Young e prof. º André Young, por todo o cuidado e carinho, não só com o trabalho executado, mas com o nosso emocional em diversos momentos! Em especial, ao André Young, por ter me aceitado inicialmente como seu aluno de iniciação científica no GIPQ em 2018 e não ter desistido de mim até hoje!

À Escola de Química, à UFRJ que ofereceram o ensino de mais alta qualidade, me permitindo tornar um profissional de valor a sociedade. Em especial, as atividades fora da sala de aula, como as experiências com liga acadêmica, iniciação científica, diretório acadêmico, congressos, estágio e torneio esportivos.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que apesar de não ter sido o local da minha formação, foi o local que me permitiu aprender meus primeiros conhecimentos em engenharia química e pela formação de amizades que levo para a vida.

Por Nicole

Primeiramente, a Deus, que me possibilitou chegar aqui e estar, agora, concluindo mais essa grande etapa da minha vida. Por todas as pessoas que Ele colocou no meu caminho durante esse processo e cada aprendizado que pude obter. Não acreditei que conseguiria.

Agradeço ao meu marido, que esteve presente em todo tempo me dando suporte, me fazendo companhia em diversos momentos e aliviando as pressões do dia a dia sempre com muita leveza.

Aos meus pais, que investiram em mim desde pequena, da forma como foi possível a cada um. A minha mãe que sempre me apontou a direção para a importância do conhecimento.

Sou grata ao Victor Hugo, minha dupla nesse trabalho, por ter lembrado de mim e feito o convite para passar por essa etapa com ele, sem isso não sei se teria concluído essa fase.

Aos professores orientadores que nos ajudaram por todo o processo, com cada dúvida e dificuldade enfrentada, não desistindo de nós e nos motivando a ir até o final.

Aos amigos que me motivaram a destrancar a matrícula e terminar o curso, cada palavra de incentivo me ajudou a perseverar e chegar até aqui.

Agradeço, por fim, a todos os amigos que fiz durante esses anos, pois tornaram o processo mais alegre e menos difícil. Aos professores em geral, que contribuíram para essa jornada com ensinamentos valiosos, momentos de descontração e grandes desafios, sou grata, pois pude crescer como pessoa e estudante.

Obrigada à Escola de Química e à UFRJ por possibilitar essa realização e me proporcionar uma experiência, que independente de seguir carreira na área, se demonstrou fundamental na minha vida.

“Uma pessoa inteligente aprende com os seus erros,
uma pessoa sábia aprende com os erros dos outros.”
Augusto Cury.

RESUMO

SIMÕES, Victor Hugo Borges; LEMES, Nicole. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor de Reservatórios de Gás Natural Condensado com Equação Cúbica de Peng-Robinson**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

O gás natural é uma matéria-prima valiosa para indústria petroquímica e uma importante fonte de energia que tem ganhado espaço no mercado, sendo claro seu crescimento nos últimos anos. Sobretudo, devido ao seu papel como combustível de transição energética para substituição das matrizes fósseis por matérias-primas renováveis. Uma importante fonte de estudo diz respeito a um fenômeno que ocorre nesses tipos de poços, que pode reduzir a qualidade do gás produzido: condensação retrógada. Tal circunstância representa a formação de líquido ao se baixar a pressão na produção de gás em um poço, o que faz com que hidrocarbonetos valiosos fiquem retidos e o gás perca valor. Este trabalho teve como objetivo a realização da modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de reservatórios de gás natural condensado. De modo a suportar o estudo desse fenômeno aplicou-se um algoritmo da literatura para se calcular as curvas de equilíbrio líquido-vapor desses sistemas e validá-las através da comparação com dados experimentais, utilizando-se da equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR) com sua função alfa original (PR78) e com a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (AAT). Foi realizada, também, uma estimação de parâmetros que auxiliou no aprimoramento dos resultados obtidos com os modelos. Para os cinco fluidos estudados, o desvio médio utilizando PR78 foi 1,41%, enquanto AAT teve um desempenho similar com 1,39%.

Palavras-chave: Condensação Retrógrada. Modelagem Termodinâmica. Gás Natural.

ABSTRACT

SIMÕES, Victor Hugo Borges; LEMES, Nicole. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor de Reservatórios de Gás Natural Condensado com Equação Cúbica Peng-Robinson**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Natural gas is a valuable raw material for the petrochemical industry and an important energy source that has gained market share, with its growth evident in recent years. This is primarily due to its role as a transitional energy fuel, replacing fossil matrices with renewable raw materials. An important area of study concerns a phenomenon that occurs in these types of wells, which can reduce the quality of the gas produced: liquid dropout. This circumstance represents the formation of liquid when the pressure drops in gas production from a well, causing valuable hydrocarbons to be retained and the gas to lose value. This work aimed to perform thermodynamic modeling of the liquid-vapor equilibrium of condensate natural gas reservoirs. To support the study of this phenomenon, an algorithm from the literature was applied to calculate the liquid-vapor equilibrium curves of these systems and validate them by comparison with experimental data, using the cubic Peng-Robinson equation of state with its original alpha function (PR78) and the Almeida-Aznar-Telles (AAT) alpha function. Parameter estimation was also performed, aiding in the improvement of the results obtained with the models. For the five fluids studied, the average deviation using PR78 was 1.41%, while AAT had a similar performance with 1.39%.

Keywords: Retrograde Condensation. Thermodynamic Modeling. Natural Gas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Esquema Simplificado da Produção de Gás Natural.

Figura 2.1 - Produção Brasileira de Gás Natural**.**

Figura 2.2 - Histórico da Produção Mundial de Gás Natural.

Figura 2.3 - Consumo de Gás Natural no Brasil.

Figura 2.4 - Produção de Gases Associados e Não Associados no Brasil.

Figura 2.5 - Produção de Óleo e Gás Natural no Brasil.

Figura 2.6 - Diagrama PVT da Condensação Retrógrada.

Figura 3.1 - Caracterização da Fração Pesada C_{7+}.

Figura 3.2 - Cálculo dos Coeficientes de Fugacidade com Peng-Robinson.

Figura 3.3 - Determinação do Chute Inicial para Temperatura de Orvalho Inicial.

Figura 3.4 - Método de Substituição Sucessiva.

Figura 3.5 - Método *Full*-Newton.

Figura 3.6 - Método da Continuação.

Figura 4.1 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 1: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima ao ponto crítico.

Figura 4.2 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 2: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima ao ponto crítico.

Figura 4.3 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 3: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima a cricondenterma.

Figura 4.4 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 4: (a) Envelope de fases completo; (b) Aproximação da curva próxima a cricondenterma.

Figura 4.5 - Curva de Equilíbrio Líquido- Vapor PxT do Fluido 5: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima a cricondenterma.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais Constituintes do Gás Natural.

Tabela 3.1 - Dados Experimentais.

Tabela 3.2 – Composição dos Fluidos (%).

Tabela 4.1 - Resultados da Estimação de Parâmetros para a Fração C_{7+}.

Tabela 4.2 - Resultados da Modelagem da Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAT	Função alfa de Almeida-Aznar-Telles (1991).
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
BP	*British Petroleum*.
CO_2	Dióxido de Carbono.
COS	Sulfito de Carbonila.
COVID	Infecção Respiratória Causada pelo Novo Coronavírus SARS-CoV-2.
EF-EOS	Função de Excesso Baseado na Equação de Estado de Aproximação de Ordem Zero da Teoria Reticular de Guggenheim.
FFM	*Full Field Model*.
GNL	Gás Natural Liquefeito.
GPM	Galão de Hidrocarbonetos por mol.
H_2S	Sulfeto de Hidrogênio.
kh	Produto Permeabilidade do Poço e Espessura da Formação Criativa.
lb	Libras.
LGR	*Local Grid Refinement*.
MMBTU	Milhão de Unidades Térmicas Britânicas.
MMSCF	Milhão de Pés Cúbicos Padrão.
MW	Massa Molecular.
N_2	Gás Nitrogênio.
NB	Nasrifar e Bolland.
PC-SAFT	Equação SAFT com Perturbação de Cadeia.
ppm	Partes por Milhão.
PPR	Equação de Estado Preditiva de Peng-Robinson.
PR2SRK	Equações de Soave-Redlich-Kwong.
PR78	Função alfa desenvolvida por Peng e Robinson (1978).
PSO	*Particle Swarm Optimization*.
PR	Peng-Robinson.
PVT	Pressão, Volume e Temperatura.
QN	Quasi-Newton.
SRK	Soave-Redlich-Kwong.
STB	Barril de Óleo Padrão.

UMR-PRU Equação de Estado Cúbica com Translação e com UNIFAC com Termo de Interação com Dependência da Temperatura.

UNIFAC UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient.

UNIQUAC *Universal Quasi-Chemical*.

VLE Equilíbrio Líquido-Vapor.

VPL Volume de Fase Líquida.

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de atração da equação de estado cúbica.
a_1	Parâmetro genérico.
a_{ij}	Termo de atração referente a interação binária de componentes.
A	Termo da função de equação cúbica polinomial.
b	Covolume da equação de estado cúbica.
b_1	Parâmetro genérico.
b_{ij}	Termo de repulsão referente a interação binária de componentes.
B	Termo da função de equação cúbica polinomial.
c	Parâmetro de translação volumétrica da equação de estado cúbica.
c_1	Parâmetro genérico.
C_1	Fração de carbono com um átomo de carbono.
C_2	Fração de carbono com dois átomos de carbono.
C_3	Fração de carbono com três átomos de carbono.
i-C_4	Fração de carbono com quatro átomos de carbono na forma de isobutano.
n-C_4	Fração de carbono com quatro átomos de carbono na forma n-butano.
n-C_5	Fração de carbono com cinco átomos de carbono na forma n-pentano.
C_{5+}	Fração de carbono a partir de cinco átomos de carbono.
C_6	Fração de carbono com seis átomos de carbono.
n-C_6	Fração de carbono com seis átomos de carbono na forma n-hexano.
n-C_7	Fração de carbono com sete átomos de carbono na forma n-heptano.
C_{7+}	Fração de carbono a partir de sete átomos de carbono.
n-C_8	Fração de carbono com oito átomos de carbono na forma n-octano.
C_9	Fração de carbono com nove átomos de carbono.
C_{10}	Fração de carbono com dez átomos de carbono.
C_{11}	Fração de carbono com onze átomos de carbono.
C_{12}	Fração de carbono com doze átomos de carbono.
CH	Razão Carbono-Hidrogênio.
dA_{mix}/dz	Derivada do parâmetro A_{mix} em função da composição.
$df_r^{(it)}/dT$	Derivada da função resíduo em função da temperatura na iteração it.
df_r/dT_b	Derivada da função resíduo em função da temperatura de ebulição.
ΔG_L	Energia livre de Gibbs do líquido.

ΔG_V	Energia livre de Gibbs do vapor.
d_1	Parâmetro genérico.
e_1	Parâmetro genérico.
f_1	Parâmetro genérico.
φ_i	Coeficiente de fugacidade do componente i.
φ_i^L	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida.
φ_i^V	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor.
fr_{n+1}	Função resíduo de índice n+1, onde n é o número de componentes.
fr_{n+2}	Função resíduo de índice n+2, onde n é o número de componentes.
f_r	Função resíduo.
F	Função Objetivo.
i	Componente em uma mistura.
I	Índice de refração.
j	Componente em uma mistura.
k	Constante de equilíbrio líquido-vapor.
k_i^j	Constante de equilíbrio líquido-vapor para o componente i na iteração j.
k_{ij}	Parâmetro de interação binário referente ao termo de atração.
mix	Relativo à mistura
it	Contador de iteração do método numérico
n	Número de componentes.
n_{exp}	Número de pontos experimentais.
p	Parâmetro da função alfa de AAT.
P	Pressão (bar).
P_c	Pressão crítica (bar).
P_{exp}	Pressão experimental.
q	Parâmetro da função alfa de AAT.
Q1	Termo intermediário no cálculo da fugacidade.
R	Constante dos gases ideais (J $mol^{-1}K^{-1}$).
S	Variável de especificação.
SG	Gravidade específica (g/ml).
SG^{f1}	Gravidade específica elevada a constante f_1(g^{f1}/ml^{f1}).
T	Temperatura (K).
T_b	Temperatura de ebulição (K).
T_b^{e1}	Temperatura de ebulição elevada a constante e_1 (K^{e1}).

T_{br}	Temperatura de ebulição reduzida.
T_c	Temperatura crítica (K).
T_{calc}	Temperatura calculada (K).
T_{exp}	Temperatura experimental (K).
T_r	Temperatura reduzida.
V	Volume (m^3).
V_b	Razão do volume molar pelo covolume.
w	Fator acêntrico.
W	Fator de Watson (1935).
x	Composição do líquido.
x_i^{j+1}	Composição na fase líquida do componente i na iteração j+1.
X	Vetor de variáveis independentes.
X^{pt}	Vetor de variáveis independentes do método *full* Newton do ponto pt.
X_S	Variável independente que apresenta o valor da variável especificada.
y^n	Vetor de composição da fase vapor de n componentes.
z	Composição da mistura.
Z	Fator de compressibilidade.
Z_c	Fator de compressibilidade crítico.
α	Função alfa de equação de estado cúbica.
β	Fração de vapor no sistema.
β_{ij}	Parâmetro de interação binário para o parâmetro volumétrico.
Γ	Parâmetro da função alfa de AAT.
ΔS	Variação da variável especificada.
ε	Parâmetro da equação de estado cúbica.
θ	Propriedade física a ser calculada pela equação de Riazi e Daubert (1987).
θ_1	Propriedade física utilizada como argumento pela equação de Riazi e Daubert (1987).
θ_2	Propriedade física utilizada como argumento pela equação de Riazi e Daubert (1987).
κ	Parâmetro da função alfa de PR78.
σ	Parâmetro da equação de estado cúbica.
υ	Viscosidade cinemática.

$\partial f/\partial S$ Vetor das derivadas das equações utilizadas em Newton em função da variável de especificação.

$\partial f/\partial X$ Matriz Jacobiana.

$\partial X/\partial S$ Vetor de sensibilidades.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 GASES CONDENSADOS E CONDENSAÇÃO RETRÓGRADA 18
1.2 OBJETIVOS 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 GÁS NATURAL 22
2.2 GÁS NATURAL NO BRASIL E NO MUNDO 25
2.3 RESERVATÓRIOS DE GASES CONDENSADOS 30
2.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA 33
2.4.1 Equações de Estado Cúbica 34
2.4.2 Modificações da função α de PR 39
2.4.3 Modelagem Termodinâmica Aplicada a Fluidos de Reservatórios Condensados 40
2.4.4 Envelope de Fases Líquido-Vapor de Reservatórios de Gases Condensados 41
3 ESTRUTURAÇÃO DO ALGORITMO 46
3.1 DADOS EXPERIMENTAIS 46
3.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E CORRELAÇÕES PARA FRAÇÃO C_{7+} 47
3.3 GERAÇÃO DO ENVELOPE DE FASES 52
3.3.1 Determinação da Temperatura Próxima ao Ponto de Orvalho 52
3.3.2 Método de Substituição Sucessiva 56
3.3.3 Método *Full*-Newton e Método da Continuação 57
3.3.4 Modificações no Algoritmo 61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 64
4.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS 64
4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA FUNÇÃO ALFA 65
5 CONCLUSÃO 76
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 76
6 REFERÊNCIAS 78

1 INTRODUÇÃO

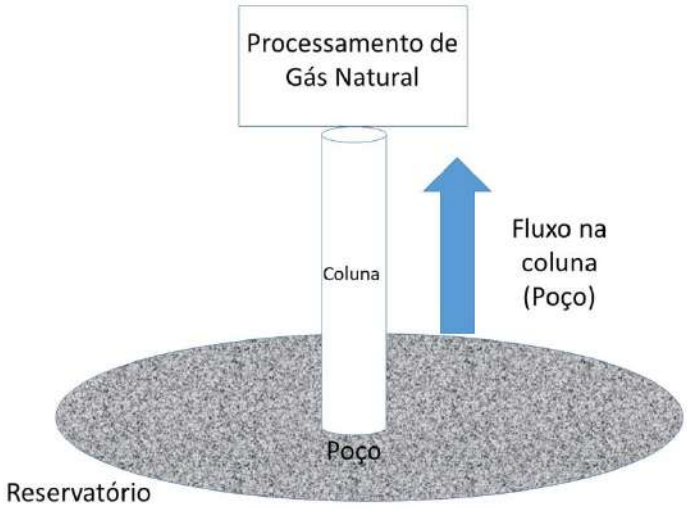
Em 2021 o gás natural representava 13,3% da matriz energética nacional e, no ano seguinte, teve uma queda para 10,5% de participação (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2023). Apesar disso, no cenário mundial é possível ver um crescimento nos últimos 30 anos tanto na sua produção, como no seu consumo final**,** e o cenário brasileiro não difere muito, apesar de demonstrar alguns momentos de instabilidade, ou até mesmo queda (IEA, 2023). Em dezembro de 2023, a produção de gás natural se encontrou 11,8% maior do que o mesmo mês no ano anterior e, durante o ano, pôde ser visto um singelo aumento da produção com algumas pequenas quedas (ANP, 2023).

1.1 GASES CONDENSADOS E CONDENSAÇÃO RETRÓGRADA

Ao longo do tempo de produção de um poço de gás natural ocorre uma diminuição da pressão do reservatório (KNIAZEFF e NAVILLE, 1965). Em reservatórios de gases condensados, o abaixamento da pressão leva à ocorrência de um fenômeno denominado condensação retrógrada, justificado pela ocorrência de dois pontos de orvalho na mesma temperatura nas misturas. Como em reservatórios, durante o processo de extração, a temperatura usualmente não se altera (FAN *et al.*, 2005), o abaixamento da pressão ao longo do tempo de produção do poço leva à ocorrência da condensação retrógada, que consiste no aparecimento de uma fase líquida em equilíbrio com o gás a uma pressão entre as pressões de orvalho superior e inferior (FAN *et al.*, 2005; KHOSHNAMVAND *et al.*, 2017). Esse condensado, que pode gerar entupimentos localizados, contém quantidades significativas da fração C_{6+}, ou seja, hidrocarbonetos que possuem ponto de ebulição maior ou igual que o n-hexano, como metil-ciclopentano, e hidrocarbonetos que vão do heptano até dodecano e seus derivados. Com isso, para além das dificuldades inerentes à obstrução do fluxo de gás para fora do poço, o gás produzido passa a ser um gás com poder calorífico maior, visto que o metano é o principal componente da mistura (YAWS, 1998). Por outro lado, este gás contém menores concentrações de frações pesadas, hidrocarbonetos mais valiosos que ficam retidos no condensado, cuja mobilidade não é suficiente para fluir. Logo, estes acabam por serem perdidos, prejudicando a produtividade do poço (FAN *et al.*, 2005). Um gás assim considerado "pobre" é classificado como tendo um galão de hidrocarbonetos por mol (GPM) de gás natural, enquanto um gás "rico" pode conter três ou mais GPM (KIDNAY *et al.*, 2019).

Um outro desafio que a produção de gases condensados apresenta é a condensação retrógrada na coluna de extração de um poço (Figura 1.1). Também neste percurso haverá mudanças nas condições de temperatura e pressão, podendo levar à formação da fase líquida. Logo, se o gás não apresentar energia o suficiente para transportar o líquido até o topo da coluna, este pode cair de volta no poço, causando estrangulamento (FAN *et al.*, 2005).

Figura 1.1 – Esquema Simplificado da Produção de Gás Natural.



Fonte: elaboração própria.

A fim de evitar que o poço perca sua produtividade e assegurar a qualidade do gás formado, são utilizados projetos de recirculação de gás para manter a pressão do poço elevada e evitar o fenômeno de condensação retrógrada (CHRISTENSEN, 2001). Para avaliar a necessidade da recirculação é necessário verificar a razão óleo/gás do conteúdo do reservatório, usualmente expressa em barril de óleo padrão por milhão de pés cúbicos padrão (STB/MMSCF). A recirculação é indicada quando o conteúdo de líquido é maior que 50 STB/MMSCF. Também é visto que reservatórios de gases condensados apresentam uma produção em razão óleo/gás na faixa de 10 a 400 STB/MMSCF (SPEIGHT, 2018). Quando os rendimentos são menores que 20 STB/MMSCF, mesmo ocorrendo o fenômeno de condensação retrógrada, a quantidade de condensado no reservatório pode ser considerada insignificante (MCCAIN, 1990).

Whitson *et al.* (1999) definiram dois pontos de estudo em um reservatório de gás condensado que são importantes e relacionados às propriedades PVT do fluido: a variação do rendimento do condensado ao longo da vida útil do reservatório; e a maneira pela qual duas fases gás/óleo escoando próximo à boca do poço afetam a produtividade do reservatório. Além

disso, é importante que a composição dos condensados destes reservatórios seja conhecida para o projeto de posicionamento de poço, estimativa de volumes de superfície, reservas e previsão de comunicação fluida verticalmente (entre camadas geológicas) e horizontalmente (entre blocos de falha). Para isso, é necessário um modelo PVT que descreva com precisão a fase chave, o comportamento volumétrico e de viscosidade, ditando os processos principais que afetam a taxa de desempenho e de recuperação final de gás e óleo (WHITSON et al, 1999). Entretanto, os modelos termodinâmicos de equações de estado cúbicas, muito usados pela indústria de petróleo e gás para descrever os seus sistemas, não têm conseguido descrever precisamente todas as propriedades PVT devido à dificuldade de se prever a variação composicional da fase vapor e do condensado, principalmente quando o sistema está próximo do ponto crítico ou quando há a formação de pequenas quantidades de condensados logo abaixo do ponto de orvalho (KNIAZEFF e NAVILLE, 1965; WHITSON *et al.*, 1999; GALATRO e MARÍN-CORDEIRO, 2014; KHOSHNAMVAND *et al.*, 2017; SPEIGHT, 2018).

É importante salientar também as dificuldades e perdas causadas pela condensação retrógrada. Segundo Speight (2018), a deposição de líquido perto da boca do poço de um reservatório de gás condensado pode causar uma diminuição na capacidade de entrega de gás que pode se aproximar de 100% em um reservatório com permeabilidade inferior a 50 mD (milidarcy). Além disso, os hidrocarbonetos mais valiosos ficam dentro dos reservatórios e, portanto, não são produzidos. Boa parte dos poços condensados de gás apresentam rápido declínio na produção devido ao acúmulo de condensado quando a pressão do fundo do poço cai abaixo da pressão de orvalho. Em alguns estudos foi mostrado que essa perda de produtividade foi devida ao fenômeno de *liquid dropout* quando a pressão do poço diminui para uma pressão menor que a pressão de orvalho superior (FAN *et al.*, 2005).

Segundo Barnum *et al.* (1995), o fator de recuperação dos poços de gás condensado é apenas afetado pelo bloqueio gerado pelo condensado formado na cabeça do poço se o kh (produto permeabilidade do poço e espessura da formação produtiva) do poço for inferior a 1000 md-ft, o que caracteriza reservatórios de baixa permeabilidade. Devido à acumulação de condensado no reservatório, o movimento do gás se torna mais enxuto para sua exploração (MOKHTARI *et al.*, 2013).

Afidick *et al.* (1994) relataram que a produtividade do campo de produção de Arun, no norte da Sumatra, na Indonésia, teve diminuição significativa da sua produção após 10 anos do início da exploração. Após testes de pressão transiente, foi percebido que a causa da perda foi devido à acumulação de condensado perto da boca do poço. Em um outro exemplo em Arun, a ExxonMobil reportou que dois de seus poços ficaram improdutivos devido ao fenômeno de

acumulação de condensado no reservatório (BARNUM *et al.*, 1995). Outras duas companhias, Shell e Petroleum Development Oman, reportaram perdas de 67% da produtividade dos poços em dois campos de extração em Omã (SMITS, 2001).

Portanto, pode-se concluir que a condensação retrógrada de gás natural representa um problema bastante interessante para se testar o potencial de um modelo termodinâmico que descreva as fases líquida e gasosa em equilíbrio. Para isso são necessários não apenas modelos termodinâmicos, como também algoritmos computacionais eficientes. O grupo de pesquisas no qual este trabalho foi realizado já vem estudando esta problemática por meio do desenvolvimento de rotinas eficientes para cálculo do volume molar de sistemas de condensação retrógrada de gás natural (SIMÕES *et al.*, 2019), e o desenvolvimento e aperfeiçoamento do algoritmo usado no presente estudo foi realizado por do Carmo (2016). A presente análise une os conhecimentos do modelo e do algoritmo para a geração das envoltórias completas de equilíbrio de fases para estes sistemas, que delimitam a ocorrência do fenômeno de *liquid dropout*.

