



## ALGORITMO PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES COM PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS

Rafael Pereira do Carmo

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

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2016

ALGORITMO PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES COM  
PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS

Rafael Pereira do Carmo

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

Examinada por:

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, Ph.D.

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, Ph.D.

---

Prof. Márcio Luís Lyra Paredes, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2016

Carmo, Rafael Pereira do

Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio de Fases com Precipitação de Parafinas / Rafael Pereira do Carmo. – Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE, 2016.

XXI, 145 p.: il.: 29,7cm.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 136-141.

1. Equilíbrio de fases. 2. Algoritmo. 3. Parafinas. 4. Estabilidade. 5. Caracterização. I. Tavares, Frederico Wanderley. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta dissertação a meus pais,  
que sempre me incentivaram e deram  
suporte para seguir meus caminhos.

“Os poetas reclamam que a ciência retira a beleza das estrelas. Mas eu posso vê-las de noite no deserto, e senti-las. Vejo menos ou mais?”

Richard Feynman

# Agradecimentos

Primeiramente, à minha família, que sempre me deu apoio nos momentos difíceis e incentivou meu crescimento profissional.

Ao meu orientador, professor Frederico W. Tavares, pelas discussões, sugestões e confiança no meu trabalho.

Ao professor Martín C. Duarte, da Universidade de Córdoba, Argentina, pela grande ajuda prestada no desenvolvimento do algoritmo, pelas construtivas discussões e pela colaboração na produção de trabalhos.

À professora Heloísa L. Sanches, por sempre ter me incentivado a continuar no meio acadêmico, por sua sensibilidade e por toda a sua colaboração para minha formação como pessoa e profissional.

Ao laboratório ATOMS, especialmente ao grupo dos hobbits, por toda a ajuda prestada na construção deste trabalho, pelas discussões filosóficas e científicas e pela amizade.

Aos meus amigos da MdB, do Martins e da graduação, pela duradoura amizade e pelos momentos de descontração.

À minha namorada, Débora, por toda a sua amizade, confidencialidade, diversão, apoio e compreensibilidade.

À Petrobras e à CAPES, pelo apoio financeiro.

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

## ALGORITMO PARA CÁLCULO DE EQUILÍBRIO DE FASES COM PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS

Rafael Pereira do Carmo

Fevereiro/2016

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

A precipitação de parafinas é responsável por diversos problemas na indústria, sendo normalmente remediada mecanicamente ou mitigada com inibidores químicos, o que eleva o custo dos processos de produção. Frente a este cenário, uma abordagem mais econômica e de maior eficiência consiste em prever a formação de ceras utilizando-se simuladores, os quais ainda mostram-se limitados pela baixa capacidade preditiva e elevado custo computacional.

Neste trabalho, o algoritmo para cálculo de envelopes de fases, conhecido como método de Michelsen, é melhorado computacionalmente por meio do acoplamento da análise de estabilidade via distância ao plano tangente (*TPD*) e da seleção adequada das funções resíduo e das variáveis independentes. Isso possibilita o cálculo de *flash* e de curvas de equilíbrio multifásico com inclusão de fases sólidas e de óleos com altos teores de CO<sub>2</sub>. Para melhorar a descrição do óleo, principalmente em termos de componentes mais pesados, foi implementada uma etapa de caracterização, utilizada para calcular propriedades necessárias à equação de estado e ao modelo multisólido.

Assim, foi possível gerar, de forma automatizada, envelopes de fases de equilíbrio contendo diferentes tipos de transições de fases. Por meio desses cálculos, observou-se que o fator de Poynting apresenta influência considerável nas condições de precipitação de sólidos, principalmente a pressões acima de 100 bar. Nota-se também que a adição de CO<sub>2</sub> ao óleo é capaz de aumentar a solubilidade do sólido, reduzindo a *WAT* em até 6K.