1.2 OBJETIVOS

Esse projeto final tem como objetivo principal a realização da modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor de reservatórios de gás natural condensado com equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR), através da aplicação de algoritmos em linguagem Fortran para gerar curvas de equilíbrio líquido-vapor completas (envelopes de fases) para estes sistemas e compará-las com dados experimentais disponíveis na literatura. Foi também um objetivo deste trabalho avaliar diferentes modelos de funções alfa na equação de PR para determinar a sua influência nos resultados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL

Embora a data precisa da descoberta do gás natural seja tema de debate, é amplamente reconhecido que sua utilização data de tempos anteriores ao nascimento de Cristo. De acordo com a *American Public Gas Association*, em cerca de 500 a.C., os chineses já usavam gases que vazavam da superfície para ferver a água do mar, condensá-la e torná-la potável (APGA, 2021). Embora existam registros antigos de uso de gases naturais, como os descritos, a identificação do gás natural ocorreu nos Estados Unidos em 1626, quando exploradores franceses testemunharam nativos americanos acendendo gases que escapavam nas proximidades do lago Erie. No entanto, foi somente em 1785 que o gás natural começou a ser comercializado pelos britânicos, sendo inicialmente derivado do carvão e utilizado principalmente para iluminar residências e ruas (APGA, 2021).

Assim como a história não é bem definida, o termo gás natural é um pouco confuso na literatura e é preciso fazer algumas considerações. Sabe-se que o gás natural é um componente fóssil gasoso formado por hidrocarbonetos leves e hidrocarbonetos líquidos de baixo ponto de ebulição, principalmente metano, sendo encontrado em reservatórios de gás ou de óleo (EIA, 2021a). Contudo, essa terminologia acaba sendo estendida para gases formados a partir do xisto e para os que são produzidos a partir de fontes biológicas, o biogás (SPEIGHT, 2019). A fim de evitar confusões, neste texto o termo gás natural faz referência apenas a gases petrolíferos, convencionais.

A teoria mais aceita para a origem do petróleo e do gás natural é que estes foram formados pela via termogênica. Esta se baseia na formação a partir de matéria ou detritos orgânicos comprimidos abaixo da superfície terrestre a grandes pressões por períodos de tempo geológicos. Ao longo dos anos, com a decomposição de animais e plantas, camadas espessas foram depositadas e empilhadas acima da matéria orgânica, causando transformações nestes materiais. Com o aumento da pressão devido à compressão de outras camadas de sedimentos, combinado com efeitos subterrâneos, os componentes individuais do gás e do petróleo foram sendo gerados. O aprisionamento destas camadas de rocha forma os reservatórios. Speight (2018) afirma que, baseado em experimentos de laboratório, quanto mais profunda e quente (300 - 350 ºC) é a localização das rochas precursoras de matéria orgânica, maior a probabilidade da conversão da matéria orgânica para formação de metano e outros hidrocarbonetos mais leves. Entretanto, reservatórios de gases nem sempre serão encontrados a mais baixas profundidades que reservatórios de óleos. Devido aos movimentos ocasionados pelos processos de formação

geológica destas rochas e do próprio movimento tectônico, é comum que óleos e gases fiquem presos dentro de um mesmo reservatório. Sendo assim, é possível a existência de diversas camadas de reservatórios de óleo-gás e de gás dentro de milhares de metros de uma mesma formação subterrânea (SPEIGHT, 2018).

Como é possível a existência de diferentes formações de gás natural, é necessário um conhecimento geológico e experiência para produzir de forma rentável e viável os poços de gás (SPEIGHT, 2018). Dentre os critérios de avaliação de um poço, é importante verificar quais são os elementos atômicos presentes nas rochas e suas propriedades, como: peso atômico, número atômico, concentração e identificação das fases minerais que contenham os elementos específicos. A composição do reservatório e do gás apresenta grande relevância para identificação das relações de fases presentes no reservatório. Por exemplo, estes dados permitem identificar o lugar geométrico dos pontos de orvalho e de bolha do gás para realização de avaliações analíticas das capacidades de operação e produção do reservatório (SPEIGHT, 2018). Além do próprio local onde o reservatório se encontra, a composição do gás pode variar em função da posição geológica relativa em que se encontram os poços dentro de um reservatório.

Como dito, o gás natural pode apresentar composição diversa de acordo com o reservatório e a posição em que as rochas se encontram. Logo, é difícil estabelecer uma composição característica, assim como definir quais são todos os seus componentes. Entretanto, sabe-se que o gás natural é formado principalmente por hidrocarbonetos leves, com predominância do metano, e hidrocarbonetos líquidos em suspensão (SPEIGHT, 2019). Em algumas amostras de gás natural mais leves, a porcentagem de metano chega a 94%, enquanto para gases mais pesados são encontradas reservas com 46% de metano (ZHOU, 2005; AVILA *et al.*, 2006; ESMAEILZADECH, 2007; KHOSHNAMVAND *et al.*, 2017). Além dos compostos hidrocarbonetos, o gás natural também contém compostos inorgânicos, como dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), vapor d'água, nitrogênio e sulfito de carbonila (COS) (SPEIGHT, 2019; EIA, 2021a). Speight (2019) apresentou uma classificação em função dos principais constituintes do gás natural, que pode ser vista na Tabelas 2.1.

Pode ser inferido através da classificação da Tabela 2.1 que, a depender da composição de gás liquefeito de petróleo da amostra, por exemplo, pode ser viável o processamento de etano, propano ou até butano. Gases ricos em etano e propano podem ser aproveitados também para produção de etileno e propileno, que são precursores fundamentais da cadeia petroquímica para a produção de polímeros plásticos (EIA, 2021b).

Tabela 2.1 - Principais Constituintes do Gás Natural.

Constituintes hidrocarbonetos			Constituintes não hidrocarbonetos
Gás seco	Gás liquefeito de petróleo	Gás natural líquido	
Metano (CH_4)	Propano (C_3H_8)	Isômeros de pentano (C_5H_{12})	Dióxido de Carbono (CO_2)
Etano (C_2H_6)	n-Butano (C_4H_{10})	Isômeros de hexano (C_6H_{14})	Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)
	Iso-Butano (C_4H_{10})	Isômeros de heptano (C_7H_{16})	Água (H_2O)
		Isômeros de octano (C_8H_{18})	Nitrogênio (N_2)
		Condensados ($\geq C_5H_{12}$)	Sulfeto de Carbonila (COS)
		Gasolina natural ($\geq C_5H_{12}$)	
		Nafta ($\geq C_5H_{12}$)	

Fonte: Adaptado de Speight (2019).

A composição do gás natural não só afeta os produtos que podem ser obtidos a partir do processamento, mas também suas formas de processamento e armazenamento, como por exemplo o armazenamento por adsorção. Mota (1999) observou que os hidrocarbonetos mais pesados e outras espécies adsortivas influenciam negativamente no armazenamento do gás natural, sendo necessários muitos ciclos para se alcançar um estado estacionário. Logo, seria necessária a remoção destes compostos antes de se entrar no ciclo de armazenamento. Além deste exemplo, um dos fatores limitantes para a produção de gás é a quantidade de água presente. Além da diminuição da qualidade do gás produzido, esta impureza impacta na formação de hidrato de gás. Esse fenômeno acontece quando o gás é operado sob altas pressões e baixas temperaturas contendo uma quantidade elevada de moléculas de água, que combinadas com componentes do gás natural formam um sólido que apresenta aparência de gelo. Este também pode ser formado quando o gás natural contém presença de hidrocarbonetos líquidos em combinação com traços de água, sendo importante uma estimativa precisa do ponto de orvalho para evitar a formação de líquidos e consequentes hidratos. Esse composto formado pode danificar as tubulações e equipamentos da produção e escoamento do gás produzido,

gerando perdas na indústria de gás natural da ordem de milhões de dólares anualmente (GALATRO e MARÍN-CORDEIRO, 2014; CARROLL, 2020).

A composição dos gases produzidos dependerá também do tipo de reservatório em que estes se encontram. Existem três tipos de reservatórios de gás natural:

- Reservatório de gás seco, que produz uma única composição de gás constante no reservatório, poço e equipamentos de separação de arrendamento durante a vida útil do campo de extração. Os gases produzidos desta maneira são chamados de gases não associados;
- Reservatório de poço de petróleo, no qual o gás produzido nessas condições pode existir separado do óleo bruto na formação subterrânea ou dissolvido no petróleo. Este gás é chamado de associado e seu condensado é frequentemente chamado de *lease condensate*;
- Reservatório de gases retrógrados condensados, que produz líquidos, seja durante o escoamento para a superfície ou em equipamentos de separação. No reservatório, o gás se encontra em uma única fase e posteriormente muda para um sistema bifásico por uma queda de pressão ou por mudanças na temperatura. Este reservatório requer que sejam consideradas, portanto, mudanças no rendimento da extração à medida que a pressão do reservatório diminui, minimizando o efeito de saturação de líquido perto da boca do poço e os efeitos do escoamento bifásico no sistema hidráulico do poço (SPEIGHT, 2018).

Como visto, reservatórios de gases condensados requerem estudos mais sofisticados que os outros reservatórios de gás natural. O gás condensado tem uma maior concentração de hidrocarbonetos líquidos de alto ponto de ebulição que os gases dos outros dois tipos de reservatório, tendo, portanto, rendimentos de gás natural liquefeito maiores que nos reservatórios de gases associados, se operado corretamente.

2.2 GÁS NATURAL NO BRASIL E NO MUNDO

Com o enfrentamento do aquecimento global e das mudanças climáticas, tem-se buscado combustíveis com baixa emissão de gás carbônico, projetos de larga escala com fontes renováveis e redução das emissões de carbono de fontes fósseis. A queima do gás natural para obtenção de energia é mais limpa que a queima de óleo e carvão. Enquanto o gás natural libera cerca de 117 libras (lb) de CO_2 por milhão de unidades térmicas britânicas (MMBTU) equivalentes de gás natural, a queima de óleo combustível destilado gera 160 lb/ MMBTU e a

do carvão gera 200 lb de CO_2/ MMBTU (EIA, 2021c). Visto isso, uma matriz energética gasosa tem sido vista como uma opção de transição no cenário mundial. Até o final do século, o gás natural desempenhará um papel crucial, tendo representado 24% da fonte primária de energia global em 2016 e sendo previsto se tornar o principal combustível fóssil em 2030, embora as energias renováveis devam dominar a partir de 2100 (ZOU *et al.*, 2018).

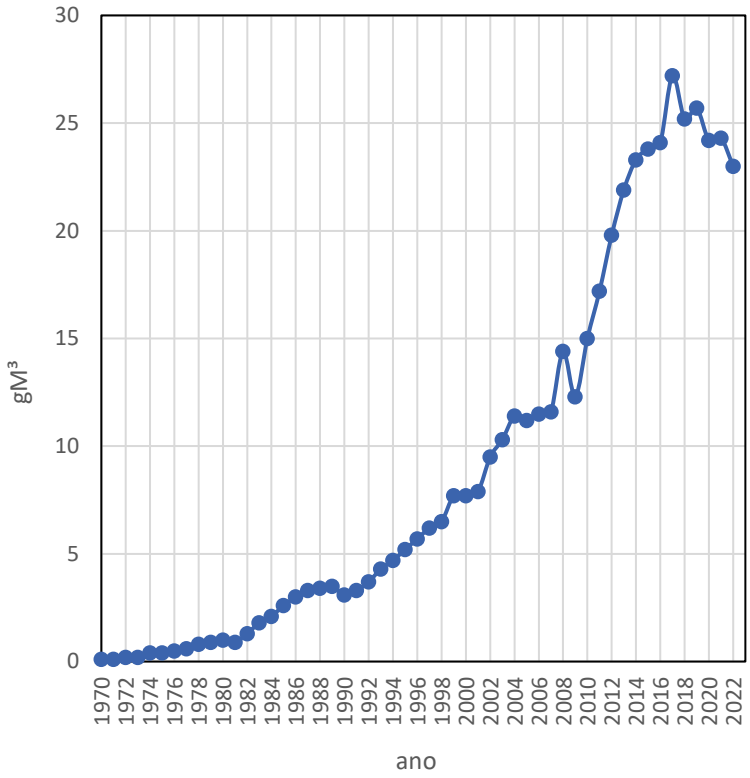
No Brasil, a produção de gás natural cresceu com uma taxa anual média de 1,5% no período de 2012-2022, como pode ser visto na Figura 2.1 (BP, 2023). Nestes dados, gases em queimadores do tipo *flare* e gases reciclados não foram considerados, e foram inseridos dados de transformação líquido-gás. Além disso, a produção brasileira foi cerca de 0,6% da produção mundial no ano de 2022. Com isso, o Brasil se encontrou na trigésima segunda posição de produtores mundiais de gás natural nesse ano. A produção mundial no ano de 2022 teve uma queda de 0,2%, entretanto no período de 2012 a 2022 houve um crescimento com uma taxa anual de 2% (Figura 2.2). O consumo de gás natural no país também apresentou um aumento de 1,7% no período de 2012 a 2022.

Com isso, em 2019, antes da pandemia de COVID-19, o gás natural, pela primeira vez desde o início dos registros, chegou a 24,2% do consumo de energia no mundo, valor 0,67% maior em relação à fatia que ocupava em 2018. Isso aponta para um potencial de investimento nesta matriz energética. Neste cenário é importante perceber que o óleo, apesar de representar 33,1% do consumo mundial, perdeu 0,50% da sua posição em 2019, assim como o carvão, que caiu 1,90%. Como grande destaque, as fontes renováveis tiveram um aumento de 10,7% de participação entre as fontes de energia utilizadas no mundo, evidenciando um rápido crescimento (BP, 2020).

No Brasil, o consumo de gás natural caiu 21% entre 2021 e 2022, mas manteve um crescimento anual de 4,2% no período de 2010 a 2021 (Figura 2.3). É também percebido que o consumo no país foi cerca de 39% maior no ano de 2022 em relação à sua produção no mesmo ano.

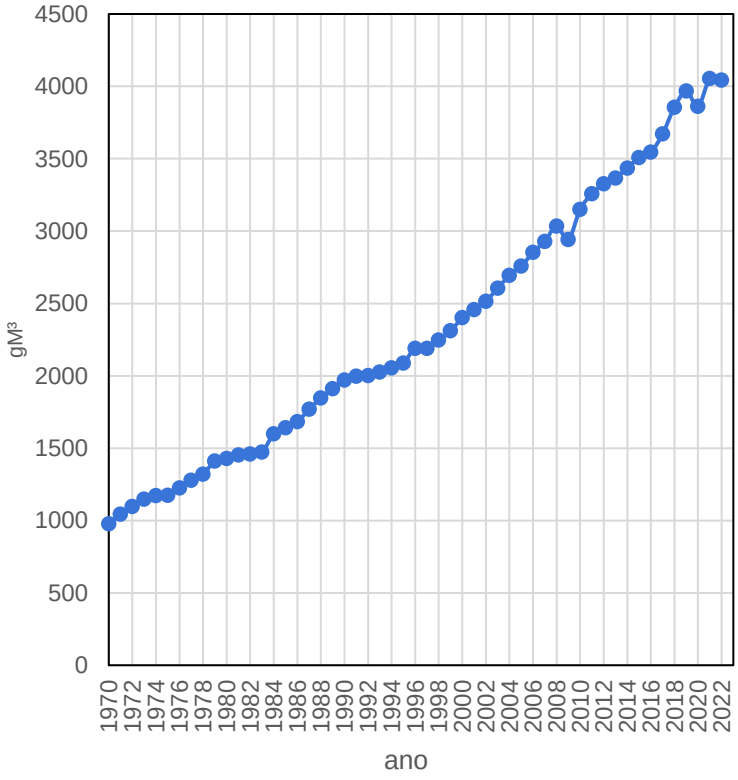
Como reflexo da inserção de novas fontes energéticas provenientes de biomassa, como o biodiesel, e do aumento do uso de gás natural, no período de 2015 a 2022 houve uma queda de 10% das emissões de dióxido de carbono no Brasil (BP, 2023). Apesar de um retrospecto positivo no aumento do uso de gás natural, a produção de petróleo no Brasil ainda é alta, em cerca de 3,11 milhões de barris diários no ano de 2022. Isto representou um aumento de 3,9% em relação a 2021 e 3,8% anual no período de 2012 a 2022. Além disso, o consumo no ano de 2022 foi de 2,51 milhões de barris diários, com 4,9% de crescimento em relação a 2021.

Figura 2.1 – Produção Brasileira de Gás Natural.



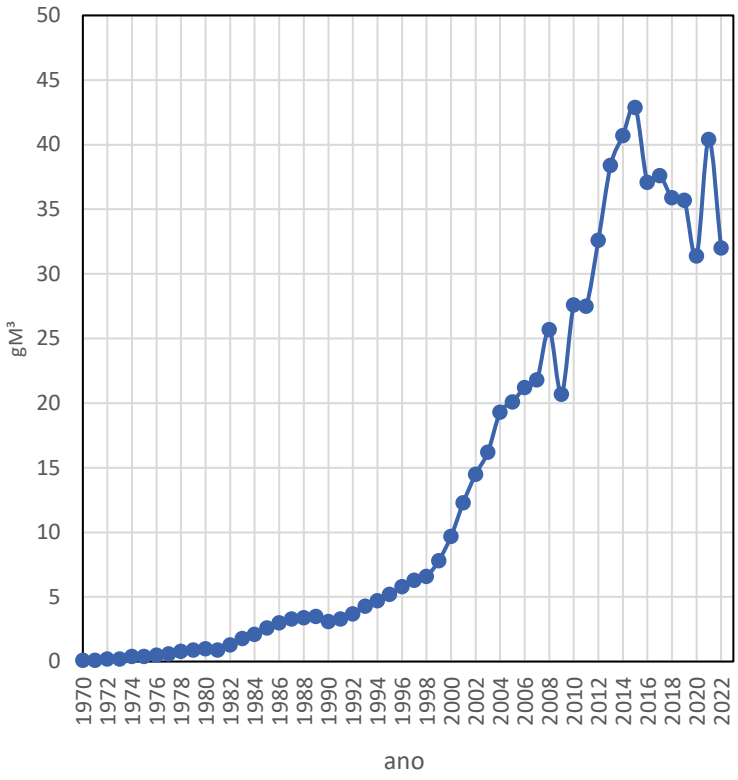
Fonte: Elaboração própria com dados da BP (2023).

Figura 2.2 – Histórico da Produção Mundial de Gás Natural.



Fonte: Elaboração própria com dados da BP (2023).

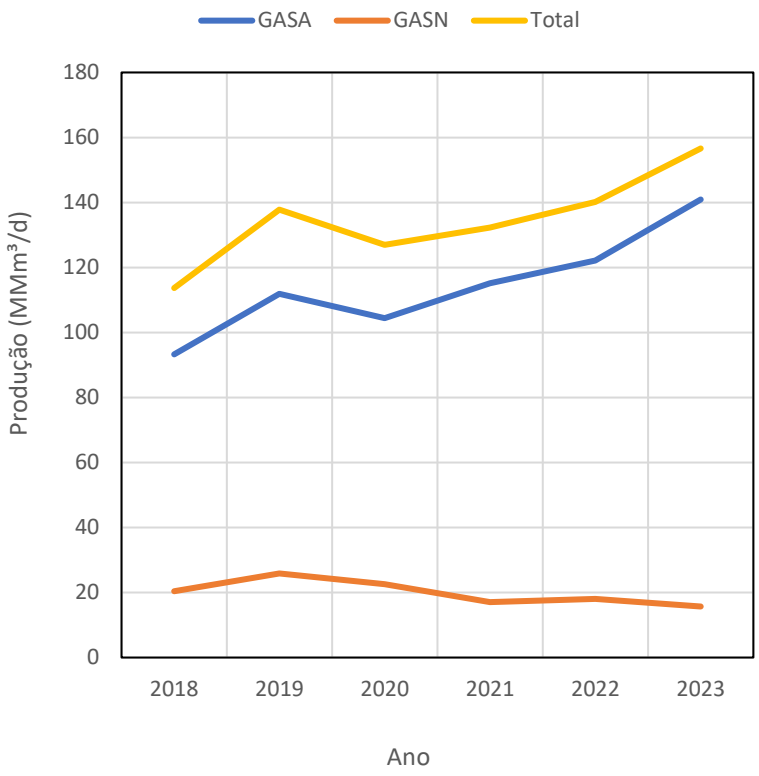
Figura 2.3 – Consumo de Gás Natural no Brasil.



Fonte: Elaboração própria com dados da BP (2023).

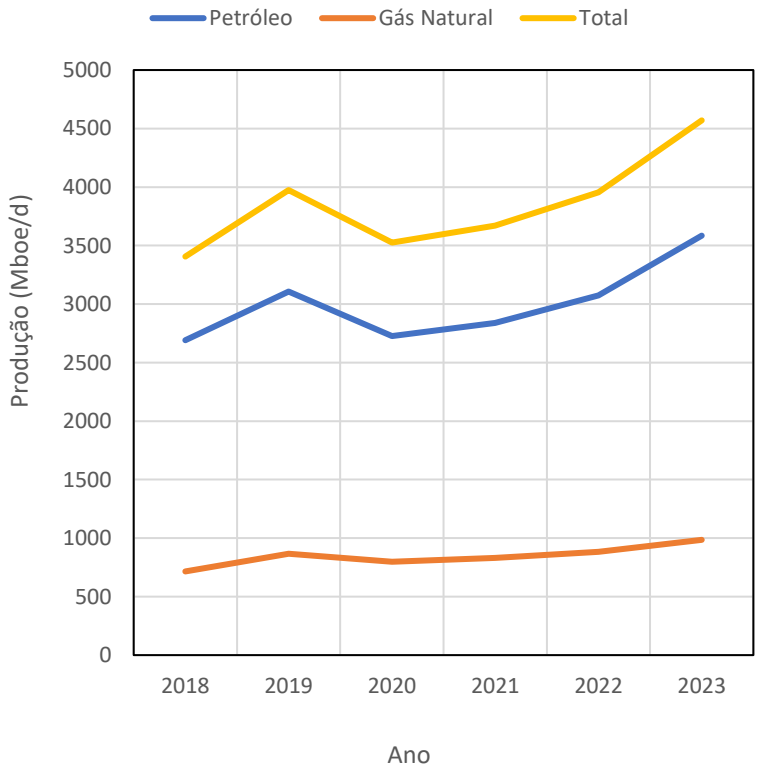
O crescimento da produção de óleo, por um lado, tem contribuído para o aumento da produção de gás natural. De acordo com a Figura 2.4, a partir de dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (ANP, 2018; 2019; 2020; 2021; 2022; 2023), a produção de gás associado ao petróleo cresceu 51,0% no período de 2018 a 2023, representando 90% da produção total de gás natural no ano de 2023. De certa forma, na matriz energética brasileira, ainda há dificuldades para desbancar a supremacia do petróleo. Na Figura 2.5, é visível a disparidade da produção de gás natural e petróleo em milhões de barris de óleo equivalente, na qual a produção de gás natural foi de 21,7% da produção total brasileira. Logo, apesar de um relativo aumento da inserção de gás natural no cenário nacional, ainda será necessária uma longa caminhada para suplantar a produção de óleo.

Figura 2.4 – Produção de Gases Associados e Não Associados no Brasil.



Fonte: Elaboração própria com dados de ANP (2018, 2019, 2020, 2021, 2022 e 2023).

Figura 2.5 – Produção de Óleo e Gás Natural no Brasil.



Fonte: Elaboração própria com dados de ANP (2018, 2019, 2020, 2021, 2022 e 2023).

2.3 RESERVATÓRIOS DE GASES CONDENSADOS

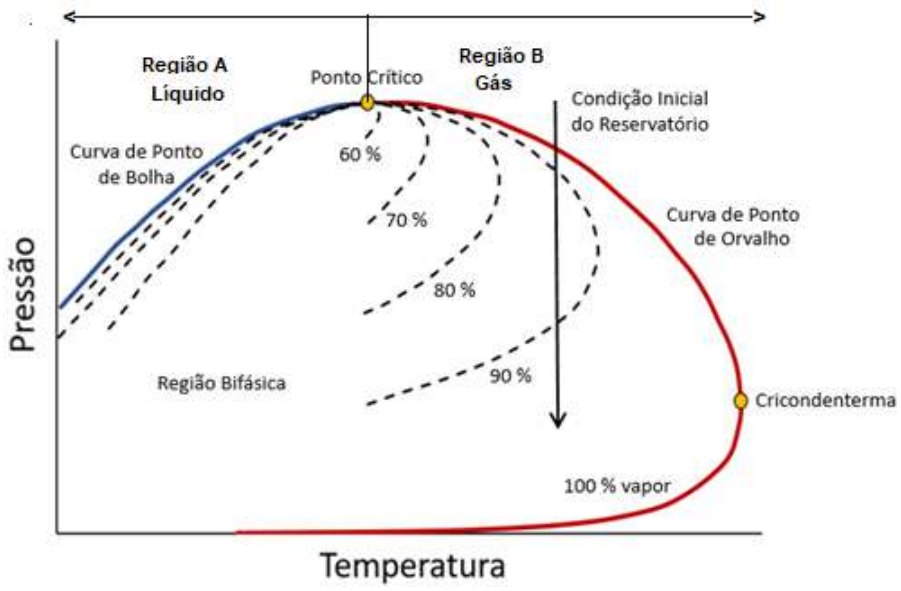
Os reservatórios de gases condensados são constituídos de fluidos de uma única fase, consistindo predominantemente de metano, seguido de hidrocarbonetos de cadeia curta e hidrocarbonetos pesados, também conhecidos como *heavy ends*. Entretanto, os reservatórios de gases condensados apresentam desafios que outros tipos de reservatório de gases não apresentam. Durante a produção de um poço, pode ocorrer a condensação retrógrada com o abaixamento da pressão do poço abaixo da pressão de orvalho superior da mistura. A fase condensada formada é rica em hidrocarbonetos mais pesados, com isso há uma perda de produtos valiosos em termos de processamento, pois a fase líquida usualmente fica retida no poço e, portanto, não é extraída. Além disso, a fase líquida formada contribui para a obstrução do poço pelo chamado fenômeno de "saturação da boca do poço". Com isso, o gás produzido, além de ser menos valioso, fica mais escasso, pois um menor fluxo de gás é gerado durante a produção. Na literatura é visto que o estrangulamento causado por saturação pode reduzir a produtividade de um poço em 50% ou mais (BARNUM *et al.*, 1995; SMITS, 2001; FAN *et al.*, 2005; MOKHTARI *et al.*, 2013). Esse fenômeno também pode ser chamado de *condensate blockage*, e depende de uma combinação de diversos fatores, como as propriedades das fases, características da formação do escoamento e a pressão na formação e na boca do poço. Visto isso, é necessário conhecer esses fatores no início da produção de um poço para avaliar sua viabilidade e evitar problemas de produção (FAN *et al.*, 2005).

Como dito anteriormente, o fenômeno de condensação retrógrada em poços de extração está relacionado à queda de pressão. Com uma queda contínua da pressão, atinge-se um volume máximo de líquido gerado para uma determinada composição e temperatura. Ao diminuir a pressão a partir desse ponto, o volume de líquido diminui até atingir uma nova pressão de orvalho (inferior), resultando no desaparecimento da fase líquida, como pode ser visto no diagrama PVT na Figura 2.6 (FAN *et al.*, 2005; SIMÕES *et al.*, 2019).

Na Figura 2.6 pode ser observado que a região à esquerda do ponto crítico, região A, ou seja, a uma temperatura menor que a temperatura do ponto crítico, é delimitada superiormente pela curva de pontos de bolha (representada pela cor azul). A região acima da pressão de bolha constitui-se de uma única fase líquida. O abaixamento da pressão, mantendo-se a temperatura constante, partindo-se de um ponto de operação acima da curva do ponto de bolha, leva à formação de uma fase vapor quando a pressão de operação for menor que a pressão de bolha, caracterizando o início de uma vaporização. Com uma contínua diminuição da pressão ao longo

do envelope de fases até uma pressão menor que a pressão de orvalho (representada pela cor vermelha), o sistema torna-se uma única fase gasosa.

Figura 2.6 – Diagrama PVT da Condensação Retrógrada.



Fonte: Adaptado de Simões *et al.* (2019).

Caso o reservatório seja de gases condensados, é mais provável que este esteja na região B, a uma temperatura maior que a temperatura do ponto crítico e menor que a temperatura de cricondenterma (temperatura máxima no qual há ocorrência do equilíbrio líquido-vapor). Na região B, onde a pressão é maior que a pressão da curva de ponto de orvalho superior, o fluido é constituído de uma única fase gasosa. A diminuição da pressão abaixo da pressão de orvalho leva à ocorrência do equilíbrio líquido-vapor, com a formação da fase líquida. Com o contínuo abaixamento da pressão, como anteriormente explicado, chega-se a um ponto de quantidade máxima de líquido formado. Diminuindo ainda mais a pressão a partir deste ponto, a quantidade de líquido começa a diminuir até que a pressão diminua a ponto de se igualar à pressão de orvalho inferior. A partir deste ponto, uma única fase vapor existe.

Além disso, as propriedades físicas das fases em equilíbrio se alteram. Quando a pressão diminui a partir do ponto de orvalho superior, foi observado que tanto a composição do líquido quanto a composição do gás foram alteradas próximo à boca do poço, onde o líquido ficou mais pesado e o gás ficou mais leve ao longo da fase produtiva. A viscosidade do líquido também aumentou e a viscosidade do gás diminuiu com a produção, visto que o gás é mais rico em hidrocarbonetos leves menos viscosos e o líquido rico em componentes pesados mais viscosos.

Foi relatado que isso melhorou a mobilidade do gás em relação ao óleo (EL-BANBI; MCCAIN; SEMMELBECK, 2000).

A diminuição da pressão além do ponto de máxima formação de líquido, gera a reflexão de que um poço poderia voltar a ser produtivo, podendo, assim, liberar o bloqueio do gás formado pela condensação de líquido na boca do poço. Essa situação foi relatada por El-Banbi e McCain (2000), segundo os quais, após a saturação de um poço devido ao fenômeno de *liquid dropout* a 68%, houve reversão dessa situação com aumento da permeabilidade e produção de gás com a contínua queda de pressão, tendo a saturação na boca do poço voltado ao patamar de 55%.

Isso ocorre porque as fases de líquido, condensado e água tendem a adentrar ainda mais os poros com a queda de pressão até o ponto de máxima formação de líquido. Devido à alta força de capilaridade, adesão e sorção de gotículas de líquido à superfície, tem-se a condição de molhabilidade do meio poroso. Com a diminuição da pressão abaixo da pressão de máxima quantidade de líquido depositada, a molhabilidade é alterada e a tensão interfacial entre a superfície sólida e a fase líquida reduz significativamente. Dessa maneira, as gotículas passam a não mais inibir os poros das rochas (VENTURELLA, 2020).

Isso reforça a necessidade de se dispor de ferramentas capazes de construir as curvas de equilíbrio líquido-vapor no contexto da produção de poços, pois o conhecimento dos pontos PVT da curva pode auxiliar na busca da melhor estratégia para otimizar a produção.

Em função da composição do gás condensado, a produção de líquidos pode ser diferente. Para gases condensados pobres em hidrocarbonetos líquidos, a produção de líquidos pode ser inferior a 561 ppm (m^3/m^3). Já para gases condensados ricos em hidrocarbonetos líquidos, a quantidade de líquido que pode ser gerada é usualmente maior que 841 ppm (m^3/m^3). É importante salientar que esta classificação em função da quantidade de hidrocarbonetos líquidos é qualitativa e não apresenta limites quantitativos bem definidos (FAN *et al.*, 2005).

Embora o efeito de bloqueio por condensado sempre ocorra em reservatórios de gases condensados, nem todos serão limitados pelo abaixamento de pressão na região próxima à cabeça do poço. É importante entender quão relevante é proporção da queda de pressão que é experimentada dentro do reservatório para a queda de pressão total das áreas distantes do reservatório até um ponto de controle na superfície. No caso de a queda de pressão no reservatório ser significativa, uma queda de pressão adicional devido ao efeito de *condensate blockage* pode impactar a produtividade do poço. Essa situação é típica de formação de baixo kh. Entretanto, para sistemas típicos de alto kh, se apenas parte da queda de pressão ocorre no reservatório, o efeito de bloqueio de líquido por uma queda de pressão terá um impacto menor

na produção do que no caso anterior. De um modo geral, assume-se que o efeito de bloqueio pelo líquido deve dobrar a queda de pressão do reservatório para uma mesma vazão (FAN *et al.*, 2005).

É imprescindível saber prever com facilidade o efeito de bloqueio do condensado que se forma na região em volta do poço de extração. Dessa maneira, torna-se necessária a utilização de modelos para predizer a performance de reservatórios de gases condensados. Os modelos utilizados incorporam propriedades de fluidos e rochas para predizer a influência da dinâmica do bloqueio do condensado para a produção de gás e/ou condensado. Tipicamente, a discretização do reservatório é feita com apenas um tipo de malha (FFM, *full field model*) (CANNON, 2021), mas usualmente esse modelo leva a uma superestimação da capacidade de um poço. Para evitar a superestimação, a discretização da região próxima à boca do poço pode ser realizada com uma malha mais fina, capaz de descrever o comportamento do gás condensado com maior exatidão. Tendo em vista isso, a abordagem usualmente adotada é a utilização de um modelo FFM com refinamento de malha local perto do poço, chamado de LGR, *local grid refinement*. Simuladores modernos, como o simulador de reservatório ECLIPSE 300, apresentam a possibilidade da utilização de um modelo LGR. Malhas mais refinadas são utilizadas na região próxima ao poço e malhas mais grosseiras são utilizadas nas regiões mais distantes do poço (FAN *et al.*, 2005).

As dificuldades computacionais para predizer esse fenômeno são fatores que limitam uma rápida e eficaz resolução do problema exposto. Em cada elemento das malhas geradas deve-se executar um cálculo de equilíbrio termodinâmico, o que dificulta a incorporação de modelos termodinâmicos mais avançados – e, portanto, mais lentos –, nesses programas, uma vez que uma malha pode chegar a ter milhares ou até milhões de elementos. Logo, a busca por um modelo mais simples e que seja capaz de predizer de maneira satisfatória as condições PVT necessárias para mitigar os efeitos da condensação retrógrada é fundamental. E isso é plenamente possível com equações de estado cúbicas, como a equação de PR, amplamente disseminada na indústria de petróleo e gás (YOUNG, 2018).

2.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os cálculos do equilíbrio de fases podem ser aplicados a diferentes faixas de pressões. A altas pressões para misturas consistentes de fluidos normais é conveniente o uso de equações de estado. Para cálculos de misturas de hidrocarbonetos, equações como Peng-Robinson (1976), Soave-Redlich-Kwong (1972) e suas modificações têm se mostrado suficientemente precisas (MOLLERUP, 1981). Apesar disso, a complexidade para se prever o comportamento

retrógrado de gases condensados sob condições de reservatório levou vários autores a tentarem predizer esse fenômeno através de modelos complexos baseados na mecânica estatística e na mecânica quântica (KHOSHNAMVAND *et al.*, 2017; NOVAK *et al.*, 2018; PETROPOLOU; VOUTSAS, 2022; VIDAL; KOUKOUVINIS; GAVAISES, 2020). Contudo, como mostrado no capítulo anterior, há uma necessidade de realização de cálculos de equilíbrio de fases em cada elemento da malha na modelagem de um reservatório. Tendo em vista isso, torna-se um desafio a implementação de modelos complexos para aplicação em grandes escalas.

Este capítulo tem por objetivo mostrar as principais equações e estratégias de modelagem existentes para descrever termodinamicamente o fenômeno da condensação retrógrada.

2.4.1 Equações de Estado Cúbicas

As primeiras tentativas de representar o comportamento PVT de espécies químicas foram feitas por Boyle (1660), que realizou experimentos físico-mecânicos com a pressão do ar e com o vácuo, em que se pôde constatar diversas características físicas do ar, assim como foi possível generalizar a lei que ficou conhecida como a Lei de Boyle. Esta lei foi a primeira constatação na literatura da relação inversamente proporcional entre a pressão e o volume do ar. Apesar disso, esta lei não fora o suficiente para representar adequadamente os comportamentos de outras moléculas, pois não levava em consideração aspectos composicionais da substância avaliada.

Apenas no século XIX que van der Waals (1873) propôs a primeira equação de estado cúbica que fosse capaz de representar de uma forma simples e generalizada o comportamento PVT de espécies puras. Esta representação em formato cúbico no volume, até a época, foi a melhor representação do comportamento PVT de componentes puros, descrita pela Equação 2.1 (VAN DER WAALS, 1873):

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \qquad (2.1)$$

Nesta equação, P é a pressão externa, V é o volume molar, R é a constante universal dos gases, e a e b são parâmetros de atração e repulsão molecular relacionados com as propriedades críticas (temperatura e pressão) de cada substância (parâmetro de coesão “a” e co-volume “b”). O modelo de van der Waals foi considerado superior em relação aos modelos anteriores por considerar o volume finito ocupado pelas moléculas no parâmetro de repulsão. Essa representação tornou-se viável ao utilizar a condição de continuidade da isoterma no ponto crítico, o que permitiu que os parâmetros a e b fossem representados em termos da pressão e

temperatura crítica. Por conta disso, o fator de compressibilidade no ponto crítico (Z_c) pela equação de Van der Waals, independente da substância avaliada, tem valor igual a 0,375. Van der Waals foi o primeiro a predizer a existência de um ponto crítico (VALDERRAMA, 2003).

O modelo de Van der Waals deu início à classe de equações de estado cúbicas no volume. Ao longo dos anos, diversos autores propuseram diferentes equações de estado cúbicas a fim de obter resultados mais acurados das propriedades termodinâmicas (REDLICH e KWONG, 1949; PENG & ROBINSON, 1976; NASRIFAR e BOLLAND, 2006). Em 2003, foi estimado que havia pelo menos 400 modelos de equações cúbicas desenvolvidos na literatura (VALDERRAMA, 2003).

A preferência por modelos cúbicos frente a outros tipos de modelo ocorreu porque: os cálculos são relativamente simples para obtenção de propriedades de espécies puras, não necessitando de métodos matemáticos complexos; representam corretamente a relação de tendência do volume molecular ao valor do parâmetro de repulsão quando a pressão do sistema tende a infinito; para grande parte das aplicações, as propriedades termodinâmicas e volumétricas para fase gasosa são acuradas; é simples a extensão do cálculo para misturas através da aplicação de regras de mistura, como modelos que incluem a energia livre de Gibbs ou parâmetros dependentes da concentração; descrevem adequadamente as propriedades termodinâmicas de substâncias relacionadas ao processamento de hidrocarbonetos (PRIVAT e JAUBERT, 2012; VALDERRAMA, 2003), de modo que foram promovidos sobretudo pela indústria de petróleo e gás.

As equações cúbicas podem ser generalizadas pela Equação 2.2. Nesse caso os parâmetros a, b, c_1 e d_1 podem ter valores constantes ou serem funções dependentes da temperatura, pressão e/ou algumas propriedades do fluido como fator acêntrico, fator de compressibilidade crítica e temperatura de ebulição. Esses parâmetros apresentam restrições teóricas e empíricas. Além disso, seus valores dependem da(s) substância(s) avaliada(s), podendo ser encontrados na literatura ou ser estimados. Isso reflete uma grande desvantagem da utilização de equações cúbicas: suas aplicações são restritas a intervalos pré-estabelecidos de temperatura e pressão. Dessa maneira, não é possível a obtenção de todas as propriedades termodinâmicas de forma generalizada em uma mesma condição experimental (VALDERRAMA, 2003).

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+d_1)+c_1(V-d_1)} \qquad (2.2)$$

Dentre tantas equações cúbicas, destaca-se a equação cúbica de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976). A equação cúbica proposta pode ser vista na Equação 2.3 ou na sua forma polinomial na Equação 2.4, em que Z é o fator de compressibilidade. Este modelo permitiu a obtenção de valores mais acurados para a densidade de líquidos em relação à equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). A Equação 2.4 pode apresentar uma ou três raízes reais dependendo do número de fases presentes no sistema. Numa região bifásica líquida e vapor, são obtidas três raízes, sendo a maior delas o fator de compressibilidade da fase vapor, enquanto a menor é a compressibilidade da fase líquida.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \qquad (2.3)$$

$$\mathrm{Z}^3 - (1-\mathrm{B})\mathrm{Z}^2 + (\mathrm{A} - 3\mathrm{B}^2 - 2\mathrm{B})\mathrm{Z} - (\mathrm{AB} - \mathrm{B}^2 - \mathrm{B}^3) = 0 \qquad (2.4)$$

onde:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \qquad (2.5)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \qquad (2.6)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \qquad (2.7)$$

O termo semiempírico de atração, também conhecido como parâmetro de coesão, (a) traz uma modificação no termo atrativo da equação semiempírica de van der Waals, sendo gerado em função da temperatura, assimilando a proposta feita alguns anos antes por Soave para a equação de Redlich-Kwong, por meio da incorporação de uma função alfa (α), como mostrado na Equações 2.8 e 2.9 (PENG e ROBINSON, 1976; SOAVE, 1972),

$$a = \frac{0{,}45724}{P_c} R^2 T_c^2 \alpha(T) \qquad (2.8)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa\left(1 - T_r^{1/2}\right) \qquad (2.9)$$

onde κ é uma constante característica de cada substância, T_c e P_c são a temperatura e pressão críticas, respectivamente. R é a constante universal dos gases e Tr é a temperatura reduzida

calculada como a razão entre a temperatura e T_c. A constante κ foi correlacionada com o fator acêntrico de cada substância, resultando na Equação 2.10.

$$\kappa = 0{,}37464 + 1{,}5422\omega - 0{,}26992\omega^2 \qquad (2.10)$$

Peng-Robinson (1976) ao realizarem cálculos de pressão de vapor com as equações de PR proposta e SRK, constaram-se uma melhor predição, com menores desvios absolutos médios, variância e mínimos quadrados, com a equação PR para nove parafinas (C_1, C_2, C_3, i-C_4, n-C_4, n-C_5, n-C_6, n-C_7, n-C_8) e para N_2, CO_2 e H_2S. Em relação às densidades, PR obteve melhores resultados na região próxima ao ponto crítico e para moléculas de maior tamanho. PR prevê densidades de líquidos saturados que são maiores em baixas temperaturas e menores em altas temperaturas do que os valores experimentais. Contudo, os valores de volumes de líquido obtidos por PR são mais próximos dos valores experimentais do que com a equação SRK (PENG e ROBINSON, 1976).

Dois anos depois, Robinson e Peng (1978) propuseram uma mudança no parâmetro κ de acordo com o fator acêntrico do componente, como pode ser visto na Equação 2.11. Essa mudança propõe uma correlação mais acurada para descrever heptanos e frações mais pesadas, com a adição de um termo cúbico para substâncias cujo fator acêntrico supera o valor de 0,491. Essa nova proposta incorporada à função alfa da Equação 2.9, deu origem a PR78.

$$\begin{cases} Se\ w\ \leq 0{,}491: \kappa = 0{,}37464 + 1{,}54226w - 0{,}26992\,w^2 \\ Se\ w\ > 0{,}491: \kappa = 0{,}379642 + 1{,}487503w - 0{,}164423w^2 + 0{,}016666w^3 \end{cases} \qquad (2.11)$$

Após as equações PR e SRK, as equações que surgiram seguiram as linhas de: modificar a função α, buscando predizer mais acuradamente a pressão de vapor e o equilíbrio líquido-vapor; modificações do cálculo de volume molar, sobretudo através do conceito de translação volumétrica; e a utilização de um terceiro parâmetro de dependência da(s) substância(s) (VALDERRAMA, 2003; YOUNG, 2018).

Para modelar misturas com equações cúbicas, é necessário considerar as contribuições de cada componente na mistura.

$$A_{mix} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \qquad (2.12)$$

$$B_{mix} = \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n} x_i x_j b_{ij} \qquad (2.13)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right) \qquad (2.14)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_i + b_j\right)\left(1 - \beta_{ij}\right) \qquad (2.15)$$

Para o coeficiente de fugacidade de um componente em mistura, Peng e Robinson (1976) desenvolveram a relação termodinâmica apresentada na Equação 2.16.

$$ln\varphi_j = \frac{b_j}{B_{mix}}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{2\sum_i^N x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_j}{B_{mix}}\right)\ln\left(\frac{Z+2{,}414B}{Z-0{,}414B}\right) \qquad (2.16)$$

onde:

- φ_j é o coeficiente de fugacidade do componente j na mistura;
- j e i são variáveis auxiliares referente a um componente da mistura.
- y_i é composição do componente i na fase gasosa;
- Z é o fator de compressibilidade da mistura;
- Regras de mistura:
    - $B_{mix} = \sum_j^n x_j b_j$ (2.17)
    - a_{ij} é definido seguindo a Equação 2.14.

onde k_{ij} é coeficiente de interação binária obtido experimentalmente para os componentes i e j. Esses coeficientes de interação binária foram obtidos através de dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE). Além disso, a Equação 2.17 é uma consequência da substituição da Equação 2.15 na Equação 2.13 considerando β_{ij} igual a zero.

Peng e Robinson (1976) ao aplicaram a equação de estado desenvolvida por eles em equilíbrio líquido-vapor, os autores obtiveram resultados mais próximos dos valores experimentais em relação ao obtido pela equação SRK. Tal resultado deveu-se sobretudo à

mudança da forma de obtenção do parâmetro de interação binária, evidenciando seu protagonismo no cálculo de misturas.

2.4.2 Modificações da função α de PR

Normalmente, equações de estado têm dificuldade de lidar com fluidos polares e há uma necessidade de precisão nos cálculos das propriedades de substâncias puras, para garantir bons resultados em sistemas complexos. Sendo assim, várias propostas de modificações na dependência com a temperatura da função $\alpha(T)$ no termo atrativo vem sendo feitas (PRIVAT e JAUBERT, 2012; YOUNG, 2018).

Coquelet *et al.* (2004) definiram quatro requisitos para que uma função alfa seja considerada termodinamicamente correta:

- para qualquer temperatura, deve resultar em um valor positivo e real;
- à medida que a temperatura tende a infinito, tem que ser uma função decrescente que se aproxima de um valor positivo;
- na temperatura crítica, tem que ser igual a um;
- deve ser uma função contínua, assim como suas derivadas primeira e segunda.

Dentre as funções avaliadas no trabalho de Young (2018), a função alfa de Almeida-Aznar-Telles (1991) (AAT), que junto com as funções alfa de Androulakis *et al*. (1989) e Schwartzentruber *et al*. (1990) demonstraram, em uma análise geral, apresentar os melhores resultados, sendo estes superiores inclusive às performances apresentadas por modelos mais tradicionais (YOUNG, 2018).

Young (2018) demonstrou que, para o metano, nos valores de função alfa calculados entre 0,5 e 5, para temperaturas reduzidas, os três modelos alternativos mencionados possuem um comportamento bem similar. Entretanto, considerando os requisitos definidos por Coquelet *et al.* (2004), a função alfa AAT os cumpre melhor em todo o intervalo analisado, por se tratar de uma função exponencial; a função de Androulakis *et al*. (1989) se encontra negativa na região supercrítica, enquanto a de Schwartzentruber *et al.* (1990) se torna crescente em temperaturas mais elevadas. A Equação 2.18 apresenta a função alfa de AAT, no qual os parâmetros p, q e Γ foram estimados para 56 componentes na tese de Young (2018).

$$\alpha = \exp\left[p(1 - T_r)|1 - T_r|^{\Gamma-1} + q(T^{-1} - 1)\right] \qquad (2.18)$$

2.4.3 Modelagem Termodinâmica Aplicada a Fluidos de Reservatórios Condensados

A modelagem das propriedades do equilíbrio líquido-vapor de fluidos de reservatório tem sido bastante explorada na literatura. Apesar das limitações das equações de estado cúbicas em lidar com a fase líquida, resultados satisfatórios foram obtidos na correlação de propriedades volumétricas de equilíbrio líquido-vapor de fluidos de reservatório complexos (SIMÕES *et al.*, 2019; VALDERRAMA, 2003; FEYZI *et al.*, 1998). Feyzi *et al.* (1998) chegaram à conclusão de que, ao considerar o parâmetro "b" em uma equação de estado cúbica com dependência do fator acêntrico e/ou temperatura, as densidades da fase líquida, especialmente para compostos pesados, e a região perto do ponto crítico podem ser estimadas com mais precisão. A equação proposta também pôde ser usada para estimativa precisa de fatores de compressibilidade críticos de compostos diferentes. O método foi desenvolvido com a equação de estado de PR e requer temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico como parâmetros de entrada. Além disso, a equação proposta estima propriedades de líquidos, pressão de vapor e fatores de compressibilidade crítica com maior precisão para compostos puros e misturas, assim como de compostos leves e pesados encontrados em fluidos de reservatórios. Esta proposta de modificação também forneceu melhoria na estimativa de densidades perto da região crítica e densidades críticas, que puderam ser estimadas com um desvio médio absoluto de 2,0%.