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

## ALGORITHM FOR PHASE-EQUILIBRIUM CALCULATION INCLUDING PARAFFIN PRECIPITATION

Rafael Pereira do Carmo

February/2016

Advisor: Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Paraffin precipitation is responsible for several problems in industry, being usually mechanically remedied or mitigated by chemical inhibitors, what increases the costs of the production processes. Against such a background, a more economic and efficient approach consists in predicting the wax formation conditions by using simulators, which are still limited by low predictability and high computational cost.

In this work, the algorithm for phase envelopes, known as Michelsen method, is adapted and computationally improved by coupling the *TPD* stability analysis method and augmented by the proper selection of residual functions and independent variables. This enables the computation of flash calculations and multiphase equilibria saturation curves for systems with several solid phases and high CO<sub>2</sub> content. Aiming a better oil description, especially for large chain compounds, it has been implemented a characterization routine, used to calculate necessary physical properties to the equation of state and the multisolid model.

Therefore, it was possible to generate, in an automated form, phase envelopes containing different kinds of phase-transition equilibria. Using this algorithm, it was noticed that the Poynting factor presents important influence on solid precipitation conditions at pressures above 100 bar. Also, the addition of CO<sub>2</sub> to the oil can increase the wax solubility, reducing the *WAT* by up to 6K.



# Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 - Contextualização .....	1
1.2 - Motivação.....	1
1.3 - Objetivos .....	2
1.4 - Estrutura da Dissertação.....	3
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica .....	4
2.1 - Caracterização .....	4
2.1.1 - <i>Splitting</i> .....	5
2.1.1.1 - Método de Lohrenz <i>et al.</i> .....	6
2.1.1.2 - Método de Pedersen <i>et al.</i> .....	7
2.1.1.3 - Método de Katz .....	8
2.1.1.4 - Método de Whitson .....	9
2.1.1.5 - Método de Ahmed.....	16
2.1.1.6 - Outros Métodos .....	18
2.1.2 - <i>Lumping</i> .....	19
2.1.2.1 - Método de Whitson .....	20
2.1.2.2 - Método de Montel e Gouel .....	21
2.1.2.3 - Método de Danesh <i>et al.</i> .....	22
2.1.2.4 - Outros Métodos .....	23
2.1.3 - Regras de Mistura .....	24
2.1.3.1 - Método de Lee <i>et al.</i> .....	24
2.1.3.2 - Método de Hong.....	26
2.1.3.3 - Outros Métodos .....	26
2.1.4 - Análise PNA.....	27
2.1.4.1 - Método de Riazi e Daubert.....	28
2.1.4.2 - Outros Métodos .....	31
2.1.5 - Correlações para Cálculo de Propriedades.....	32
2.1.5.1 - Propriedades Críticas.....	33
2.1.5.2 - Propriedades de Fusão.....	38
2.2 - Modelos para Fase Sólida .....	43
2.2.1 - Modelo de Solução Sólida .....	44
2.2.2 - Modelo de Solução Sólida Ideal.....	46
2.2.3 - Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas .....	46
2.2.4 - Modelo Multisólido.....	47
2.3 - Algoritmo .....	49

2.3.1 - Traçador de Envelope de Fases .....	49
2.3.2 - Análise de Estabilidade .....	57
Capítulo 3 - Metodologia.....	68
3.1 - Caracterização .....	68
3.2 - Generalização do Algoritmo .....	72
3.2.1 - Método de Newton .....	72
3.2.1.1 - Controle de Passo no Método da Continuação .....	76
3.2.2 - Análise de Estabilidade .....	77
3.2.3 - Método Híbrido .....	79
3.3 - Inclusão da Fase Sólida .....	81
3.4 - Automatização do Algoritmo .....	84
3.5 - Inicialização do Algoritmo.....	88
Capítulo 4 - Resultados e Discussão .....	91
4.1 - Seleção de Correlações para Cálculo de Propriedades.....	91
4.2 - Ajuste do Fator de Poynting.....	106
4.3 - Análise das Técnicas de <i>Splitting</i> .....	110
4.4 - Análise das Demais Etapas da Caracterização.....	114
4.5 - Envelopes de Fases .....	118
4.6 - Efeito da Adição de CO <sub>2</sub> e da Variação da Pressão .....	126
4.7 - Efeito do Fator de Poynting no Equilíbrio Sólido-Líquido.....	130
Capítulo 5 - Conclusão .....	133
5.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	134
Referência Bibliográficas .....	136
Apendice A.....	142