Ao utilizar equações de estado para obter dados de equilíbrio líquido-vapor de reservatórios, usualmente duas abordagens são utilizadas: uma delas refere-se ao uso de pseudo-componentes, que são o agrupamento da mistura do fluido em um número limitado de frações (VALDERRAMA, 2003). Um método eficiente de caracterização deve ser capaz de converter frações desconhecidas em alguns pseudo-componentes bem definidos (HOSSEINIFAR e SHAHVERDI, 2023). Tal abordagem faz-se necessária porque em um reservatório de fluidos de petróleo pode existir um grande número de espécies mal definidas, desconhecidas. A total detecção dos compostos do petróleo é descrita como bastante inviável pela literatura (HOSSEINIFAR e SHAHVERDI, 2023; RIAZI, 2005).

Os pseudo-componentes podem ser frações de número de carbono único (SCN, por exemplo C_6), grupos de hidrocarbonetos homólogos, como parafinas e naftênicos, ou uma combinação de ambos (HOSSEINIFAR e SHAHVERDI, 2023). Para esta abordagem com pseudo-componentes, é preciso calcular as propriedades utilizando correlações bem conhecidas, dentre as quais destacam-se as de Pedersen, Thomassen, e Fredenslund (1984).

Além desta abordagem para correlacionar propriedades de equilíbrio líquido-vapor de fluidos de reservatório com equações de estado, existe um método conhecido como

“termodinâmica contínua”. Este tem por objetivo representar as propriedades de uma mistura real de reservatório através de uma distribuição contínua, usando alguma propriedade característica, como o peso molecular ou a temperatura normal de ebulição (VALDERRAMA, 2003). Esta abordagem não foi estudada neste trabalho.

2.4.4 Envelope de Fases Líquido-Vapor de Reservatórios de Gases Condensados

Usualmente, os diagramas de equilíbrio líquido-vapor de reservatórios são gerados através de *softwares* de simulação usando equações cúbicas como PR e Soave-Redlich-Kwong, justamente por conta de sua simplicidade e desempenho satisfatório em boa parte dos casos. Zhou (2005) buscou, como um de seus objetivos, estimar a acurácia de pacotes comerciais, como Prosim, PVTsim e PhasePro, diante dos resultados experimentais obtidos em sua tese. Ele desenvolveu um aparelho para medição das fases em equilíbrio e as propriedades PVT de misturas de gás natural baseado em um método isocórico. Esse método foi capaz de detectar os limites do equilíbrio líquido-vapor. Os dados experimentais de quatro amostras de gases mostram que equações de estado cúbicas, como PR e SRK, têm erros de 1-20% na previsão de pontos de orvalho da mistura de hidrocarbonetos. Para a mistura de 91% em metano, os erros obtidos foram de aproximadamente 1 a 6% para SRK e 1 a 8% para PR. Para a concentração de 94% em metano, SRK apresentou 1-9% de erro, enquanto PR apresentou 2-16% de erro. Entretanto, para uma mistura de 88% em metano, PR foi superior a SRK, com 1-8% contra 1-12% de erro, respectivamente. Resultado similar da superioridade de PR para concentrações de metano mais baixas foi obtido quando a concentração de metano foi de 78%, no qual PR obteve 1-4,4% de desvio, enquanto SRK resultou em desvios de 4-18%.

A aplicação das equações de estado cúbicas, todavia, enfrenta desafios significativos de precisão, particularmente na estimativa de densidades de líquidos e em regiões próximas à crítica, bem como na previsão de comportamento para componentes pesados, como C_{10} e hidrocarbonetos mais densos (FEYZI *et al.*, 1998). Como resultado dessas limitações, vários autores buscaram alternativas, incluindo o estudo de Nasrifar e Rahmanian (2018). Nesse estudo foi avaliada a eficácia da equação de estado preditiva de Peng-Robinson (PPR) e das equações de Soave-Redlich-Kwong (PR2SRK) e Nasrifar e Bolland (NB) com um modelo de contribuição de grupo nos parâmetros de interação binária dependentes da temperatura. As equações foram testadas em amostras de gases naturais sintéticos e reais, exigindo a estimação de parâmetros de interação binária que necessitaram de dados de fator acêntrico e temperaturas e pressões críticas dos componentes. Os resultados indicaram que PPR foi mais concordante com os dados experimentais de gases sintéticos, enquanto para misturas reais de gases

condensados PPR apresentou um desempenho variável, sendo preferível para gases “doces”, ou seja, gases com baixa quantidade de H_2S. Em geral, a ausência de estimação de coeficientes de interação binária levou a resultados menos precisos, no entanto, sugerindo que as equações de estado cúbicas ainda são vantajosas, especialmente em misturas complexas de gás natural. Isso corrobora a viabilidade da abordagem de PR com modificações para descrever efetivamente o equilíbrio líquido-vapor em sistemas de hidrocarbonetos.

No estudo de gases condensados e equações não cúbicas, destaca-se o trabalho de Novak *et al.* (2018), que revela a viabilidade relativa da equação de PR. Neste contexto, o modelo UMR-PRU (Voutsas *et al.*, 2006) emerge como uma abordagem interessante, combinando a equação de estado modificada de PR com translação volumétrica e o modelo original UNIFAC, que emprega parâmetros de interação dependentes da temperatura (Loulì *et al.*, 2007). Essa metodologia foi aplicada para prever pontos de orvalho e o fenômeno de *liquid dropout* em gases sintéticos e reais, comparando seu desempenho com PR tradicional, SRK e PC-SAFT. Notavelmente, o modelo PC-SAFT revelou limitações, exigindo um esforço computacional substancial e mostrando insuficiência na previsão do *liquid dropout*. A adaptação do modelo UMR-PRU para caracterizar a fração pesada foi essencial para melhorar sua eficácia.

Para gases sintéticos, observou-se que PC-SAFT superestimou sistematicamente os pontos de orvalho em condensados de gases assimétricos, especialmente na presença de n-hexadecano, enquanto PR mostrou resultados aproximados em misturas com maior concentração de componentes leves. No entanto, o modelo UMR-PRU apresentou desempenho superior, com menor desvio geral nas previsões do ponto de saturação e maior precisão para misturas complexas com hidrocarbonetos pesados. Quanto à previsão do volume de fase líquida (VPL) no fenômeno de *liquid dropout*, PR, PC-SAFT e UMR-PRU tiveram desempenho satisfatório na parte de baixa pressão da curva VPL versus P(x) até o VPL máximo, sem vantagem notável de um modelo sobre o outro.

Ao avaliar as propriedades de gases condensados reais com 28 amostras, a estabilidade do modelo PC-SAFT foi questionável, resultando em sua exclusão das comparações. Além disso, UMR-PRU exigiu etapas adicionais na caracterização, como a atribuição de uma estrutura química específica a cada pseudo-componente. Os resultados mostraram um desvio absoluto médio da pressão de orvalho de 6,8% para o modelo UMR-PRU, 9,0% para SRK e 10,0% para PR. UMR-PRU também apresentou um coeficiente de determinação (R^2) mais alto, indicando sua superioridade em relação aos outros métodos, com um R^2 de 0,88 em comparação com 0,80 para PR. Esse estudo sublinha a importância da adaptação de modelos não cúbicos

como o UMR-PRU para a caracterização eficaz de frações pesadas e complexas em sistemas de gases condensados.

Desde o século passado é conhecida a dificuldade da previsão do equilíbrio de fases em sistemas de multicomponentes. Michelsen (1982), por exemplo, abordou o problema da estabilidade em cálculos de flash isotérmicos. O autor também chama atenção à análise de estabilidade de um sistema: dada condição de temperatura e pressão, é preciso avaliar se uma mistura está em um estado de equilíbrio estável ou se pode se separar em múltiplas fases. Sendo assim, torna-se crucial sua realização, visto que um estado de equilíbrio instável pode levar a erros significativos na previsão do comportamento de fases, especialmente em sistemas complexos como reservatórios de gás condensado. Para isso, foram apresentados métodos matemáticos que testam a estabilidade de uma mistura. Além disso, foram identificadas as dificuldades inerentes ao desenvolvimento de algoritmos eficientes para este propósito. A necessidade da resolução de um demasiado número de equações não lineares está entre os grandes desafios desse tipo de problema. Isso acontece pois podem coexistir múltiplas soluções, que podem ser ótimos locais ou globais, o que leva à necessidade de execução de cálculos computacionais intensivos. Michelsen (1982) também enfatiza que a precisão dos resultados do equilíbrio de fases depende tanto da robustez dos algoritmos utilizados quanto do modelo termodinâmico empregado, apontando que falhas na abordagem algorítmica podem levar a previsões incorretas dos pontos de orvalho e outras propriedades de fase críticas em sistemas com condensação retrógrada.

Usualmente, o equilíbrio de fases com fração de vapor (β) e com temperatura ou pressão especificada tem muitas características em comum. O ponto de orvalho é definido como β=1 e o ponto de bolha como β=0. A princípio, pontos de saturação são individualmente fáceis de serem calculados. Quando as pressões são baixas a moderadas, a definição desses pontos de saturação torna-se simples. Por exemplo, a temperatura de orvalho pode ser obtida pelos passos a seguir, de acordo com Pedersen, Christensen e Shaikh (2024):

1. Fornecer uma estimativa da temperatura do ponto de orvalho.

2. Estimar os fatores de equilíbrio utilizando a equação de Wilson (1969).

3. Estimar a composição da fase líquida a partir de $x_i^{j+1} = \frac{z_i^j}{k_i^j}$, onde i=1,2,...N, em que j é um contador de iteração.

4. Calcular os coeficientes de fugacidade da fase vapor e líquida usando os valores de temperatura e composição da fase líquida anteriormente calculados, em que a composição do vapor é igual à composição da alimentação.

5. Calcular os novos coeficientes k como $\ln k_i = \ln \varphi_i^L - \ln \varphi_i^V$

6. Calcular $f_r = \sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{k_i} - 1$

7. Calcular $\frac{df_r}{dT} = \sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{k_i} \left(\frac{\partial \varphi_i^L}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_i^V}{\partial T} \right)$

8. Calcular a (j + 1)-ésima estimativa da temperatura do ponto de orvalho como

$$T^{j+1} = T^j - \frac{{f_r}^j}{\frac{d{f_r}^j}{dT}}$$

Contudo, a altas pressões não é sabido antecipadamente que exista um ponto de saturação para as condições prescritas. Isso acontece em especial quando o sistema se encontra a uma temperatura ou pressão maior que a máxima (no contexto de gases condensados, temperaturas maiores que a cricodenterma ou pressões maiores que a cricondenbar). Também não é recomendado aplicar tal metodologia para obtenção da curva completa do equilíbrio líquido-vapor, pois além de ser custoso computacionalmente, problemas de convergência podem ocorrer a altas pressões e nas proximidades do ponto crítico. (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007; PEDERSEN, CHRISTENSEN E SHAIKH, 2024).

Michelsen e Mollerup (2007) exemplificam a metodologia usual para avaliar o ponto de bolha a altas pressões. Nesta situação, o comportamento da fase vapor não deve negligenciar a dependência da composição e deve ser descrita por meio de métodos de substituição sucessiva. Nestes, as estimativas iniciais de temperatura ou pressão e a composição da fase vapor são geradas pela constante de equilíbrio (k) de Wilson (1969) com consecutivas aproximações usando método de Newton, assumindo k independente da composição na derivada da função resíduo. Para estimação da pressão de orvalho, a idealidade ocorre apenas a pressões baixas, entretanto, ainda é possível aplicar o método de substituição sucessiva de modo satisfatório para a obtenção desse ponto de saturação (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007). Apenas é necessário definir k em função da composição da fase líquida e utilizar a composição do sistema como a composição do vapor.

Um dos grandes problemas da abordagem acima é quando o ponto de cálculo está próximo do ponto crítico, no qual a convergência se torna muito lenta. Além disso, a altas temperaturas a qualidade da estimativa inicial fornecida pela equação de Wilson (1969) se torna ruim e a convergência para a solução trivial acontece a temperaturas e pressões abaixo das críticas. Michelsen e Mollerup (2007) constatam que um erro de "primeira ordem" na composição da fase incipiente leva a um erro de "segunda ordem" na temperatura de saturação, que é observado no método parcial de Newton para determinação da temperatura de saturação. As composições são atualizadas por substituições sucessivas e convergem "lentamente", enquanto as temperaturas são relativamente insensíveis ao erro de composição.

Michelsen e Mollerup (2007) afirmam que a abordagem sugerida como alternativa ao cálculo isolado de pontos de saturação específicos, deve ser a construção sequencial de todo o limite de fase, conhecido como método da continuação. Os pontos individuais nesta curva são gerados usando um método *full-Newton*, e as estimativas iniciais para cálculos subsequentes são obtidas a partir de informações geradas nas etapas anteriores (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007).

Portanto, os resultados da literatura dão um bom encaminhamento no sentido de que a melhora da equação de estado cúbica de PR com o uso de uma função alfa alternativa e regras de mistura baseadas em composição local pode trazer resultados interessantes para a modelagem do equilíbrio de fases de fluidos de reservatório, evitando deste modo a adoção de equações complexas, que demandam grande capacidade de processamento. Além disso, é importante a implementação de um algoritmo que seja capaz de aplicar de forma satisfatória os métodos numéricos complexos necessários, como também buscar os resultados globais e não locais com base nas funções objetivo estabelecidas. Ainda mais importante é considerar um cálculo sequencial dos pontos de saturação com uma metodologia mais assertiva para os pontos de chute inicial.

3 ESTRUTURAÇÃO DO ALGORITMO

O processo criado para a geração do envelope de fases se inicia com a escolha do sistema e da função alfa. Assim, é realizada a leitura dos dados, seguida da estimação de parâmetros da fração pesada, se necessária, e do cálculo dos parâmetros da equação cúbica, e, então, são feitas as estimativas iniciais de temperatura, pressão e constante de equilíbrio (k) para iniciar a seção relacionada ao envelope de fases e gerar, efetivamente, os gráficos.

A geração do envelope de fases foi dividida em três partes, que descrevemos posteriormente: a determinação da temperatura de chute inicial, o método de substituição sucessiva e o método da continuação, que é o *loop* principal.

3.1 DADOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho foram utilizados como dados experimentais informações relativas a dois fluidos sintéticos (Fluido 1 e Fluido 2) e três fluidos reais (Fluido 3, Fluido 4 e Fluido 5) da literatura, como pode ser visto na Tabela 3.1. Nela está contida as quantidades de pontos reportados, as faixas de temperatura e pressão, a designação de cada sistema e suas respectivas referências.

Tabela 3.1 - Dados Experimentais.

Fluído	Nº de pontos (Tx P)	Faixa de T(K)	Faixa de P (bar)	Designação do sistema	Referência
1	6	231,80 - 267,10 ± 0,01	31,40 - 88,43 ± 0,02	metano 91%	Zhou, 2005 - pág. 59
2	10	235,99 - 304,52 ± 0,01	12,99 - 106,58 ± 0,02	metano 94%	Zhou, 2005 - pág. 65
3	41	243,2 - 277,9 ± 0,1	2,2 - 61,6	sample 1	Avila *et al.*, 2006 - pág. 5181
4	40	236,9 - 274,7 ± 0,1	1,1 - 78,4	sample 2	Avila *et al.*, 2006 - pág. 5181
5	29	240,0 - 263,0 ± 0,1	2,1 - 56,0	sample 3	Avila *et al.*, 2006 - pág. 5181

Fonte: Elaboração própria

Os fluidos sintéticos foram preparados pelas empresas DCG Partnership Inc. e Accurate Gas Product Inc. a partir de dióxido de carbono com pureza de 99,995% fornecido pela empresa

Matheson Trigas e propano com pureza de 99,99% fornecido pela empresa Scott Specialty Gases (ZHOU, 2005). Os fluidos reais, por sua vez, foram coletados na entrada do gasoduto Magreb-Europa, na Espanha, cuja composição é conhecida por ser extremamente assimétrica, e foi determinada até a fração C_{12} através de cromatografia gasosa (AVILA *et al.*, 2006). A composição dos fluidos pode ser vista na Tabela 3.2. As frações escritas como C_6, C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11} e C_{12} na Tabela 3.2 representam a composição dos compostos moleculares com a quantidade de carbonos identificada no índice de cada uma dessas frações.

Para os cálculos dos parâmetros de atração e repulsão da equação de estado cúbica de PR, são necessários dados de propriedades físicas dos componentes. Além disso, visto as regras de mistura, são necessários dados de parâmetros de interação binária também. Portanto, fez-se necessária a obtenção das propriedades T_c, P_c, w, k_{ij} e z para cada componente de cada sistema. Enquanto a composição foi extraída dos artigos de origem para cada fluido, os valores dessas propriedades de cada componente do sistema foram retirados do *software* Aspen HYSYS® v12.

Para a comparação dos efeitos das duas funções alfa na geração dos envelopes de fase como proposto neste trabalho - a função alfa PR78 e AAT -, utilizando a equação de estado cúbica de Peng Robinson, tornou-se indispensável a busca pelos parâmetros de AAT. Young (2018) estimou esses parâmetros para substâncias puras permitindo sua aplicação em sistemas de multicomponentes neste trabalho. Apesar da vasta quantidade de compostos cujos parâmetros foram estimados no trabalho de Young (2018), acusou-se a presença de metilciclopentano no Fluido 2, que não se encontra no trabalho do autor. A fim de possibilitar sua utilização, foi necessário considerá-lo como parte da fração C_6. Apesar dessa aproximação, não é esperado que isso impacte negativamente nos resultados, já que sua fração molar é de 0,006%.

Para os Fluidos 3, 4 e 5, não há informações precisas das composições a partir de 6 ou mais carbonos, como mostra a Tabela 3.2. Por conta disso e da disponibilidade de parâmetros da função alfa de AAT utilizada nesse trabalho, optou-se por enquadrar as demais frações como parte constituinte da fração C_{7+}.

3.2 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E CORRELAÇÕES PARA A FRAÇÃO C_{7+}

Como explicado anteriormente, é uma tarefa complexa determinar a fração molar de todas as substâncias presentes em amostras reais de óleo e gás. Tendo em vista esta dificuldade, métodos de caracterização são utilizados para descrever partes do sistema de hidrocarbonetos. Esta situação se aplica aos Fluidos 3, 4 e 5 deste trabalho, visto a ausência dos dados de fração

molar de todos os componentes de 6 ou mais carbonos. Para os Fluidos 1 e 2, a fração molar de todos os componentes do sistema foi fornecida.

Tabela 3.2 – Composição dos Fluidos (%).

Componente	Fluido 1	Fluido 2	Fluido 3	Fluido 4	Fluido 5
Nitrogênio	2,031	0.246	5,693	5,612	4,377
Dióxido de Carbono	0,403	0,143	0,205	0,199	0,67
Metano	90,991	94,045	82,770	83,426	83
Etano	2,949	1,867	7,901	7,675	8,828
Propano	1,513	1,802	2,137	2	2,038
i-Butano	0,755	0,356	0,344	0,298	0,229
n-Butano	0,755	0,706	0,529	0,453	0,33
i-Pentano	0,299	0,201	0,124	0,098	0,055
n-Pentano	0,304	0,252	0,138	0,11	0,055
n-Hexano	-	0,199	0,035567	0,029926	0,12437
Metilciclopentano	-	0,006	-	-	
C_6	-	-	0,082906	0,069857	0,030888
n-Heptano	-	0,100	0,009313	0,008754	0,003369
C_7	-	-	0,038465	0,036738	0,015185
n-Octano	-	0,052	0,002263	0,001989	0,000798
C_8	-	-	0,011958	0,010561	0,004295
n-Nonano	-	0,025	0,000479	0,000378	0,00019
C_9	-	-	0,002549	0,002085	0,000918
C_{10}	-	-	0,000467	0,000362	0,000143
C_{11}	-	-	0,000031	0,000030	0,000019
C_{12}	-	-	0,000009	0,000004	0,000006

Fonte: Elaboração própria

De modo a obter valores para pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico da fração pesada, utilizou-se as correlações de Riazi e Daubert (1987) e Lee e Kesler (1975). A fim de aplicar tais correlações, são usualmente necessários dados de propriedades físicas desta fração, podendo ser temperatura de ebulição (T_b), SG, índice de refração (I), razão carbono-hidrogênio (CH), viscosidade cinemática (υ) e MW. A correlação proposta por Riazi e Daubert (1987) segue a Equação 3.1

$$\theta = a_1 \exp\left[b_1 \theta_1 + c_1 \theta_2 + d_1 \theta_1 \theta_2\right] \theta_1^{e_1} \theta_2^{f_1} \qquad (3.1)$$

Nesta equação, θ_1 pode qualquer um dos valores de T_b (ºR), MW ou υ a 100ºF, enquanto θ_2 pode ser representado por SG a 60/60 ºF, I a 20 ºC ou CH. θ é a propriedade a ser estimada que depende da combinação dos parâmetros de θ_1 e θ_2. Além disso, a_1-f_1 são constantes específicas para cada propriedade, cujo valores dependem do par de parâmetros utilizados.

Lee e Kesler (1975) propuseram uma correlação termodinâmica baseada no princípio dos estados correspondentes de três parâmetros, na qual temperatura de ebulição reduzida e pressão reduzida são utilizados como dados de entrada, de forma a calcular o fator acêntrico. O objetivo foi melhorar a precisão de correlações volumétricas e termodinâmicas, especialmente em baixas temperaturas e regiões críticas.

Desse modo, a partir de SG e de MW da fração C_{7+}, é possível calcular as propriedades necessárias para a geração da curva de equilíbrio. Assim como feito em trabalho anterior (SIMÕES *et al.*, 2019), é possível a utilização de um método de Newton para a convergência de T_b da fração pesada. Para isso, o sistema é inicializado com um chute inicial, neste trabalho com o valor de 250 K. A função resíduo para este intuito foi construída a partir da correlação de Riazi e Daubert (1987) para cálculo de MW em função dos parâmetros SG e T_b, como mostrado na Equação 3.2. A derivada em função da temperatura de ebulição foi calculada numericamente. Além disso, a atualização da temperatura acontece através da Equação 3.3.

$$fr^{(it)} = a_1 \exp[b_1 T_b + c_1 SG + d_1 T_b SG]\, T_b^{e_1} SG^{f_1} - MW \qquad (3.2)$$

$$T_b^{(it+1)} = T_b^{(it)} - \frac{fr^{(it)}}{\frac{dfr^{(it)}}{dT_b}} \qquad (3.3)$$

A partir da convergência do método de Newton, é possível calcular pressão crítica e temperatura crítica (θ), individualmente, para a fração pesada seguindo as correlações de Riazi e Daubert (1987), utilizando T_b e SG como θ_1 e θ_2, respectivamente**.** Em seguida, é calculada a temperatura de ebulição reduzida (T_{br}), que foi utilizada para se calcular o fator acêntrico pela correlação de Lee e Kesler (1975). No caso de $T_{br} > 0,8$, é necessário calcular o fator de Watson (WATSON *et al.*, 1935), W, antes de se calcular o fator acêntrico. A Figura 3.1 demonstra a metodologia aplicada para convergência da temperatura de ebulição e os cálculos das propriedades críticas e do fator acêntrico para a fração C_{7+}.

Desse modo, duas propriedades físicas são primordiais para o cálculo das propriedades da fração pesada: SG e MW. Contudo, no trabalho de Avila et al. (2006) não foram fornecidas estas propriedades físicas nem outras que permitissem a caracterização da fração C_{7+} para uso das correlações nos Fluidos 3, 4 e 5. Por esse motivo, decidiu-se estimar SG e MW para a fração pesada de cada um desses fluidos de forma individual. Isso foi feito de modo que se obtivesse o melhor ajuste possível do envelope de fases.

Desse modo, a temperatura de saturação foi calculada para os pontos experimentais apresentados na Tabela 3.1, com espaçamento não uniforme entre os pontos experimentais. Assim como no trabalho de Young (2018), foi utilizado para isso um algoritmo do tipo *Quasi*-Newton (QN), juntamente com um algoritmo de enxame de partículas (PSO, *Particle Swarm Optimization*). Tal estratégia se faz necessária pois o método QN é determinístico, portanto, não garante a obtenção de um mínimo global. Desse modo, o PSO pode ser usado como gerador de pontos iniciais para a otimização determinística, aumentando a robustez e a eficiência do procedimento, por melhorar o caráter exploratório sobre a região de busca. Neste trabalho, o algoritmo de PSO foi configurado com 150 partículas e 15 iterações, totalizando 2250 pontos.

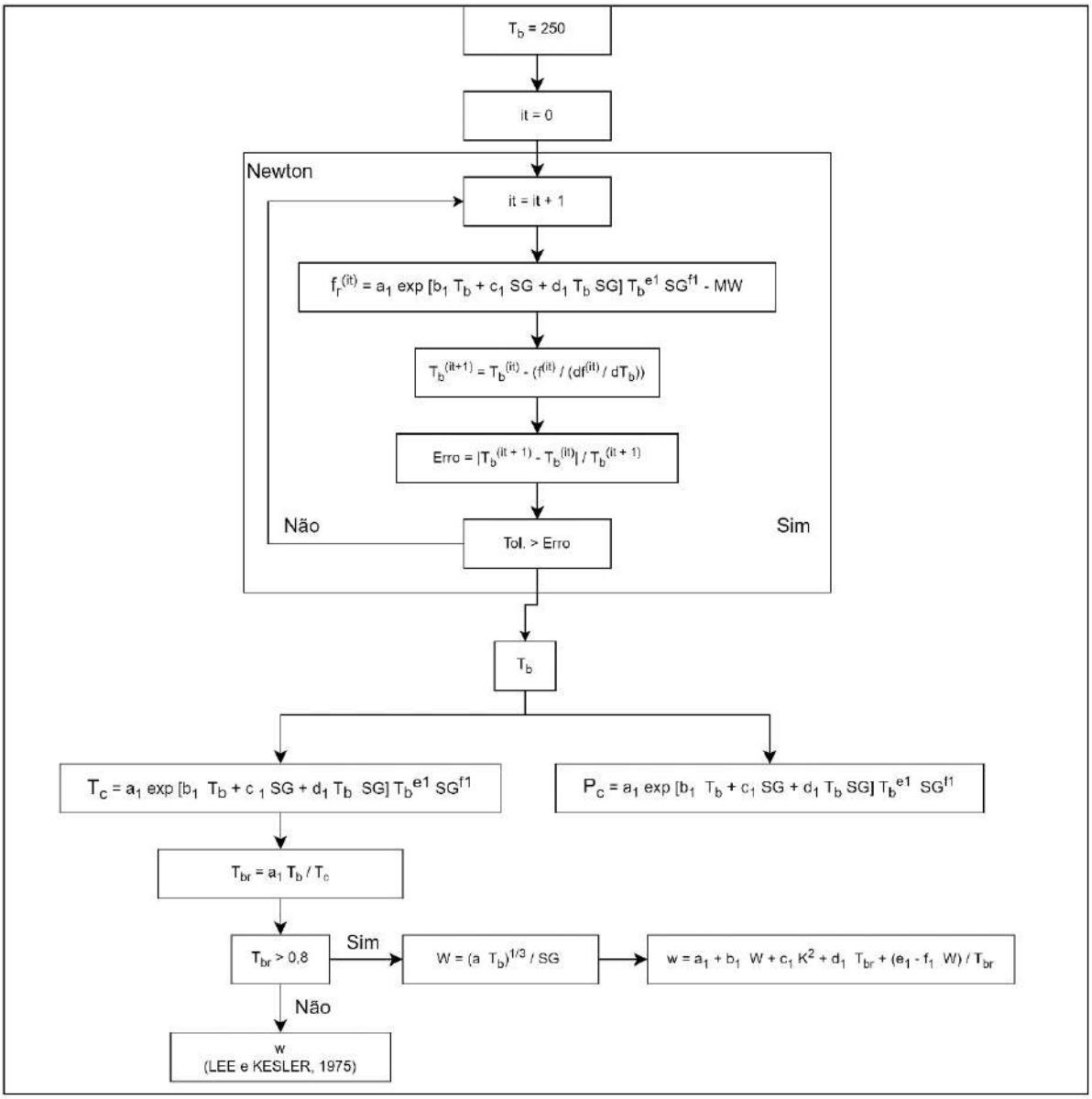
Para definição da região de busca do PSO, para ambos os parâmetros SG e MW, foram considerados os dados de heptano como limite inferior e dados de eicosano como limite superior. Segundo Perry e Green (1997), a MW do heptano é 100,20 g/mol e SG é 0,684 g/ml, sendo estes os valores inferiores, enquanto MW do eicosano é 282,54 g/mol e SG é 0,789g/ml, sendo estes os valores superiores da busca.

A função objetivo desta estimação utilizando o método de mínimos quadrados pode ser vista na Equação 3.4. Nela, T_{calc} é a temperatura calculada para cada pressão experimental usada na estimação de parâmetros, T_{exp} a temperatura experimental para o mesmo dado e n_{exp} o número de pontos experimentais.

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} (T_{calc} - T_{exp})^2 \qquad (3.4)$$

Os parâmetros estimados aplicados à modelagem do equilíbrio líquido-vapor minimizam os erros experimentais ao gerar os envelopes de fases completos com seus valores otimizados.

Figura 3.1 - Caracterização da Fração Pesada C_{7+}.



Fonte: Elaboração própria

3.3 GERAÇÃO DO ENVELOPE DE FASES

Para gerar o envelope de fases completo do equilíbrio líquido-vapor, foi desenvolvido um algoritmo que inclui um método de substituição sucessiva e um o método da continuação com reparametrização aplicando um método *full*-Newton (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007; DO CARMO, 2016).

No método de substituição sucessiva, deve-se atribuir valores iniciais às variáveis do sistema. No presente trabalho, é definido um valor inicial de temperatura. Considerando a pressão como *input* do sistema, é possível calcular constantes de equilíbrio iniciais a partir da equação de Wilson (1969), para então ingressar no método de substituição sucessiva que converge a temperatura (DO CARMO, 2016).

Em seguida, é aplicado o método *full*-Newton. Neste trabalho, este consiste num método de Newton que resolve simultaneamente pressão, temperatura e constante de equilíbrio para cada ponto da curva. Isso é necessário pois, para pressões acima de 10 bar, não é possível considerar que as constantes de equilíbrio são independentes da composição, principalmente nas regiões de condensação retrógrada, ponto crítico e ponto de bolha a altas pressões, nas quais a fase vapor apresenta maior dependência com a composição. Logo, é necessário convergir as variáveis simultaneamente no método de Newton (DO CARMO, 2016).

Já a proposta de algoritmo de continuação propõe traçar o envelope de fases de uma única vez sem a intervenção do usuário. Nele, a estimativa inicial de temperatura ocorre apenas no primeiro ponto da curva, que converge segundo o método de substituição sucessiva antes de ingressar no *loop* principal, enquanto os demais pontos utilizam o resultado do ponto anterior para convergência com o método *full*-Newton e controle do tamanho do passo (DO CARMO, 2016).

3.3.1 Determinação da Temperatura Próxima ao Ponto de Orvalho

No contexto da geração do envelope de fases líquido-vapor, o método de substituição sucessiva teve por objetivo calcular estimativas para a convergência do primeiro ponto da curva (DO CARMO, 2016). Contudo, antes de iniciar o cálculo do método de substituição sucessiva, é necessário definir as estimativas iniciais do sistema. Para garantir uma grande extensão da curva e evitar os efeitos de dependência da composição pela fase incipiente, atribuiu-se ao primeiro ponto a pressão de 0,5 bar. Além disso, como ainda é necessário um chute inicial da temperatura do sistema, foi utilizado o valor de temperatura igual a 120 K.

Como mencionado anteriormente, a equação de Wilson (1969) é uma boa estimativa inicial para as constantes de equilíbrio do sistema. Ela pode ser vista na Equação 3.5.

$$lnk_i = ln\left(\frac{P_{C_i}}{P}\right) - 5{,}373(1 + w_i)\left(1 - \frac{T_{C_i}}{T}\right) \qquad (3.5)$$

O primeiro ponto consiste na menor pressão de orvalho do envelope de fases. Portanto, a fase *bulk* - fase existente antes de se alcançar o ponto de saturação - é a fase vapor. Sendo assim, a composição do sistema pode ser atribuída à fase vapor, de modo que z = y. Logo, é necessário calcular a composição da fase líquida do ponto de orvalho através da Equação 3.6.

$$x_i = \left(\frac{z_i}{k_i}\right) \qquad (3.6)$$

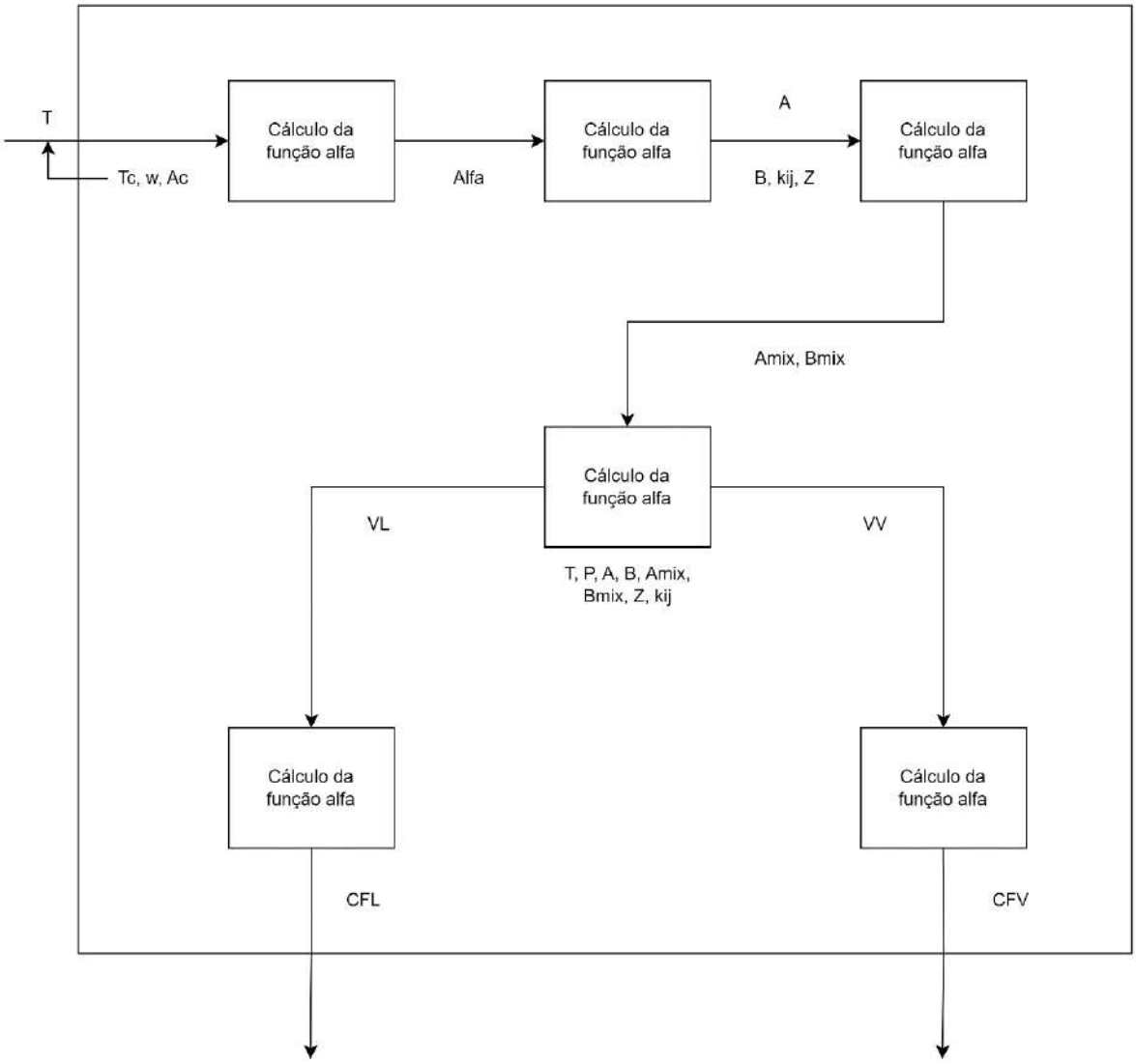
Dessa maneira, todas as variáveis têm seu valor inicial atribuído, porém a temperatura do sistema chutada anteriormente pode não ser uma temperatura próxima ao ponto de orvalho. Sendo assim, é necessário determinar uma temperatura que seja próxima a este ponto de saturação. Dessa forma, é verificado, através da energia livre de Gibbs, se as condições escolhidas representam a fase vapor ou se o sistema está em equilíbrio líquido-vapor, se está mais próximo ao ponto de saturação de orvalho do que o de bolha. Pedersen, Christensen e Shaikh (2024) descrevem um critério de identificação de fases, utilizando a razão entre volume molar e o covolume da equação de estado cúbica (V_b). Caso V_b seja maior que 1,75, então a fase vapor é a mais próxima. Do contrário, a fase identificada mais próxima é a líquida.

Em resumo, caso a energia livre de Gibbs do líquido seja menor que a energia livre de Gibbs do vapor, então o sistema está em um ponto de líquido, portanto, mais próximo do ponto de bolha do que do ponto de orvalho. Logo, a temperatura deve ser aumentada mantendo-se a pressão constante para ir a uma condição mais próxima do ponto de orvalho. Em caso de uma situação de equilíbrio líquido-vapor, usa-se o teste de Pedersen, Christensen e Shaikh (2024): no caso de a fase mais próxima ser a líquida, $V_b < 1{,}75$, então a temperatura também precisa ser aumentada.

Esse processo é repetido até que a temperatura não precise mais ser corrigida, quando a diferença entre a temperatura calculada no ponto anterior e a temperatura calculada no ponto atual seja nula.

Para o cálculo da energia livre de Gibbs para as fases, é necessário o cálculo dos coeficientes de fugacidade de cada componente existente no sistema. Estes por sua vez são calculados através da equação de estado cúbica de PR, seguindo pelas etapas descritas na Figura 3.2. Primeiramente, são calculados os parâmetros de atração e repulsão para cada componente do sistema de acordo com a Equação 3.7 e Equação 3.8. O termo de atração leva em conta a função alfa escolhida, lembrando que neste trabalho foram testadas as funções alfa de AAT e PR78.

Figura 3.2 - Cálculo dos Coeficientes de Fugacidade com Peng-Robinson.



Fonte: Elaboração própria

$$a_i = \frac{0{,}45724}{P_{C_i}} R^2 T_{C_i}^2 \alpha_i(T) \qquad (3.7)$$

$$b_i = \frac{0{,}0778}{P_{C_i}} RT_{C_i}^2 \qquad (3.8)$$

Posteriormente, é aplicada a regra de mistura de van der Waals para calcular os parâmetros de atração e repulsão da mistura seguindo as Equações 2.12 e 2.13. Em seguida, é possível resolver a equação cúbica no volume conforme a forma implícita na Equação 2.4. Com os volumes definidos, é possível calcular os logaritmos naturais dos coeficientes de fugacidade de cada componente para as fases líquida e vapor como demonstram as Equações 3.9 a 3.11.

$$ln\varphi_i = Q1 ln \frac{V + \varepsilon B_{mix}}{V + \sigma B_{mix}} \qquad (3.9)$$

$$Q1 = (z-1)\left(\frac{b_i}{B_{mix}}\right) - \ln\left((V - B_{mix})\left(\frac{P}{RT}\right)\right) - \left(\frac{A_{mix}}{B_{mix} * RT * (\varepsilon - \sigma)}\right)\left(\frac{\frac{dA_{mix}}{dz}}{A_{mix}} - \frac{b_i}{B_{mix}}\right) \qquad (3.10)$$

$$\frac{dA_{mix}}{dz} = \sum_i^n 2z_i\sqrt{A_{mix}a_i}(1 - k_{ij}) \qquad (3.11)$$

Com os logaritmos naturais da fugacidade de cada componente, é possível calcular a energia livre de Gibbs do líquido e do vapor com as Equações 3.12 e 3.13, além de aplicar o teste de Pedersen, Christensen e Shaikh (2024). Todo esse processo pode ser visto na Figura 3.3, na qual o bloco “PR” simboliza o cálculo dos coeficientes de fugacidade mostrado na Figura 3.2. Com essa metodologia, é realizada uma boa estimativa da temperatura de orvalho inicial para o método de substituição sucessiva.

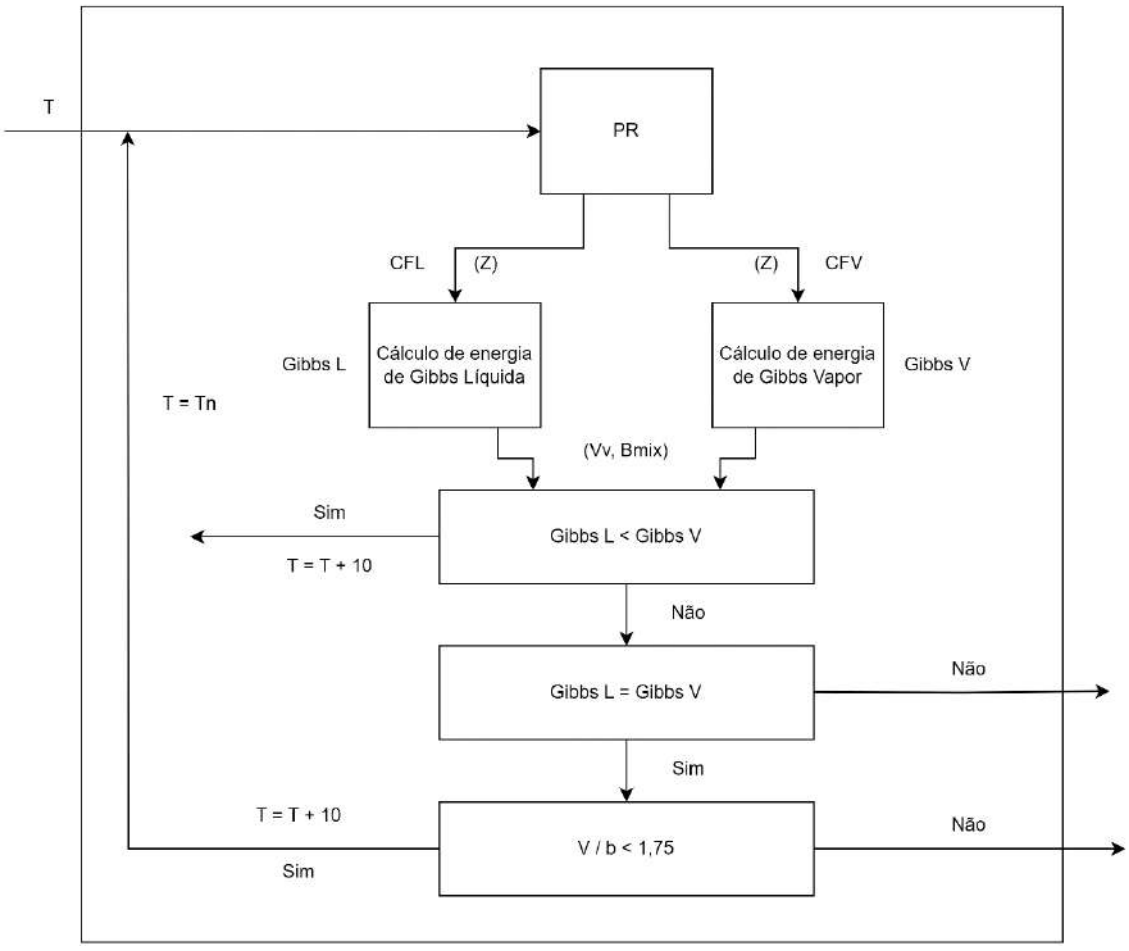
$$\Delta G_L = \sum_i^n x_i \times ln\varphi_i^L \qquad (3.12)$$

$$\Delta G_V = \sum_i^n y_i \times ln\varphi_i^V \qquad (3.13)$$

3.3.2 Método de Substituição Sucessiva

Com um chute inicial mais preciso da temperatura de orvalho, o método de substituição sucessiva pode ser iniciado. Nesta etapa, com todas as estimativas feitas, é possível calcular as constantes de equilíbrio sem a aproximação de Wilson (1969). Para isso é importante que as constantes de equilíbrio sejam descritas como funções dos coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, φ^{l}_{i} e φ^{v}_{i}, respectivamente (DO CARMO, 2016). A Equação 3.14 representa a constante de equilíbrio em função dos coeficientes de fugacidade.

Figura 3.3 - Determinação do Chute Inicial para Temperatura de Orvalho Inicial



Fonte: Elaboração própria

$$\ln k_i^{(it)} = \ln \varphi_i^L\left(x^{(it)}, T^{(it)}, P\right) - \ln \varphi_i^V\left(z, T^{(it)}, P\right) \qquad (3.14)$$

Com a nova definição das constantes de equilíbrio, é possível executar o método de Newton. É importante reforçar que os k são considerados independentes da composição, o que

no caso da condição do chute inicial anteriormente fornecido é plausível, visto que a pressão escolhida é 0,5 bar. Neste cenário, a função resíduo e a atualização da temperatura estão descritas nas Equações 3.15 e 3.16 (DO CARMO, 2016). A derivada descrita na Equação 3.16 foi calculada de forma numérica neste trabalho. A função resíduo se baseia no balanço material, no qual o somatório da composição da fase líquida é igual à unidade.

$$f_r{}^{(it)} = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i}{k_i^{(it)}} - 1 \qquad (3.15)$$

$$T^{(it+1)} = T^{(it)} - \frac{f_r{}^{(it)}}{\frac{df_r{}^{(it)}}{dT}} \qquad (3.16)$$

O passo do método é definido como a razão entre a função resíduo e sua derivada. Quando o passo é menor que a tolerância, o cálculo termina e retorna a última temperatura calculada. Esse sistema está descrito na Figura 3.4.

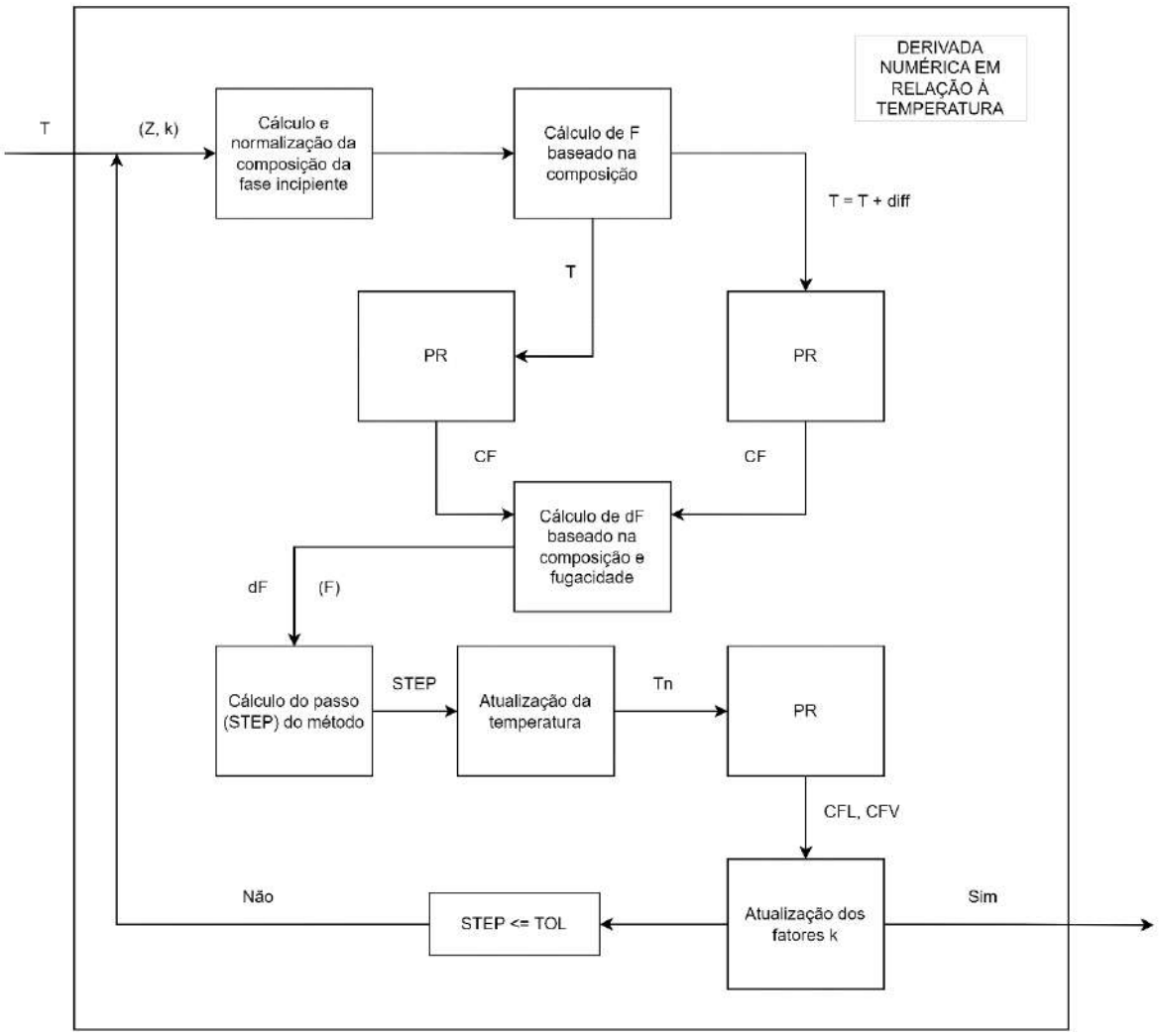
3.3.3 Método *Full-Newton* e Método da Continuação

Este método surge como necessidade de resolver de forma simultânea pressão, temperatura e composição, através das constantes de equilíbrio, e gerar a curva de forma automática sem a intervenção do usuário (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007; DO CARMO, 2016). Como as variáveis do sistema apresentam grandezas distintas, foi proposta a criação de um vetor de variáveis independentes que contém os logaritmos naturais das variáveis acima mencionadas. Isso permite que a matriz Jacobiana fique bem condicionada e evita a divergência numérica (DO CARMO, 2016).