# Lista de Figuras

Figura 2.1 Diagrama de blocos representativo do procedimento de <i>splitting</i> aplicado a uma fração C10 +.....	5
Figura 2.2 Efeito do parâmetro $\alpha$ na distribuição gerada pela função gama de três parâmetros com $\beta=220$ e $\eta=90$ . .....	10
Figura 2.3 Diagrama de blocos representativo do método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983) com estimação do parâmetro $\alpha$ baseada na metodologia das massas molares limitantes ( <i>LMW</i> ). .....	15
Figura 2.4 Diagrama de blocos representativo do procedimento de <i>lumping</i> aplicado a uma fração C10 +.....	19
Figura 2.5 Equilíbrio sólido-líquido-vapor conforme modelagem proposta por WON (1986). .....	44
Figura 2.6 Equilíbrio sólido-líquido-vapor com múltiplas fases sólidas imiscíveis, conforme proposto por LIRA-GALEANA <i>et al.</i> (1996). .....	48
Figura 2.7 Descrição do cálculo de ponto de saturação por meio do método híbrido....	51
Figura 2.8 Diagrama de blocos descritivo do método sugerido por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) para cálculo de envelope de fases.....	55
Figura 2.9 Representação gráfica da detecção de instabilidade em um sistema binário por meio do plano tangente à energia de Gibbs. ....	59
Figura 2.10 Representação gráfica de uma região sombra em um sistema binário com equilíbrio bifásico estável a dadas condições de temperatura e pressão. ....	66
Figura 3.1 Estrutura implementada para garantir que as restrições de massa molar e fração molar sejam satisfeitas. ....	71
Figura 3.2 Possíveis estruturas de caracterização. ....	72
Figura 3.3 Estrutura utilizada na programação da análise de estabilidade para detecção de fases em equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido. ....	78
Figura 3.4 Diagrama de blocos do método híbrido generalizado. ....	81
Figura 3.5 Estrutura de automatização acoplada ao método de Newton generalizado com método da continuação paramétrica para cálculo de envelopes de fases completos e cálculos de <i>flash</i> . ....	84
Figura 3.6 Ponto de bifurcação composto por um líquido <i>bulk</i> , um vapor incipiente e um sólido incipiente juntamente com as quatro ramificações que se originam nele. ....	86
Figura 3.7 Lógica utilizada para inicializar o programa desenvolvido. ....	89
Figura 4.1 Comparação entre dados experimentais e predições obtidas por meio de correlações propostas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), A, dada pela Equação 2.65, por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.63, e por NIKITIN e POPOV (2014), C, dada pela Equação 2.67, para cálculo da temperatura crítica de parafinas. ..	91
Figura 4.2 Comparação entre dados experimentais e predições obtidas por meio de correlações propostas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), A, dada pelas Equações 2.65 e 2.66, por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.63, e por NIKITIN e POPOV (2014), C, dada pela Equação 2.68, para cálculo da pressão crítica de parafinas. ....	92

Figura 4.3 Comparação entre predições obtidas por meio das correlações propostas por PAN <i>et al.</i> (1997), A, dada pela Equação 2.65, e por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.64, para cálculo do fator acêntrico de parafinas. ....	93
Figura 4.4 Comparação entre dados experimentais de entalpia de fusão, apresentados por HIMRAN <i>et al.</i> (1994), e predições obtidas por meio de correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001), A, dadas da Equação 2.86 a 2.88, por JI <i>et al.</i> (2004), B, dadas da Equação 2.96 a 2.103, e por PAN <i>et al.</i> (1997), C, dada pela Equação 2.80, para cálculo das entalpias de fusão e transição cristalina de parafinas. ....	94
Figura 4.5 Comparação entre predições obtidas por meio de correlações propostas por WON (1986), A, dada pela Equação 2.79, por COUTINHO e DARIDON (2001), B, dada pela Equação 2.84, e por JI <i>et al.</i> (2004), C, dada da Equação 2.89 a 2.93, para cálculo da temperatura de fusão de parafinas. ....	95
Figura 4.6 Comparação entre predições obtidas por meio das correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001), A, dada pela Equação 2.85, e por JI <i>et al.</i> (2004), B, dada da Equação 2.94 a 2.95, para cálculo da temperatura de transição cristalina de parafinas.....	96
Figura 4.7 Comparação entre os métodos de <i>splitting</i> de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ <i>et al.</i> (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED <i>et al.</i> (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C <sub>12</sub> e C <sub>40</sub> do óleo 1 apresentado por PEDERSEN <i>et al.</i> (1992). ....	111
Figura 4.8 Comparação entre os métodos de <i>splitting</i> de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ <i>et al.</i> (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED <i>et al.</i> (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C <sub>12</sub> e C <sub>40</sub> do óleo 2 apresentado por PEDERSEN <i>et al.</i> (1992). ....	112
Figura 4.9 Comparação entre os métodos de <i>splitting</i> de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ <i>et al.</i> (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED <i>et al.</i> (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C <sub>12</sub> e C <sub>40</sub> do óleo 3 apresentado por PEDERSEN <i>et al.</i> (1992). ....	113
Figura 4.10 Comparação entre os métodos de <i>splitting</i> de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN <i>et al.</i> (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ <i>et al.</i> (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED <i>et al.</i> (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C <sub>12</sub> e C <sub>40</sub> do óleo 4 apresentado por PEDERSEN <i>et al.</i> (1992). ....	114
Figura 4.11 Envelope de fases do sistema composto por 58% de octano e 42% de dodecano.....	119
Figura 4.12 Envelope de fases do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano sem a implementação de análise de estabilidade.....	120
Figura 4.13 <i>Zoom</i> na região em que deveria haver presença de envelope trifásico no sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano sem a implementação de análise de estabilidade.....	121

Figura 4.14 Envelope de fases do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano com a implementação de análise de estabilidade e parte da automatização do algoritmo.....	121
Figura 4.15 <i>Zoom</i> na região de equilíbrio trifásico do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano com a implementação de análise de estabilidade e parte da automatização do algoritmo.....	122
Figura 4.16 Envelope de fases do sistema composto por 30% de n-C <sub>4</sub> , 30% de n-C <sub>5</sub> , 30% de n-C <sub>10</sub> e 10% de n-C <sub>28</sub> . .....	123
Figura 4.17 Envelope de fases do sistema composto por 50% de n-C <sub>8</sub> , 40% de n-C <sub>12</sub> e 10% de n-C <sub>28</sub> . .....	124
Figura 4.18 Envelope de fases do óleo 3 morto apresentado por PAN <i>et al.</i> (1997). ..	125
Figura 4.19 Comparação entre envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C <sub>4</sub> , 30% de n-C <sub>5</sub> , 20% de n-C <sub>10</sub> , 10% de n-C <sub>28</sub> e 10% de n-C <sub>32</sub> , e so mesmo sistema com adição de 5% e 10% de CO <sub>2</sub> . .....	126
Figura 4.20 <i>Zoom</i> na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C <sub>4</sub> , 30% de n-C <sub>5</sub> , 20% de n-C <sub>10</sub> , 10% de n-C <sub>28</sub> e 10% de n-C <sub>32</sub> , e so mesmo sistema com adição de 5% e 10% de CO <sub>2</sub> . .....	127
Figura 4.21 Comparação entre envelopes de fases do óleo 3 morto, representado pelas linhas coloridas, e vivo, representado pelas linhas tracejadas cinzas, apresentado por PAN <i>et al.</i> (1997). .....	128
Figura 4.22 <i>Zoom</i> na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do óleos 3 morto, representado pelas linhas coloridas sólidas, e vivo, representados pelas linhas tracejadas cinzas, apresentado por PAN <i>et al.</i> (1997). .....	129
Figura 4.23 <i>Zoom</i> na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C <sub>4</sub> , 30% de n-C <sub>5</sub> , 20% de n-C <sub>10</sub> , 10% de n-C <sub>28</sub> e 10% de n-C <sub>32</sub> com e sem a incorporação do fator de Poynting na expressão para o cálculo da fugacidade de sólido puro. ....	131