Cada componente no sistema relaciona-se com uma constante de equilíbrio, totalizando n constantes. Além disso, pressão e temperatura são necessárias para resolução desse sistema, sendo assim n + 2 variáveis totais. Portanto, faz-se necessário um número igual de equações. Para as constantes de equilíbrio, a função resíduo se baseia na definição de k descrita na Equação 3.14, gerando as funções resíduo definidas na Equação 3.17. A partir do balanço material de cada fase, surge a Equação 3.18, que garante que o somatório de componentes de cada fase seja igual a 1 (DO CARMO, 2016).

$$fr_i = lnk_i + ln\varphi_i(y^n, T, P) - ln\varphi_i(x, T, P) \qquad (3.17)$$

Figura 3.4 - Método de Substituição Sucessiva.



Fonte: Elaboração própria

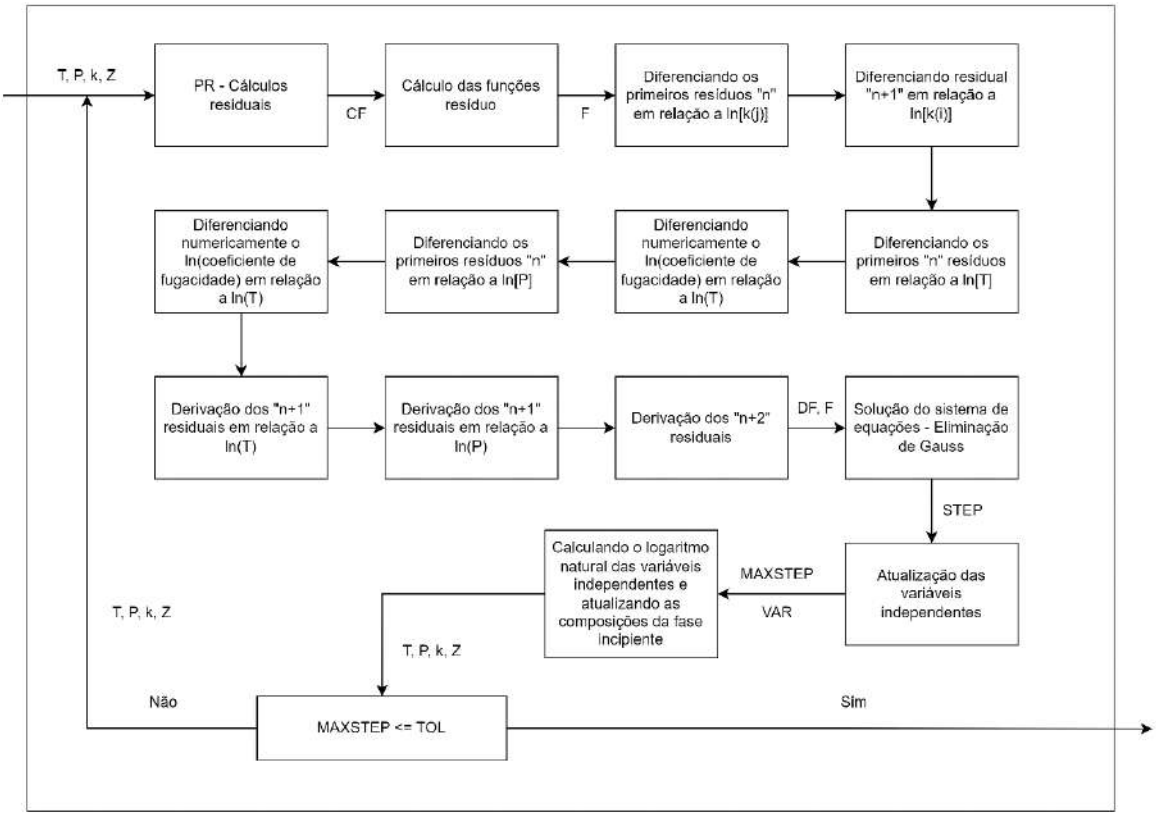
$$fr_{n+1} = \sum_{i=1}^{n} (y_i^n - x_i) \qquad (3.18)$$

Pelo Teorema de Duhem, é necessário especificar duas variáveis. Em caso de pontos de saturação, a fração da fase incipiente é zero, portanto é preciso especificar apenas uma variável, sendo portanto especificada a pressão do ponto a ser calculado. Assim como no método de substituição sucessiva, a pressão é a variável de especificação, S, para o primeiro cálculo. A função resíduo é descrita em função do vetor de variáveis independentes X, e o subscrito S é o índice da variável especificada no vetor X, como mostrado na Equação 3.19 (DO CARMO, 2016).

$$fr_{n+2} = X_S - S \qquad (3.19)$$

Para a solução do sistema através do método de Newton, é necessário o cálculo das derivadas das funções resíduo demonstradas acima. Essas derivadas compõem a matriz Jacobiana (DO CARMO, 2016). A Figura 3.5 demonstra de forma simplificada a sequência de cálculos realizada no método de Newton acima especificado.

Figura 3.5 - Método *Full*-Newton.



Fonte: Elaboração própria

Ao fim da convergência das variáveis independentes do método *full*-Newton, esses novos valores são utilizados para obter a convergência dos próximos pontos. Para que isso seja possível, é preciso calcular o vetor de sensibilidades, que apresenta as variações das variáveis especificadas anteriormente. Aquela variável que apresentar maior variação será a variável especificada para o próximo ponto, pois é essa que faz com que o sistema varie mais intensamente. Essa abordagem se faz necessária para manter a estabilidade do método da continuação. O vetor de sensibilidades é obtido através da Equação 3.20, no qual $\partial f/\partial X$ corresponde à matriz Jacobiana, $\partial X/\partial S$ é o vetor de sensibilidades e $\partial f/\partial S$ é um vetor das

derivadas das equações utilizadas em Newton em função da variável especificada (DO CARMO, 2016).

$$\frac{\partial \mathrm{f}}{\partial \mathrm{X}}\frac{\partial \mathrm{X}}{\partial \mathrm{S}} + \frac{\partial \mathrm{f}}{\partial \mathrm{S}} = 0 \qquad (3.20)$$

Caso a variável especificada for a que apresentar mais sensibilidade, o cálculo das estimativas iniciais passa para o próximo ponto seguindo a Equação 3.21, em que ΔS representa a variação da variável especificada (DO CARMO, 2016). Neste trabalho foi definida a variação em 0,1, inicialmente. Do contrário, se a variável de maior sensibilidade diferir da variável especificada, o parâmetro S deve ser atualizado, multiplicando seu valor pela sensibilidade da nova variável especificada. Além disso, é necessário dividir cada item do vetor de sensibilidades pela sensibilidade da nova variável especificada e apenas após isso atualizar as variáveis independentes (DO CARMO, 2016).

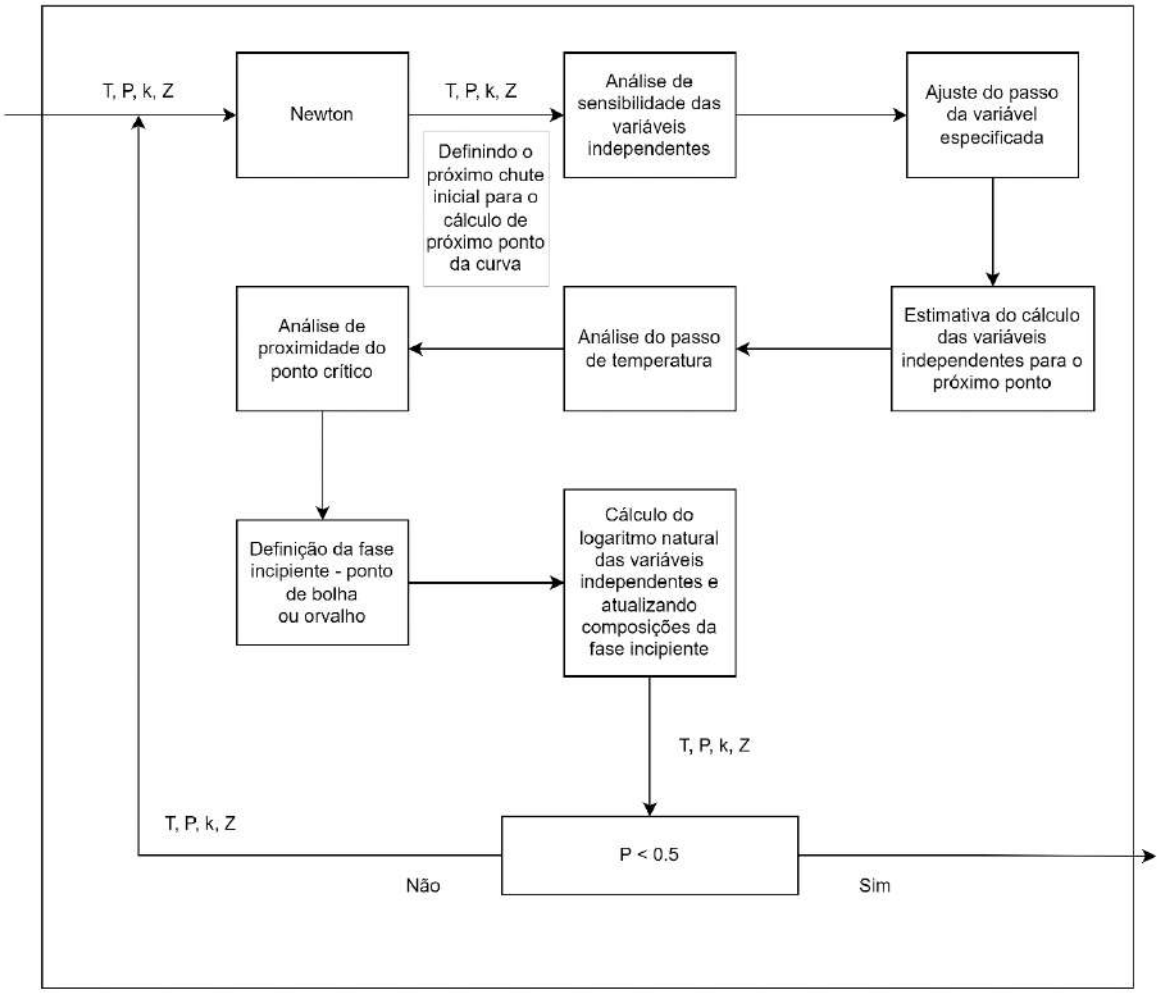
$$X^{it+1} = X^{it} + \frac{\partial \mathrm{X}}{\partial \mathrm{S}}\Delta S \qquad (3.21)$$

Do Carmo (2016) e Michelsen e Mollerup (2007) sugerem que seja aplicada uma redução ou aumento no passo de ΔS de acordo com a quantidade de iterações que o cálculo demande no método de Newton. Caso o método convirja em menos de 4 iterações, é reduzida ΔS, enquanto quanto mais iterações, maior deve ser a redução de ΔS. Incrementalmente a esse tipo de ajuste, é feito um ajuste da temperatura, para que se evite passos de temperatura muito altos. Neste trabalho, foi definido uma máxima variação de temperatura permitida de 5ºC, ou seja, se a diferença da próxima temperatura da anterior for maior que a máxima variação, reduz-se ΔS pela metade e atualiza-se as variáveis independentes, até que a diferença entre as temperaturas fique igual ou menor a máxima variação permitida (DO CARMO, 2016).

Devido à dificuldade de se calcular os pontos do envelope de fases próximo ao ponto crítico - visto que o método pode apresentar problemas de convergência, pois neste ponto a constante de equilíbrio se iguala à unidade, portanto o valor de ln ki = 0 -, é feita uma análise da proximidade a esse ponto. Caso o maior logaritmo natural de k seja inferior a 0,01, deve-se aplicar sucessivos passos nas variáveis independentes até que o maior k seja superior a 0,01. Com isso, o sistema saltará o ponto crítico e, portanto, mudará de cálculo de ponto de orvalho para cálculo de ponto de bolha (DO CARMO, 2016). Isto fará com que se mude a definição de k na Equação 3.17, na qual y^n passa a descrever a fase líquida e x passa a descrever a fase vapor

(DO CARMO, 2016). No caso dessa mudança de cálculo dos pontos, é necessário atualizar o vetor de variáveis independentes e com isso seguir para o cálculo do próximo ponto. O método da continuação continuará executando os mesmos passos descritos anteriormente até que a nova pressão calculada seja inferior a 0,5 bar. A Figura 3.6 apresenta o método da continuação completo.

Figura 3.6 - Método da Continuação.



Fonte: Elaboração própria

3.3.4 Modificações no Algoritmo

Como mencionado anteriormente, a depender da função alfa utilizada no cálculo de equilíbrio de fases, pode-se atingir resultados diferentes. Neste trabalho, além da avaliação qualitativa através da geração da curva, foi avaliado, sobre os pontos experimentais disponíveis, o desvio médio absoluto obtido para cada fluido, de modo que se pudesse comparar o desempenho de ambas as funções alfa. Para que isso fosse possível, foi modificado o método

da continuação, visto que se tornou um objetivo calcular a temperatura para pontos de pressão experimentais específicos, a depender do fluido utilizado.

Como explicado, a atribuição do método da continuação é utilizar um ponto anteriormente calculado como ponto de partida para determinar as sensibilidades das variáveis independentes e os valores iniciais para o próximo ponto do método *full*-Newton, assim como determinar a proximidade do ponto crítico, pulando-o para evitar problemas de convergência. Um dos primeiros passos executados para se ter comportamento similar na metodologia proposta foi modificar a ordenação dos pontos experimentais, fazendo-os começar do ponto de orvalho mais baixo, passando pelo ponto de cricondenterma até o ponto de pressão mais alto, e diminuindo até o ponto de bolha mais baixo (caminho semelhante ao seguido pelo método da continuação original). Para isso, foi necessário visualmente identificar, através da geração do gráfico dos dados experimentais, a ordenação acima sugerida.

Com a metodologia de leitura de dados acima mencionada, foi necessário adicionar um método de ajuste do passo de pressão após a geração de cada novo ponto da curva gerada. O objetivo desse ajuste é forçar o método da continuação a não dar um passo que supere a pressão experimental mais próxima e sim que o passo seja exatamente do tamanho para se alcançar o valor experimental.

Esse ajuste de pressão foi adicionado após o ajuste de temperatura anteriormente mencionado. O passo, ΔS, deve reduzir se $X^{pt}(n+2) + \Delta S > \ln(P_{exp}) > X^{pt}(n+2)$ ou aumentar se $X^{pt}(n+2) + \Delta S < \ln(P_{exp}) < X^{pt}(n+2)$. Isso se faz necessário pois a sensibilidade da variável estimada foi maior que a sensibilidade da pressão, de forma absoluta. Além disso, deve-se trocar a variável a ser especificada, S, para a pressão. O vetor de sensibilidades deve ser atualizado caso a variável especificada mude ao tornar a pressão como a variável especificada, conforme já explicado anteriormente. Além disso, para garantir que o passo de pressão diminua ou aumente da forma desejada, deve-se atualizá-lo com a Equação 3.22, visto que a sensibilidade da variável especificada é igual a 1, portanto o passo só depende da diferença entre as pressões. Caso, não haja mudança da variável especificada, o termo de sensibilidade se mantém o mesmo para as variáveis independentes, sendo assim o passo deve ser atualizado seguindo a Equação 3.23. Para ambos os casos, ΔS torna-se negativo caso o ponto de pressão experimental subsequente seja maior que o anterior, ou torna-se positivo caso o ponto de pressão experimental subsequente seja menor que o anterior. Com os passos atualizados, é possível atualizar o vetor de variáveis independentes de acordo com a Equação 3.21.

$$\Delta S = \ln P_{exp} - S \qquad (3.22)$$

$$\Delta S = \left(\ln P_{exp} - S \middle/ \frac{\partial X}{\partial S} \right) \qquad (3.23)$$

Com esse novo equacionamento, é possível obter o desvio absoluto para cada ponto experimental calculado, seja aplicando a função alfa de PR78 ou de AAT. Para cada fluido, executou-se o algoritmo explicado na secção 3.3 para se gerar o envelope de fases com ajuste do passo da pressão. O desvio médio absoluto foi calculado com a Equação 3.24.

$$ErroMédio = \left(\sum_{i}^{n} \left| \frac{T_{exp}^{i} - T_{calc}^{i}}{T_{exp}^{i}} \right| \times 100\% \right) \qquad (3.24)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Os resultados obtidos após a estimação dos parâmetros das correlações para calcular as propriedades da fração pesada dos fluidos reais podem ser observados na Tabela 4.1. Nessa modelagem específica para estimação e cálculo dos erros, dada a pressão como variável de entrada do sistema, os valores calculados de temperatura foram comparados às temperaturas experimentais. Como esperado, os erros obtidos não foram superiores a 1, evidenciando a acurácia do modelo de estimação de parâmetros aplicado. O erro médio presente na Tabela 4.1 foi calculado como a média de cada desvio da temperatura de saturação calculada para cada pressão experimental do sistema de acordo com a Equação 4.1:

$$Erro\ Médio\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n_{exp}} \left(100 * \frac{|T_{exp} - T_{calc}|}{T_{exp}}\right)}{n_{exp}} \qquad (4.1)$$

Tabela 4.1 - Resultados da Estimação de Parâmetros para a Fração C_{7+}.

Nº do Fluido	Gravidade específica (g/ml)	Massa Molecular (g/gmol)	Função Objetivo	Erro Médio (%)
3	0.683	103.8	0.145	0.35
4	0.683	100.8	0.270	0.67
5	0.683	103.9	0.142	0.49

Fonte: Elaboração própria

É possível observar que os valores de SG e MW se aproximaram do limite inferior da busca estabelecido no algoritmo PSO. Isso indica que o ponto ótimo dos parâmetros para estes sistemas poderia ser encontrado a SG e MW inferiores ao limite estabelecido. Contudo, tais valores não apresentariam um sentido físico, pois estariam representando componentes de seis ou menos carbonos, cujas frações molares já foram definidas e utilizadas. É importante lembrar que o algoritmo tem objetivo de minimizar o valor da função objetivo, portanto este pode estar compensando outros tipos de erro associados ao processo de geração da curva.

Dentro do limite físico estabelecido, é possível notar que as propriedades estimadas para as frações C_{7+} dos fluidos avaliados tendem a convergir para as propriedades do heptano. Segundo Perry e Green (1997), a MW do heptano é 100,20 g/mol e SG é 0,684 g/ml. Visto isso, tomou-se a decisão de caracterizar as frações pesadas dos Fluidos 3, 4 e 5 como sendo uma fração de heptano definida a partir de suas propriedades, sendo estas: temperatura e pressão críticas, fator acêntrico e parâmetros de interação binária disponíveis no simulador Aspen HYSYS® v12. Sendo assim, essa etapa inicial de estimação de parâmetros teve um papel crucial para fundamentar uma simplificação da estratégia de modelagem.

4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA FUNÇÃO ALFA

Com a simplificação da caracterização dos sistemas reais, todas as amostras passam a se comportar como fluidos de composição definida, equiparando-se nesse aspecto aos fluidos sintéticos. Dessa forma, a modelagem dos Fluidos 3, 4 e 5 passa a ser preditiva e não mais correlacionada, ajustada.

A depender da composição do fluido, é esperada uma distribuição da curva de equilíbrio líquido-vapor diferente. Esse comportamento é percebido na literatura, como no estudo de Nasser, Haidn e Manfletti (2023). Os autores estudaram cinco diferentes sistemas de gás natural liquefeito (GNL) para compreender os efeitos menores das impurezas de hidrocarbonetos nas capacidades de resfriamento e queda de pressão no canal de resfriamento liquefeito do motor de foguete. O primeiro é o metano puro, adotado como caso de referência. O segundo e o terceiro GNL são GNL pobre e rico, que têm uma fração molar de metano de 97,5% e 88,7%, respectivamente. As partes restantes são etano, propano, butano e nitrogênio. As duas últimas misturas têm 95% de metano; as partes restantes são 5% de etano e 5% de propano, respectivamente. O conhecimento da pressão cricondenbar é essencial para o projeto de motores de foguete, pois ajuda a determinar a pressão do equipamento requerida e medidas de segurança. É evidenciado que as impurezas de hidrocarbonetos têm um impacto em aumentar a pressão de cricondenbar. Além do aumento da pressão, há um aumento da temperatura de cricondenterma, do ponto crítico e da menor pressão de orvalho do sistema.

No referido estudo percebeu-se que no fluido pobre, com 97,5% de metano, a pressão de cricondenbar aumenta de 4,6MPa do fluido controle para 5,1MPa. Já para o fluido rico, com 88,7% de metano e, consequentemente, mais compostos hidrocarbonetos pesados, a pressão de cricondenbar aumenta para 7,5MPa, representando um aumento de 63% da pressão em relação ao fluido controle. Outra análise interessante a respeito desse estudo é o efeito isolado dos hidrocarbonetos presentes na mistura. Para dois fluidos com 95% de metano, um deles com 5%

de etano e o outro com 5% de propano, o fluido com 5% de etano apresentou uma cricondenbar de 5,3MPa, enquanto no outro fluido a cricondenbar foi atingida a 7,0MPa (NASSER, HAIDN e MANFLETTI, 2023).

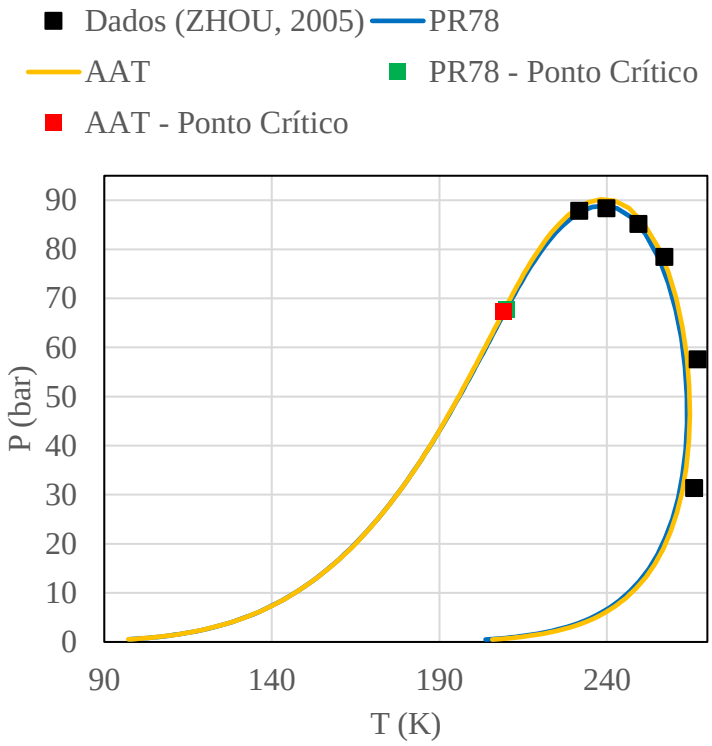
Visto isso, é esperado que os sistemas com maior percentual de hidrocarbonetos mais pesados apresentem maior pressão e temperatura de cricondenbar e cricondenterma. Do contrário, para sistemas mais ricos em metano e componentes leves espera-se uma menor extensão do equilíbrio líquido-vapor, com menor pressão de cricondenbar. Tendo em vista este cenário, é possível avaliar a composição dos componentes mais pesados de cada um dos fluidos analisados nesse trabalho e consequentemente entender como que o envelope de fases é construído. O Fluido 2, por exemplo, apresenta a maior concentração dos elementos mais pesados, desde o hexano até o n-nonano, o que implica num envelope de fases com uma maior área de gráfico referente ao VLE e com pressão de cricondenterma maior.