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Coeficientes para cálculo aproximado da função $\Gamma$ .....	13
Tabela 2.2 Valores atribuídos ao parâmetro $S$ de acordo com o tipo de óleo e o número de carbonos da fração a ser calculada.....	18
Tabela 2.3 Valores sugeridos por MONTEL e GOUEL (1984) para os fatores de ponderação, $pk$ , de acordo com a propriedade física do componente.....	22
Tabela 2.4 Parâmetros utilizados nas correlações para cálculo de propriedades críticas desenvolvidas por MARANO e HOLDER (1997).....	34
Tabela 2.5 Parâmetros utilizados na correlação para cálculo de propriedades críticas desenvolvidas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995) e modificada por PAN <i>et al.</i> (1997).....	35
Tabela 2.6 Parâmetros utilizados na correlação proposta por PAN <i>et al.</i> (1997) para cálculo da $P_c$ (bar) de hidrocarbonetos com massa molar superior a 300 g/mol.....	35
Tabela 2.7 Valores sugeridos por PAN <i>et al.</i> (1997) para o parâmetro de interação binária entre metano e parafinas de acordo com o tamanho de suas cadeias. ....	37
Tabela 2.8 Estruturas cristalinas a partir das quais ocorre a fusão de parafinas de acordo com o número de carbonos na cadeia (MARANO e HOLDER, 1997). ....	38
Tabela 2.9 Relação entre os valores obtidos da $tpd$ e de $WT$ e seus respectivos significados físicos. ....	65
Tabela 3.1 Variáveis a serem resolvidas no método de Newton para um sistema genérico composto por $F$ fases e $C$ componentes. ....	73
Tabela 3.2 Tipos de cálculo realizados pelo algoritmo generalizado de acordo com as variáveis independentes especificadas.....	75
Tabela 4.1 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre hidrocarbonetos e das propriedades de fusão de parafinas utilizadas nos testes apresentados nas Tabelas 4.3, 4.5 e 4.7.....	97
Tabela 4.2 Composições dos sistemas apresentados por METIVAUD <i>et al.</i> (1999) compostos por tetradecano, pentadecano e hexadecano.....	97
Tabela 4.3 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária para os sistemas compostos por tetradecano, pentadecano e hexadecano, apresentados por METIVAUD <i>et al.</i> (1999), a pressão de 1 bar. ....	97
Tabela 4.4 Composições dos sistemas apresentados por METIVAUD <i>et al.</i> (1999) compostos por octadecano, nonadecano e eicosano.....	98
Tabela 4.5 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária para os sistemas compostos por octadecano, nonadecano e eicosano, apresentados por METIVAUD <i>et al.</i> (1999), a pressão de 1 bar. ....	98
Tabela 4.6 Composições dos sistemas apresentados por JI <i>et al.</i> (2004) compostos por hexano, hexadecano e heptadecano. ....	99
Tabela 4.7 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária	