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 representam as curvas geradas para os Fluidos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Nessas figuras podem ser observadas duas curvas, relacionadas às funções alfa PR78 e AAT, os dados experimentais e os pontos críticos. Os pontos críticos mostrados nas figuras são aproximações calculadas a partir da média entre o último ponto de orvalho e o primeiro ponto de bolha calculados.

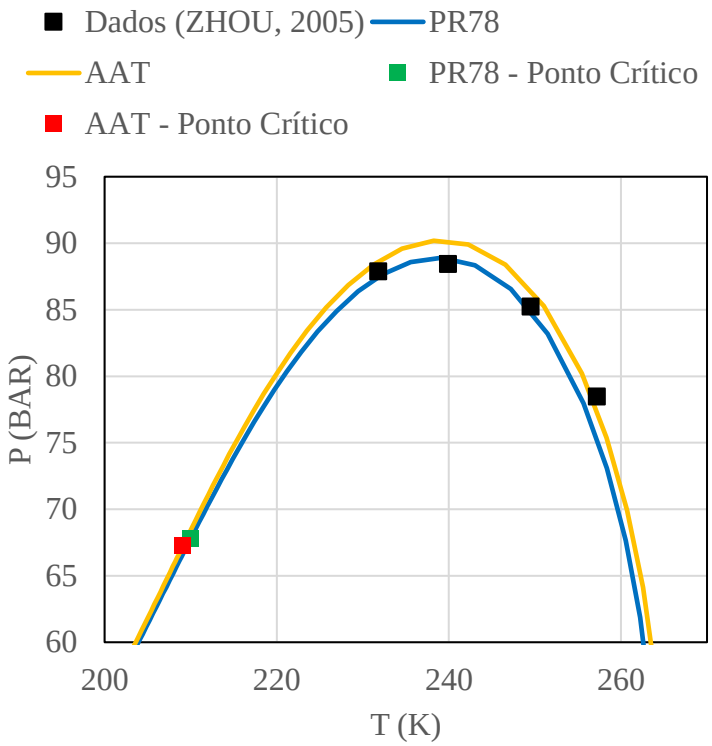
O Fluido 1 apresenta a menor diversidade de componentes entre os fluidos. Por ser um fluido sintético, além da sua composição ser definida, seu componente mais pesado é o n-pentano. Um pensamento plausível esperado é que, por conta disso, sua pressão de cricondenbar deveria ser menor que a dos demais fluidos. Entretanto, isso não é o que acontece. O fluido com menor pressão de cricondenbar é o Fluido 5. Isso acontece pois, por mais que o Fluido 5 apresente frações até C_{12}, a concentração dos componentes pesados é muito baixa, já que 96% aproximadamente da composição dessa amostra é formada por metano e etano, enquanto no Fluido 1, 93% é referente aos mesmos elementos.

Ambas as funções alfa foram capazes de descrever o envelope de fases em sua total extensão para o Fluido 1, Figura 4.1 (a). É possível perceber o acerto de alguns pontos experimentais próximos ao ponto de cricondenterma com a função PR78. Em parte, tal comportamento é esperado, visto que por ser um sistema formado majoritariamente por hidrocarbonetos, sobretudo leves, não há uma diferença muito grande molecular entre eles. A equação de PR é conhecida por apresentar baixíssimos erros para esses sistemas, especialmente quando aplicada a misturas de gases naturais compostas por componentes como metano, etano, propano, butano e n-pentano, além de nitrogênio e dióxido de carbono (PENG e ROBINSON, 1976).

Figura 4.1 – Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 1: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima ao ponto crítico.



Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Em contrapartida, ao avaliar mais de perto a região mais próxima à cricondenbar até o ponto crítico, é perceptível que a função alfa de AAT teve desempenho inferior, como mostrado na Figura 4.1 (b). Neste sentido, a utilização da função PR78 para essa região aparenta ser mais interessante, visto que AAT superestimou essa região com uma amplitude mais perceptível que na região mais próximo à cricondenterma.

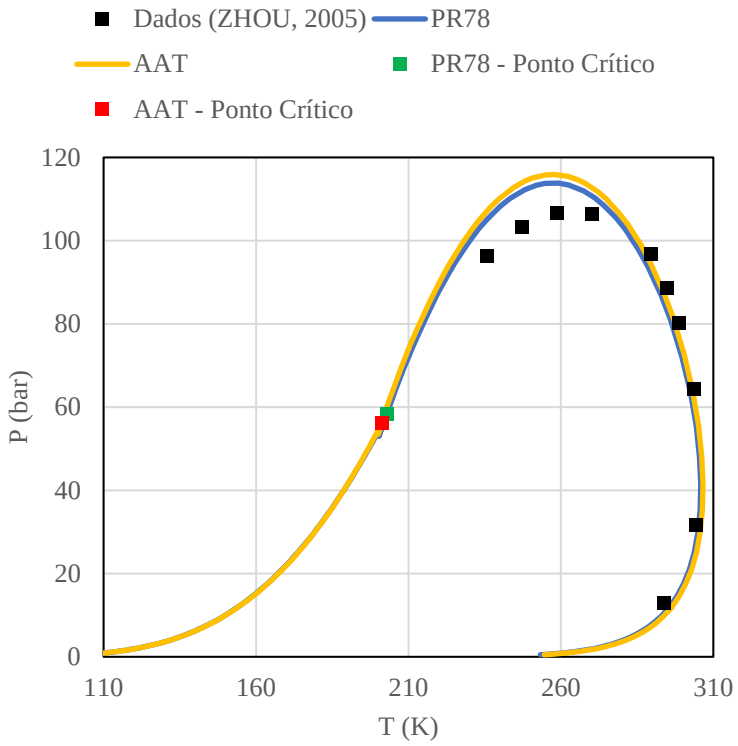
O Fluido 2, como mencionado anteriormente, apresenta a maior concentração de componentes mais pesados. Ao avaliar o n-nonano, por exemplo, o Fluido 2 apresenta a maior quantidade deste componente, sendo 0,025% da composição total, sendo um dos componentes mais pesados do sistema. Em relação aos Fluidos 3, 4 e 5, que apresentam de 0,0002 a 0,0004% de nonano, a concentração é de 125 a 63 vezes maior. Isso implica numa maior extensão da curva, com a pressão de cricondenbar maior que os demais fluidos, o que pode ser visto na Figura 4.2 (a).

Na Figura 4.2 (b), assim como mencionado para o Fluido 1, a função AAT superestimou a região próxima ao ponto de cricondenbar para o Fluido 2, com um afastamento axial mais visível do que para o Fluido 1. A região de cricondenterma, por sua vez, foi descrita de forma bem similar com as duas funções alfa.

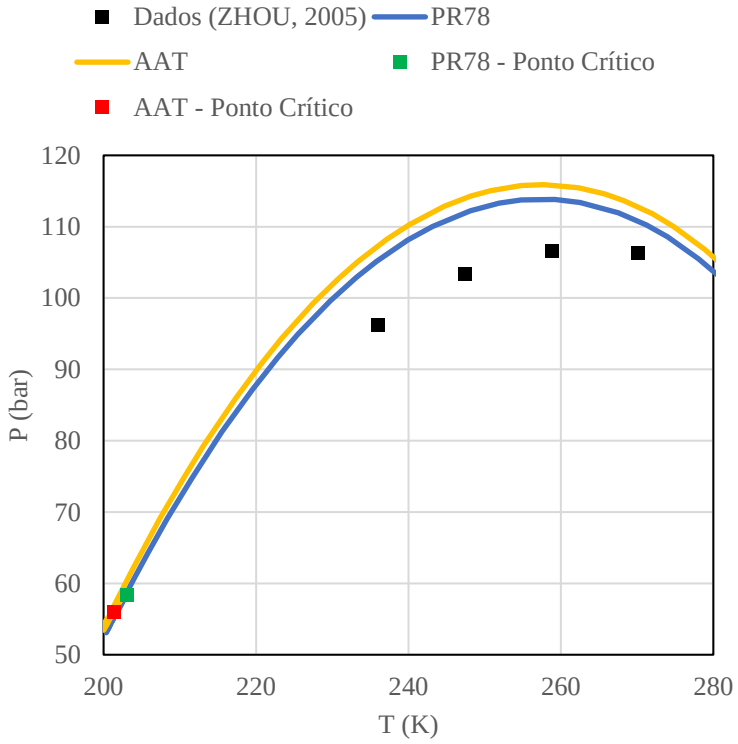
Ao avaliar a composição do Fluido 3, não se tem a informação de todos os componentes do sistema, apenas de frações de grupos de hidrocarbonetos, assim como para os Fluidos 4 e 5. O Fluido 3 apresenta 91% de fração molar de hidrocarbonetos leves de metano a propano, com 5,7% de nitrogênio. Com isso, a fração molar restante para hidrocarbonetos mais pesados é menor que 3%. Ao avaliar mais profundamente a fração C_{7+}, 72% de sua composição é representada pela fração C_7. Além disso, para frações maiores que C_8, estes representam apenas 5% da composição da fração pesada. Isso indica a baixa influência desses elementos mais pesados no sistema, ainda mais se considerarmos em termos absolutos os valores da composição que pode ser vista na Tabela 3.2. Isso corrobora para aproximação da fração C_{7+} como sendo uma fração aproximada de n-heptano.

Diferentemente dos dados sintéticos, os pontos experimentais do Fluido 3 estão concentrados nos pontos de orvalho inferiores e na região em torno da cricondenterma. Assim como para os Fluidos 1 e 2, o comportamento do envelope de ênfases foi satisfatoriamente obtido pela metodologia aplicada, como pode ser visto na Figura 4.3 (a). Além disso, o modelo apresentou uma excelente capacidade de descrever o comportamento da região de cricondenterma.

Figura 4.2 – Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 2: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima ao ponto crítico.

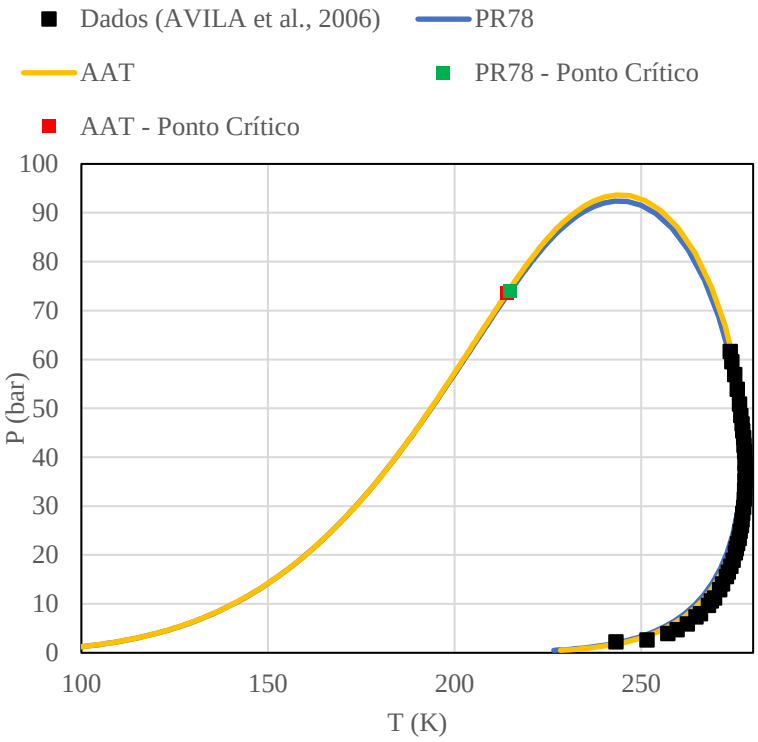


Fonte: Elaboração Própria

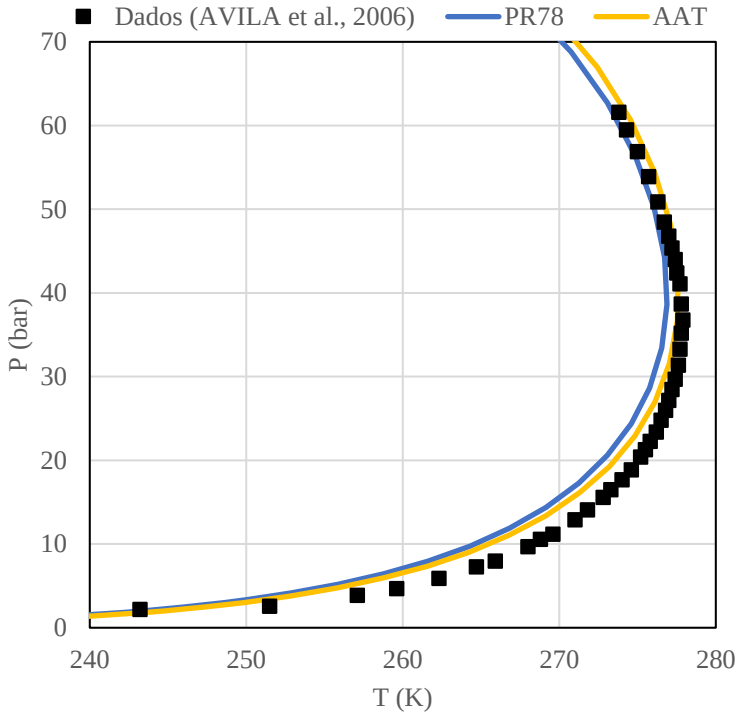


Fonte: Elaboração Própria

Figura 4.3 – Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 3: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima a cricondenterma.



Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Com uma ampliação nessa área Figura 4.3 (b), é perceptível uma maior correlação entre os dados experimentais e a curva gerada com AAT, do que com a curva criada com PR78. Neste caso, PR78 subestimou os dados experimentais das temperaturas calculadas em pontos de orvalho inferior e cricondenterma.

Já para o Fluido 4, sua composição é muito similar à do Fluido 3, portanto a análise de aproximação da fração C_{7+} também se aplica a essa amostra. A diferença se encontra na concentração de metano, que é maior em quase 1%. Isso impacta diretamente na composição dos componentes mais pesados, de modo que todos têm fração molar inferior à dos compostos mais pesados reportados para o Fluido 3. Isso impacta diretamente na amplitude dessa curva, de modo que o Fluido 4 apresenta uma pressão de cricondenbar menor que a do Fluido 3. Esse comportamento é visível ao verificar que na Figura 4.3 (a) a pressão máxima do equilíbrio é maior que a pressão máxima na Figura 4.4 (a).

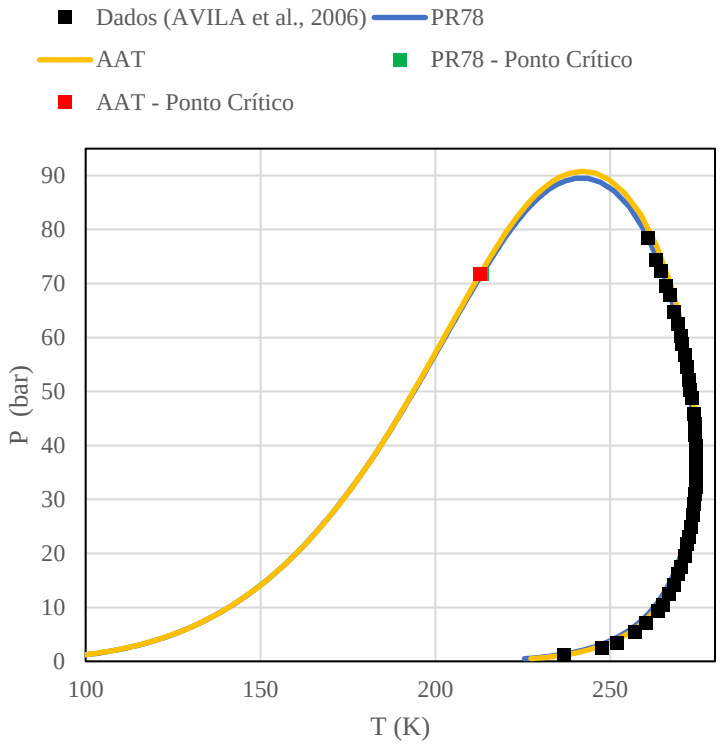
Diferentemente do Fluido 3, os dados experimentais do Fluido 4 não se limitam à região de cricondenterma. É perceptível, através da Figura 4.4 (b), que com o afastamento da região de cricondenterma em direção à região de cricondenbar, a função alfa PR78 começa a descrever melhor os pontos experimentais e AAT superestima essa região. Contudo, AAT ainda tem maior precisão na região de máxima temperatura de equilíbrio no sistema.

Por fim, o Fluido 5 também apresenta muitas similaridades aos Fluidos 3 e 4. Isso acontece pois todos foram extraídos do mesmo local, como descrito na seção 3.1 desse texto. A composição do Fluido 5 é mais pobre em relação aos outros dois fluidos. A diferença está que este fluido apresenta quase 9% de etano, quase 1% a mais que as outras misturas. Por apresentar a composição mais pobre entre todas as amostras, a cricondenbar desse fluido foi a menor entre todas. Apesar disso, a construção do envelope de fases foi satisfatória e o modelo conseguiu prever o comportamento experimental, como pode ser visto na Figura 4.5 (a).

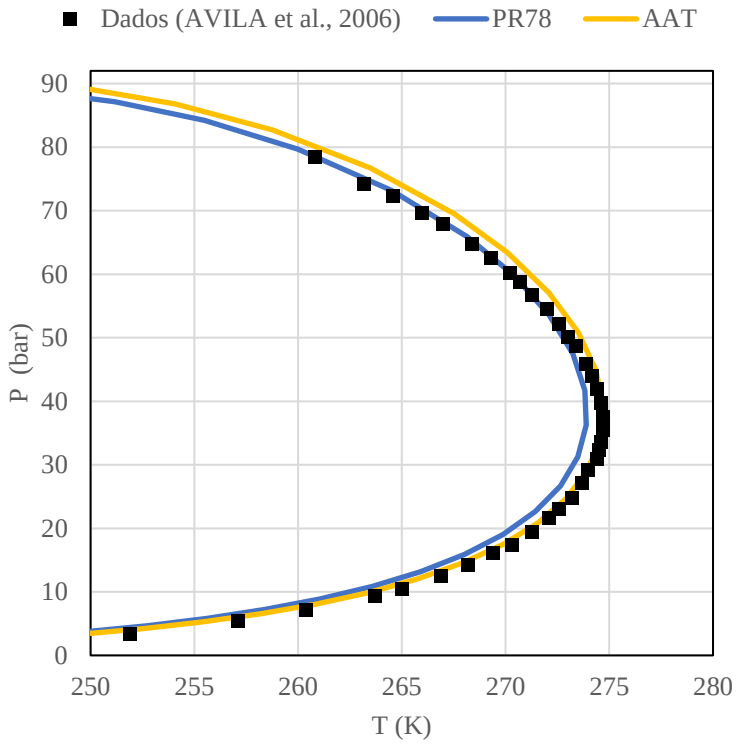
Assim como para os outros fluidos, a região da cricondenterma foi mais bem descrita pela função alfa AAT, como é visível na Figura 4.5 (b). Além disso, conforme os pontos experimentais se aproximam da cricondenbar, a função PR78 descreve melhor o equilíbrio líquido-vapor e AAT começa a superestimar os resultados.

Ao avaliar o conjunto completo de envelopes de fases em sua total extensão, é possível observar que ambas as funções alfa aplicadas à modelagem conseguiram descrever o comportamento de maneira bastante satisfatória. Qualitativamente, é possível visualizar o ponto crítico do sistema, o ponto de crincodenterma, a curva de pontos orvalho e a curva de ponto de bolha para ambas as escolhas de função alfa. Para todos os fluidos, o comportamento esperado foi alcançado com a modelagem proposta.

Figura 4.4 – Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor PxT do Fluido 4: (a) Envelope de fases completo; (b) Aproximação da curva próxima a cricondenterma.

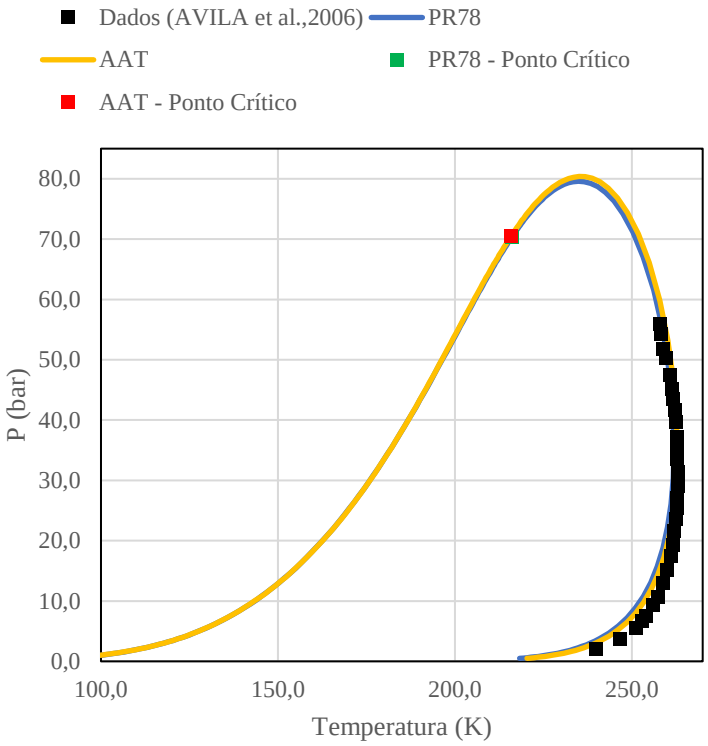


Fonte: Elaboração Própria

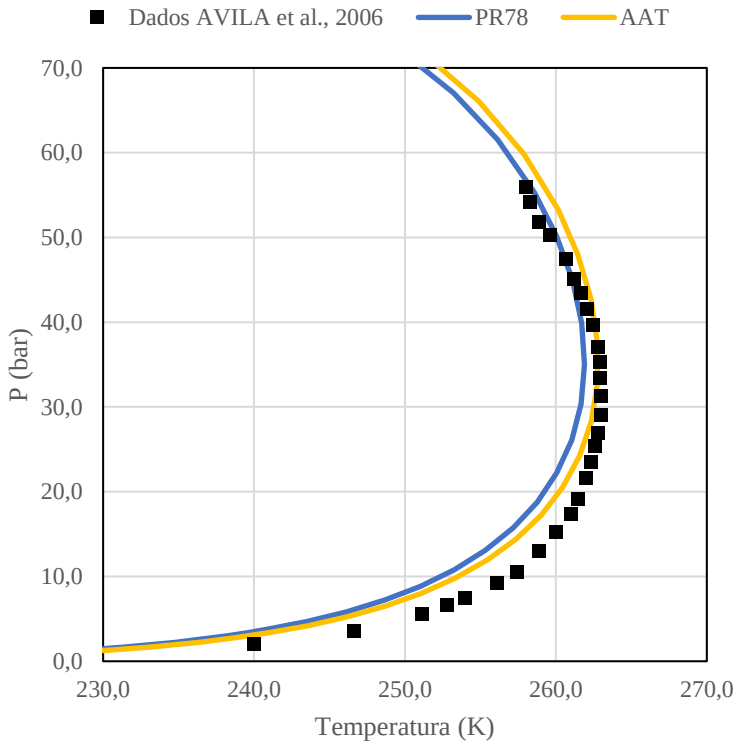


Fonte: Elaboração Própria

Figura 4.5 – Curva de Equilíbrio Líquido- Vapor PxT do Fluido 5: (a) Envelope de fases completo; (b) Ampliação da curva próxima a cricondenterma.