para os sistemas compostos por hexano, hexadecano e heptadecano, apresentados por JI <i>et al.</i> (2004), a pressão de 1 bar.....	99
Tabela 4.8 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre metano e hidrocarbonetos utilizadas nos testes expostos nas Tabelas 4.10, 4.12, 4.15 e 4.14.....	100
Tabela 4.9 Composições dos sistemas apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993), compostos por metano, hexano e hexatriacontano, utilizados nos testes a 343,15K.....	101
Tabela 4.10 Pressões (bar) de ponto de bolha calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para os sistemas compostos por metano, hexano e hexatriacontano, apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993), a temperatura de 343,15K. ....	101
Tabela 4.11 Composições dos sistemas apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993), compostos por metano, hexano e hexatriacontano, utilizados nos testes a 347,15K.....	101
Tabela 4.12 Pressões (bar) de ponto de bolha calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para os sistemas compostos por metano, hexano e hexatriacontano, apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993), a temperatura de 347,15K. ....	102
Tabela 4.13 Composições dos sistemas apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993), compostos por metano e hexatriacontano.....	102
Tabela 4.14 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido-vapor calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para sistemas compostos por metano e hexatriacontano em diversas composições apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993). ....	103
Tabela 4.15 Pressões (bar) de ponto de equilíbrio sólido-líquido-vapor calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para sistemas compostos por metano e hexatriacontano em diversas composições apresentados por HONG <i>et al.</i> (1993). ....	103
Tabela 4.16 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos utilizadas nos testes expostos nas Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19.....	104
Tabela 4.17 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO <sub>2</sub> , decano e octacosano, apresentados por LEE <i>et al.</i> (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 15,64.....	104
Tabela 4.18 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO <sub>2</sub> , decano e octacosano, apresentados por LEE <i>et al.</i> (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 11,2.....	105
Tabela 4.19 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO <sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO <sub>2</sub> , decano e octacosano, apresentados por LEE <i>et al.</i> (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 8,31.....	105

Tabela 4.20 Coeficientes utilizados na correlação desenvolvida para o cálculo da diferença entre o volume de líquido e o de sólido, $\Delta V$ , apresentada na Equação 4.2, em função do número de carbonos da parafina. ....	106
Tabela 4.21 Nomenclatura atribuída às metodologias utilizadas para cálculo do fator de Poynting nos testes expostos nas Tabelas 4.22 e 4.24.....	107
Tabela 4.22 Comparação entre metodologias para cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas com base nas curvas de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas binários compostos por decano e octacosano, apresentado por LEE <i>et al.</i> (1997), em diversas temperaturas (K) e pressões (bar).....	108
Tabela 4.23 Composições dos três sistemas sintéticos apresentados por JI <i>et al.</i> (2004) utilizados para validação das metodologias de cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas. ....	108
Tabela 4.24 Comparação entre metodologias para cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas com base nas curvas de equilíbrio sólido-líquido de três misturas sintéticas, apresentadas por JI <i>et al.</i> (2004), em diversas temperaturas (K) e pressões (bar). ....	109
Tabela 4.25 Nomenclatura dos grupos formados pelas metodologias de <i>lumping</i> e regra de mistura e estruturas de caracterização utilizadas nos testes apresentados nas Tabelas 4.26 e 4.27. ....	115
Tabela 4.26 Erros médios das temperaturas obtidos por meio de cálculos de <i>flash</i> a diferentes pressões pré-fixadas dos óleos 2 e 3 apresentados por PAN <i>et al.</i> (1997), A, e dos óleos 3 e 4 apresentados por PEDERSEN <i>et al.</i> (1991), B, para comparação das diversas metodologias possíveis de caracterização. ....	116
Tabela 4.27 Erros médios obtidos por meio de cálculos de <i>flash</i> dos óleos 2 e 3 apresentados por PAN <i>et al.</i> (1997), A, e dos óleos 3 e 4 apresentados por PEDERSEN <i>et al.</i> (1991), B, para análise do efeito do número de pseudocomponentes em quatro conjuntos de metodologias de caracterização.....	118
Tabela 4.28 Influência de cada um dos termos presentes na exponencial da Equação 3.20 no cálculo do equilíbrio sólido-líquido da curva presente na região de maior temperatura da Figura 4.23. ....	131