Fonte: Elaboração Própria



Fonte: Elaboração Própria

Ao fazer uma análise mais minuciosa sobre as curvas geradas neste trabalho, é possível perceber que AAT conseguiu descrever de forma mais acurada a região próxima à cricondenterma. É de extrema importância que um modelo de equilíbrio líquido-vapor destinado à quantificação do fenômeno de *dropout* preveja com mais precisão os pontos próximos à cricondenterma, pois é neste intervalo de temperaturas que há uma maior proximidade entre o ponto de orvalho superior e inferior para uma mesma temperatura. Entretanto, do ponto de vista prático, a região próxima à cricondenbar pode ser mais importante, pois se a ideia é evitar que a condensação retrógrada ocorra, não se pode esperar que os operadores tenham maior controle da temperatura do que da pressão do sistema na boca do poço. Não se trata, nesse caso, de uma quantificação precisa do fenômeno de *dropout*, mas dos limites de sua ocorrência. Nesse caso, a função PR78 parece ser mais precisa, embora AAT retorne resultados mais "conservadores" (maiores pressões).

Na Tabela 4.2 é possível observar os resultados dos erros médios considerando a utilização das funções alfa PR78 e AAT. É importante ressaltar que foi necessária uma adaptação do algoritmo de geração da curva de equilíbrio líquido-vapor para se calcular as temperaturas para cada pressão experimental disponível, conforme explicado na seção 3.3.4, com ajuste do passo de pressão. O erro foi calculado seguindo a Equação 4.1. Como pode ser visto, a função alfa AAT foi superior para 3 dos 5 fluidos avaliados, todos os fluidos reais, e no geral apresentou menor desvio médio. Contudo, a proximidade dos erros encontrados não mostra uma grande superioridade da escolha da função AAT, visto que a diferença final absoluta entre os desvios não foi superior a 0,02%. Por outro lado, para todos os fluidos, a curva gerada a partir da função alfa AAT superestimou a região de equilíbrio líquido-vapor predita com a função alfa PR78.

Ao considerar a precisão experimental fornecida pelos sensores de temperatura dos equipamentos usados para obtenção dos dados experimentais utilizados no trabalho, pode se afirmar que o modelo de AAT apresentou diferenças de precisão em relação a PR78. Para os Fluidos 1 e 2, a precisão experimental reportada foi de 10 mK. Com isso, qualquer diferença percentual que seja superior a 0,002%, dada a faixa de temperatura na qual os dados foram obtidos, está acima do erro experimental, mostrando uma melhor precisão de PR78 para esses fluidos. Já para os Fluidos 3, 4 e 5, a precisão reportada para os sensores de temperatura foi de 0,1K, de modo que a diferença percentual deve ser superior a 0,04%, dada a faixa experimental destas amostras, para que haja significância estatística nas diferenças observadas entre os modelos. Logo, pode-se afirmar que AAT apresentou superioridade a PR78 nesses sistemas.

Tabela 4.2 - Resultados da Modelagem da Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor.

Nº do Fluido	Erro Médio PR78 (%)	Erro Médio AAT (%)
1	0,93	1,13
2	4,10	4,33
3	0,76	0,53
4	0,38	0,28
5	0,89	0,66
Médias	1,41	1,39

Fonte: Elaboração própria

Zhou (2005) utilizou diversos *softwares* comerciais para descrever o envelope de fases dos Fluidos 1 e 2. Foi relatado que os erros variaram de 1-8% para o Fluido 1 em relação aos dados experimentais. Através da modelagem aplicada neste trabalho, utilizando PR78, os erros variaram de 0-2%, enquanto com AAT a variação foi de 0-3% para a mesma amostra. Isso demonstra a grande capacidade desse algoritmo frente a *softwares* comerciais. Já para o Fluido 2, foi relatado que os erros variaram de 2-16%, enquanto na modelagem proposta com PR78 os erros variaram de 0-8% e para AAT a variação foi de 0-9%. Para esta amostra, a melhora na predição foi perceptível por ter diminuído pela metade a amplitude máxima dos erros.

Avila *et al.* (2006) modelaram os Fluidos 3, 4 e 5 com uma função EF-EOS, que é uma função de excesso baseada na equação de estado de aproximação de ordem zero da teoria reticular de Guggenheim. Com essa modelagem, foram obtidos erros em relação aos dados experimentais de 1,3%, 0,5% e 0,4% para os Fluido 3, 4 e 5, respectivamente. Para os Fluidos 3 e 4, com ambas as funções alfa aplicadas à equação cúbica de PR obteve-se resultados superiores ao relatado pelos autores. Contudo, para o Fluido 5 o modelo proposto pelos autores obteve resultados mais acurados que a modelagem proposta neste trabalho para ambas as escolhas de função alfa. É importante ressaltar que a modelagem proposta pelos autores requer a utilização de um modelo de contribuição de grupo, não utilizando parâmetros de interação binária. Por esse sistema apresentar uma quantidade muito baixa de hidrocarbonetos pesados, a menor entre os três fluidos reais, possivelmente a descrição dessa fração como C_{7+} levou a uma maior incerteza no cálculo.

5 CONCLUSÃO

Dados os problemas encontrados pela indústria de petróleo e gás causados pela condensação retrógrada de gás natural, foi desenvolvida uma estratégia de modelagem termodinâmica para gerar envelopes de fases de equilíbrio líquido-vapor completos para sistemas de gases condensados. Com esta previsibilidade dos pontos de saturação do equilíbrio líquido-vapor, fenômenos como o de *liquid dropout* podem ser evitados, aumentando a rentabilidade da exploração de um poço.

Para isto, foi gerado um programa que teve como referência o desenvolvimento do trabalho de Do Carmo (2016). Com o modelo de equação cúbica de PR, foram geradas curvas de equilíbrio líquido-vapor para misturas de gases condensados sintéticos e reais. Além disso, pontos de saturação com valores de pressão superior ou igual a 0,5 bar foram contemplados neste estudo, garantindo uma ampla faixa de pressões nos gráficos gerados de forma automatizada. Para todos os fluidos avaliados, foi possível identificar os pontos críticos, pontos de orvalho superior e inferior, e pontos de bolha de forma quantitativa. Dada a característica do equilíbrio de fases, foi possível também identificar os pontos de cricondenterma e cricondenbar.

Para os fluidos reais, cuja caracterização da fração pesada é desconhecida, foram estimados parâmetros das propriedades físicas gravidade específica e massa molar. A partir dos resultados, foi proposta uma simplificação da modelagem, assumindo a fração C_{7+} com as propriedades do heptano, dada a proximidade dos valores ótimos encontrados com as propriedades deste composto. Com isso, os fluidos reais passaram a ser avaliados com uma modelagem inteiramente preditiva e não mais correlacional. Isto permitiu avaliar a influência da utilização das funções alfa PR78 e AAT na geração das curvas do equilíbrio líquido-vapor.

A estratégia de modelagem proposta se mostrou satisfatória, reproduzindo qualitativa- e quantitativamente bem o comportamento indicado pelos pontos experimentais. A função alfa AAT foi no geral sutilmente mais acurada que a função alfa PR78, principalmente para região mais próxima do ponto de cricondenterma. Em contrapartida, a função PR78 se mostrou mais eficiente ao descrever a região próxima à cricondenbar.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de validar e obter melhores resultados através da modelagem proposta, é possível explorar outras configurações para a equação de estado cúbica de PR, bem como novos sistemas:

- Utilização de regras de misturas que utilizam modelo de composição local como UNIQUAC. Em especial, as regras de mistura desse tipo calculam coeficientes de atividade obtidos com modelos de energia livre de Gibbs em excesso na fase líquida e vapor, sendo ideais para sistemas de não idealidade na fase líquida. Sistemas que contém uma porção considerável de água poderiam ser explorados com estes modelos. Em especial, destacam-se as regras de mistura de Wong e Sandler (1992), Heideman e Kokal (1990) e (LCVM) (BOUKOUVALAS *et al.*, 1994), segundo orientação do trabalho de Young (2018).
- Estudo de mais sistemas como esses, avaliando a necessidade de estimação ou não dos parâmetros da fração C_{7+} e fazendo inferências indiretas sobre a composição desses fluidos (COATS e SMART, 1986; UNGERER et *al*, 1995; YANG, CHEN e GUO, 1997; YAN et. *al*, 2001; MAJIDI et *al*, 2013). Aplicação da modelagem proposta para fluidos reais de gases condensados, dado o caráter preditivo que foi apresentado neste trabalho com erros menores que 4%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFIDICK, Deddy; KACZOROWSKI, N. J.; BETTE, Srinivas. Production performance of a retrograde gas reservoir: a case study of the Arun field. In: Society of Petroleum Engineers 28749, 7-10 de novembro, 1994, Melbourne**.** Paper **Presented**. Melbourne: **SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition**,1994. p.73-80.

ANDROULAKIS, I. P.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Thermophysical properties of pure polar and nonpolar compounds with a modified VdW-711 equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 45, n. 2-3, p. 135-163, 1989.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2018.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2019.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2021.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2022.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**, 2023.

APGA, **American Public Gas Association**, c2021. A Brief History of Natural Gas. Disponível em <https://www.apga.org/apgamainsite/aboutus/facts/history-of-natural-gas>. Acesso em: 26 de jul. de 2021.

ARAI, Tsutomu; NISHIUMI, Hideo. Correlation of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state. **Bulletin of the College of Engineering, Hosei University**, v. 20, n. 1, 1987.

AVILA, S.; BENITO, A.; BERRO, C.; BLANCO, S. T.; OTIN, S.; VELASCO, L. Dew-Point Curves of Natural Gas. Measurement and Modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, **Industrial & engineering chemistry research**, v. 45, n. 14, p.5179-5184, 2006.

ALMEIDA, G. S.; AZNAR, M.; TELLES, A. S. Uma nova forma de dependência com a temperatura do termo atrativo de equações de estado cúbicas. **RBE-Cad. Eng. Quim**, v. 8, p. 95, 1991.

BAI, Yong; BAI, Qiang. Subsea Engineering Handbook. 2. ed. Burlington: Elsevier Inc, 2018.

BARNUM, R. S.; BRINKMAN, F. P.; RICHARDSON, T. W.; SPILLETTE, A. G. Gas condensate reservoir behaviour: productivity and recovery reduction due to condensation. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. SPE, 1995. p. SPE-30767-MS.

BOYLE, Robert. **New Experiments Physico-Mechanical, Touching the Spring of the Air, and Its Effects (Made, for the Most Part, in a New Pneumatical Engine)**. Oxford, England: H. Hall, Printer to the University, for T. Robinson, 1660. Disponível em <https://digital.sciencehistory.org/works/j3860811k.>. Acesso em: 13 de jan. de 2022.

BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIF. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v.92, p. 75-105, 1994.

BP. Full report: BP Statistical Review of World Energy 2020. United States: **BP Energy Economics**, 2023.

CANNON, Steve. **Reservoir Management: A Practical Guide**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2021.

CARROLL, John. **Natural Gas Hydrates – A Guide for Engineers.** 4. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2020.

CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.29, n. 8, p.1709, 1990.

CHRISTENSEN, Jes Reimer; STENBY, Erling Halfdan; SKAUGE, Arne. Review of WAG field experience. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 4, n. 2, p.97-106, abr. 2001.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria at high pressures. Vapor-phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 6, n. 4, p. 492-498, 1967.

COATS, K. H.; SMART, G. T. Application of a regression-based EOS PVT program to laboratory data. **SPE Reservoir Engineering**, v. 1, n. 03, p. 277-299, 1986.

DANESH, A.; XU, D.; TEHRANI, D.; TODD, A. Improving Predictions of EoS by Modifying Its Parameters for Supercritical Components of Hydrocarbons Reservoir Fluids. **Fluid Phase Equilib**. v. 112, n. 1, p. 45-61, 1995.

DANESH, A.; XU, D.-H.; TODD, A. C. Comparative study of cubic equations of state for predicting phase behaviour and volumetric properties of injection gas-reservoir oil systems. Fluid Phase Equilibria, v. 63, n. 3, p. 259-278, 1991.

DENG, L.; LIU, Y.; WANG, W. **Biogas Technology**. Singapura: Springer Inc, 2020.

DO CARMO, Rafael Pereira. **Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases com Precipitação de Parafinas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

EDMISTER, W. C. Applied hydrocarbon thermodynamics, Part 4: Compressibility factors and equations of state. **Petroleum Refinery**, v.37, p.173-179, 1958.

EIA, **U.S Energy Information Administration**, c2021. Hydrocarbon gas liquids explained. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/hydrocarbon-gas-liquids/uses-of-hydrocarbon-gas-liquids.php > . Acesso em: 20 de set. 2021.

EIA, **U.S Energy Information Administration**, c2021. Natural gas and the environment. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/natural-gas-and-the-environment.php> . Acesso em: 15 de out. 2021.

EIA, **U.S Energy Information Administration**, c2021. Natural Gas Explained. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/> . Acesso em: 26 de jul. 2021.

EL-BANBI, Ahmed H.; MCCAIN JR, W. D.; SEMMELBECK, M. E. Investigation of well productivity in gas-condensate reservoirs. In: **SPE Unconventional Resources Conference/Gas Technology Symposium**. SPE, 2000. p. SPE-59773-MS.

Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional: Ano base 2022. Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-748/topico-687/BEN2023.pdf>. Acessado em: 4 de jul. de 2024.

ESMAEILZADEH, F.; BONYADI, M. Prediction of gas condensate properties by Esmaeilzadeh-Roshanfekr equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 260, n.2, p-326-334, 2007.

FAN, L.; HARRIS, B. W.; JAMALUDDIN, A. J.; KAMATH, J.; POPE, G. A.; SHANDRYGIN, A.; WHITSON, C. H. Understanding Gas-Condensate Reservoirs. **Oilfield Review**, v.17, n.4, p. 14-27, 2005.

FEYZI, F.; RIAZI, M. R.; SHABAN, H. I.; GHOTBI, S. Equations of state for heavy reservoir fluids and critical region. **Chemical Engineering Communications**, v. 167, n.1, p.147-166, 1998.

GALATRO, Daniela; MARÍN-CORDERO, Flavio. Considerations for the dew point calculation in rich natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 112-119, 2014.

GAO, G.; DADIRON, J. L.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS, P.; MONTEL, F. A. Simple Correlation to Evaluate Binary Interaction Parameters of the Peng-Robinson Equation of State: Binary Light Hydrocarbon Systems. **Fluid Phase Equilibria**. v.74, p. 85-93, 1992.

HEIDEMANN, Robert A.; KOKAL, Sunil L. Combined excess free energy models and equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v.56, p. 17-37, 1990.

HOSSEINIFAR, Pouya; SHAHVERDI, Hamidreza. An effective characterization procedure for petroleum reservoir fluids using molecular type methods and cubic equations of state. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 4, p. 2250-2268, 2023.

IEA, **International Energy Agency**, 2023. ENERGY Statistics Data Browser. Paris, 21 dez. 2023. Disponível em: https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=BRAZIL&fuel=Natural%20gas&indicator=NatGasCons. Acesso em: 4 jul. 2024.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R.; MCCARTNEY, D. G. **Fundamentals of Natural Gas Processing**. 3. ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2019.
KHOSHNAMVAND, Younes; ASSAREH, Mehdi; DAVOUDI, Behrouz Molla. Phase behavior modeling for gas condensate fluids with PC-SAFT and an improved binary interaction coefficient model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 444, p. 37-46, 2017.

KNIAZEFF, V. J.; NAVILLE, S. A. Two-Phase Flow of Volatile Hydrocarbons. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 5, n. 01, p. 37-44, 1965.

LEE, Byung Ik; KESLER, Michael G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510-527, 1975.

LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; VOUTSAS, E.; MAGOULAS, D. T. Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 261, n. 1-2, p. 351-358, 2007.

MAJIDI, S. M. J.; SHOKROLLAHI, A.; ARABLOO, M.; MAHDIKHANI-SOLEYMANLOO, R.; MASIHI, M. Evolving an Accurate Model Based on Machine Learning Approach for Prediction of Dew-Point Pressure in Gas Condensate Reservoirs. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 891-902, 2014.

MCCAIN, William. **The Properties of Petroleum Fluids**. 2. ed. Tulsa: Ed. PennWell Books, 1990.

MICHELSEN, Michael L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability**. Fluid Phase Equilibria**, v. 9, n.1, p.1-19, 1982.

MICHELSEN, Michael. L.; MOLLERUP, Jørgen. M. **Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2. ed. Copenhague: Erling H. Stenby, 2007.

MOLLERUP, Jørgen. A note on excess Gibbs energy models, equations of state and the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 7, n. 2, p. 121-138, 1981.

MOTA, Jose PB. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. **AIChE Journal**, v. 45, n. 5, p. 986-996, 1999.

MOKHTARI, R.; VARZANDEH, Farhad; RAHIMPOUR, M. R. Well productivity in an Iranian gas-condensate reservoir: a case study. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 14, p. 66-76, 2013.

NASRIFAR, Kh; BOLLAND, O. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, n. 3-4, p. 253-266, 2006.

NASRIFAR, K.; BOLLAND O., MOSHFEGHIAN, M. Predicting natural gas dew points from

15 equations of state. **Energy Fuels**, v.19, n. 2, p.561-572, 2005.

NASRIFAR, Khashayar; RAHMANIAN, N. Equations of State with Group Contribution Binary Interaction Parameters for Calculation of Two-Phase Envelopes for Synthetic and Real Natural Gas Mixtures with Heavy Fractions. **Oil & Gas Science and Technology - Rev, IFP Energies nouvelles**, v.73, p.7-16, 2018.

NASSER, Ibraheem; HAIDN, Oskar; MANFLETTI, Chiara. Numerical investigation of rocket engine cooling channel heat transfer for different LNG under trans-critical conditions. **Internation Journal of Thermofluids**, v. 20, p.1-13, 2023.

NOVAK, N.; LOULI, V.; SKOURAS, S.; VOUTSAS, E. Predictions of dew points and liquid dropouts of gas condensate mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v.457, p.62-73, 2018.

PAUNOVIĆ, Ratomir; JOVANOVIĆ, Stevan; MIHAJLOV, Andjelka. Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for vapor—liquid equilibrium calculations. Application to the Redlich—Kwong—Soave equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v.6, n. 3-4, p.141-148, 1981.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2024.

PEDERSEN, Karen Schou; THOMASSEN, Per; FREDENSLUND, Aage. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 163-170, 1984.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PERRY, Robert. H.; GREEN, Don W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7. ed. New York: Ed. McGraw-Hill, 1997.

PETROPOULOU, Eirini G.; VOUTSAS, Epaminondas C. Thermodynamic modelling of industrially important associating mixtures with a group-contribution equation of state. **Fluid Phase Equilibria**. 557, 2022.

RAHMANIAN, Nejat; ILIAS, Ilmi Bin; NASRIFAR, Khashayar. Process simulation and assessment of a back-up condensate stabilization unit. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.26, p.730-736, 2015.

REDLICH, Otto; KWONG, Joseph N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 44, n. 1, p. 233–244, fev. 1949.

RIAZI, Mohammad R. Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 11, p. 1731-1735, 1989.

RIAZI, Mohammad R. A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 10, p. 4299-4307, 1997.

RIAZI, Mohammad R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

RIAZI, Mohammad R.; DAUBERT, Thomas E. Characterization parameters for petroleum fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 755-759, 1987.
ROBINSON, Donald B.; PENG, Ding-Yu. **The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs**. Tulsa: Gas processors association, 1978.

SATTER, Abdus; IQBAL, Ghulam M. **Reservoir Engineering: The Fundamentals, Simulation, and Management of Conventional and Unconventional Recoveries**. 1. ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 2015.

SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIRI, S. K-values for non-ideal systems: An easier way. **Chemical Engineering**, v. 97, n. 3, p. 118, 1990.

SOAVE, Giorgio. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-1203, 1972.

SIMÕES, V. H. B.; YOUNG, A. F.; AHÓN, V. R. R.; PELLEGRINI, F. L. P. Development of an Efficient Routine for Dew Point and Liquid Dropout Predictions for Natural Gas Mixtures Under Reservoir Conditions. In: **X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**. Nova Friburgo, 3-8 de Novembro, 2019. Nova Friburgo: X Congresso Brasileiro de Termodinâmica, 2019. p. 1-8. Disponível em: < https://drive.google.com/file/d/1NWalZqbT6tVCiQ2t9cfjY_u3mKMeZl_t/view?fbclid=IwAR3WhGeHEmRpdas44VbgbRqjKn2EpSP-wIisgbX_gVlGx0ViF1u944oIzgM>. Acesso em: 16 de out. 2021.

SMITS, R. M. M.; VAN DER POST, Niko; AL SHAIDI, S. M. Accurate prediction of well requirements in gas condensate fields. In: **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**. SPE, 2001. p. SPE-68173-MS.

SPEIGHT, James. **Handbook of Natural Gas Analysis**. Laramie: John Wiley & Sons, 2018.

SPEIGHT, James. **Natural Gas: A Basic Handbook**. 2. ed. Laramie: Elsevier Inc, 2019.

TWU, Chorng H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. **Fluid phase equilibria**, v. 16, n. 2, p. 137-150, 1984.

UNGERER, P.; FAISSAT, B.; LEIBOVICI, C.; BEHAR, E.; MORACCHINI, G.; COURCY, J. P. High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. **Fluid Phase Equilibria**, v. 111, n. 2, p. 287-311, 1995.

VALDERRAMA, Jose O. The state of the cubic equations of state**. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

VAN DER WAALS, Johannes Diderik. **Over de Continuiteit van den Gas – en Vloeistoftoestand.** Tese (Doutorado em Física e Matemática) – Universiteit Leiden, Leiden, Paises Baixos, 1873.

VENTURELLA, Suzan Roberta. Tombini. **Estudo da Condensação Retrógrada na Extração de Gás Natural: Avanços dos Métodos de Predição e Correção do Problema.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Campus Francisco Beltrão, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2020.

VIDAL, Alvaro; KOUKOUVINIS, Phoevos; GAVAISES, Manolis.Vapor-liquid equilibrium calculations at specified composition, density and temperature with the perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 521, p. 1-13, 2020.

WATSON, Kenneth Merle; NELSON, Edwin Fritijof; MURPHY, George B. Characterization of Petroleum Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry**. v. 27, n.12, p. 1460–1464, 1935.

WONG, David Shan Hill; SANDLER, Stanley I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 671-680, 1992.

WHITSON, Curtis H. Characterizing hydrocarbon plus fractions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 23, n. 04, p. 683-694, 1983.

WHITSON, Curtis H.; FEVANG, Øivind; YANG, Tao. Gas condensate PVT: What's really important and why? In: **IBC Conference "The Optimization of Gas Condensate Fields", Londres**, 28-29 de Janeiro,1999. Londres: IBC UK Conferences Ltd,1999. p.1-28. Disponível em: <https://pet.geo.ntnu.no/curtis/courses/PVT-Flow/2017-TPG4145/e-notes/GC-Papers/IBC1999paper.pdf> Acesso em: 07 de out. 2021.

WILSON, Grant M. A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations. In: **65th National AIChE Meeting, Cleveland, OH**. 1969.

YAN, W.; WANG, L.-K.; YANG, L.-Y.; GUO, T.-M. A systematic experimental study on the phase behavior of complex fluid mixtures up to near-critical region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 190, n. 1-2, p. 159-178, 2001.

YANG, T.; CHEN, W.-D.; GUO, T.-M. Phase behavior of a near-critical reservoir fluid mixture. **Fluid Phase Equilibria**, v. 128, n. 1-2, p. 183-197, 1997.

YAWS, Carl L. **Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**. 1. ed. Ed. New York: McGraw-Hill, 1998.

YOUNG, André Ferreira. **Contribuições para a Melhor Escolha de Modificações para a Equação de Estado de Peng-Robinson em Aplicações Diversas**. Tese (Doutourado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2018.

XU, X.; JAUBERT, J.-N.; PRIVAT, R.; DUCHET-SUCHAUX, P.; BRAÑA-MULERO, F. Predicting binary-interaction parameters of cubic equations of state for petroleum fluids containing pseudo-components. **Industrial. Engineering. Chemistry. Research.**, v.54, n. 10, p.-2816-2824. 2015.

ZHOU, Jingjun. **Automatic Isochoric Apparatus for PVT and Phase Equilibrium Studies of Natural Gas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Texas A&M University. College Station, 2005.

ZOU, Caineng; YANG, Zhi; HE, Dongbo; WEI, Yunsheng; LI, Jian; JIA, Ailin; CHEN, Jianhun; ZHAO, Qun; LI, Yilong; LI, Jun; YANG, Shen. Theory, technology and prospects of coventional and unconventional natural gas. **Petroleum Exploration and Development**, v. 45, n. 4, p. 604-618, 2018.

ZUDKEVITCH, David; JOFFE, Joseph. Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the redlich-kwong equation of state. **AIChE Journal**, v. 16, n. 1, p. 112-119, 1970.