# Lista de Símbolos

## Latinos

$a$	Parâmetro genérico.
$A$	Parâmetro genérico.
$\%A$	Percentual de aromáticos.
$b$	Parâmetro genérico.
$B$	Parâmetro genérico.
$c$	Parâmetro genérico.
$C$	Número genérico de componentes.
$CH$	Razão mássica entre carbono e hidrogênio.
$C_{n^+}$	Fração de óleo não caracterizada iniciada no hidrocarboneto contendo $n$ carbonos em sua cadeia.
$\Delta Cp$	Diferença entre capacidades caloríficas do líquido e do sólido.
$d$	Distância utilizada no método de MONTEL e GOUEL (1984).
$D$	Parâmetro genérico.
$dl$	Densidade de líquido a 20°C em g/cm <sup>3</sup> .
$d_i$	Termo da equação da $TPD$ referente ao componente $i$ na fase de referência.
$ds$	Densidade.
$ds_{n^+}$	Densidade da fração $C_{n^+}$ .
$dM$	Passo infinitesimal da massa molar.
$e$	Parâmetro genérico.
$\delta e$	Variação infinitesimal da fase.
$f$	Função resíduo.
$F$	Se referente à etapa de caracterização, representa a função objetivo. Senão, representa um número de fases genérico.
$F_{bulk}$	Número de fases <i>bulk</i> .
$F_{inc}$	Número de fases incipientes.
$F^s$	Número de fases sólidas.
$\widehat{fug}$	Fugacidade.
$\widehat{fug}^F$	Fugacidade de mistura de fase genérica.
$fug^{F^{puro}}$	Fugacidade de componente puro em fase genérica.
$fug^{l^{puro}}$	Fugacidade de componente puro na fase líquida.
$\widehat{fug}^{ref}$	Fugacidade de mistura na fase de referência.
$fug^{s^{puro}}$	Fugacidade de componente puro na fase sólida.
$\partial f / \partial S$	Derivada das equações resolvidas no método de Newton em função da variável de especificação.
$\partial f / \partial X$	Matriz Jacobiana.
$\delta G^{ext}$	Varição infinitesimal na energia de Gibbs extensiva.
$H$	Matriz Hessiana.
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão.
$\Delta H_{tot}$	Entalpia total. Soma das entalpias de fusão e de transição cristalina.

$\Delta H_{tr}$	Entalpia de transição cristalina.
$i$	Índice genérico. Normalmente representativo do componente.
$I1$	Índice utilizado no método de MONTEL e GOUEL (1984) para delimitar pseudocomponentes.
$I2$	Índice utilizado no método de MONTEL e GOUEL (1984) para delimitar pseudocomponentes.
$ir$	Índice de refração a 20°C e 1 atm.
$(it)$	Iteração atual do método de substituições sucessivas.
$(it2)$	Iteração atual do método de Newton.
$j$	Índice genérico. Normalmente representativo da fase.
$J$	Matriz Jacobiana.
$k$	Índice genérico.
$K$	Fator de equilíbrio.
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária.
$l$	Índice genérico.
$L$	Função de Lagrangeana.
$LMW$	Massa molar limitante.
$LNP$	Índice do último componente a ser incluído em um determinado pseudocomponente.
$m$	Parâmetro genérico.
$\Delta M$	Passo inicial da massa molar.
$MW$	Massa molar.
$MW_{n^+}$	Massa molar referente à fração $C_{n^+}$ .
$MW_{nmin}$	Fração mais leve gerada no <i>splitting</i> .
$MW_N$	Massa molar da última fração gerada no <i>splitting</i> .
$MW_{NP}$	Massa molar limitante do pseudocomponente.
$\overline{MW}$	Massa molar média calculada no método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$n$	Número de carbonos.
$n_0$	Número de carbonos mínimo para que possam ser utilizadas as correlações de MARANO e HOLDER (1997).
$nmin$	Número de carbonos da fração mais leve gerada no <i>splitting</i> .
$N$	Número de carbonos da última fração gerada no <i>splitting</i> .
$Nexp$	Número de dados experimentais.
$NP$	Número de pseudocomponentes.
$Nprop$	Número de propriedades conhecidas.
$\delta n$	Variação no número de mols da fase de referência.
$\%N$	Percentual de naftênicos.
$p$	Densidade de probabilidade.
$\bar{p}_k$	Fator de ponderação da propriedade $k$ utilizado no método de MONTEL e GOUEL (1984).
$P$	Se relacionado ao método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983), representa a probabilidade cumulativa. Senão, refere-se a pressão.

$P_0$	Pressão de referência.
$P_c$	Pressão crítica.
$P_f$	Pressão de fusão.
( $pt$ )	Ponto sendo calculado.
$\%P$	Percentual de parafinas.
$Q$	Termo utilizado no método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$R$	Constante universal dos gases ideais.
$RI$	Intercepto da expressão do índice de refração.
$S$	Variável de especificação.
$\bar{S}$	Parâmetro do método de AHMED et al. (1984).
$SG$	Gravidade específica a 60°F.
$\Delta S$	Passo aplicado na variável especificada.
$T$	Temperatura.
$T_b$	Temperatura de ebulição.
$T_c$	Temperatura crítica.
$T_f$	Temperatura de fusão.
$tm$	Distância ao plano tangente da energia de Gibbs modificada.
$tm^{pe}$	Ponto estacionário da distância ao plano tangente da energia de Gibbs modificada.
$Tr$	Temperatura reduzida.
$tpd$	Distância ao plano tangente da energia de Gibbs reduzida.
$TPD$	Distância ao plano tangente da energia de Gibbs.
$tpd^{pe}$	Ponto estacionário da distância ao plano tangente da energia de Gibbs reduzida.
$T_{tr}$	Temperatura de tensão cristalina da parafina.
$U$	Termo utilizado no método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$V$	Volume molar.
$V^l$	Volume molar de líquido.
$V^s$	Volume molar de sólido.
$VGC$	Constante viscosidade densidade relativa
$VGF$	Função viscosidade densidade relativa.
$V_{S_{100}}$	Viscosidade Saybolt universal a 100°F
$V_{S_{210}}$	Viscosidade Saybolt universal a 210°F
$\Delta V$	Diferença entre volumes molares do líquido e do sólido.
$w$	Composição da fase teste.
$\mathbf{w}$	Vetor de composições da fase teste.
$W$	Variável de estabilidade que simula a composição.
$\mathbf{W}$	Vetor de variáveis $W$ .
$WAT$	Temperatura de aparição de cera
$W_T$	Somatório das variáveis $W$ .
$x$	Composição de fase genérica.

$\mathbf{X}$	Vetor de variáveis independentes.
$x^l$	Composição da fase líquida.
$\mathbf{x}^l$	Vetor de composições da fase líquida.
$x^{ref}$	Composição da fase de referência.
$\mathbf{x}^{ref}$	Vetor de composições da fase de referência.
$x^s$	Composição da fase sólida.
$X_S$	Variável independente especificada.
$\partial\mathbf{X}/\partial S$	Vetor de sensibilidades.
$y$	Composição da fase vapor.
$\mathbf{y}$	Vetor de composições da fase vapor.
$Y$	Propriedade genérica.
$Y_0$	Valor mínimo da propriedade $Y$ .
$Y_\infty$	Valor máximo da propriedade $Y$ .
$z$	Fração molar da composição global.
$\mathbf{z}$	Vetor de frações molares da composição global.
$z_{n^+}$	Fração molar da composição global referente à fração $C_{n^+}$ .

## Gregos

$\alpha$	Parâmetro do método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$\beta$	Parâmetro do método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983), ou, na parte de algoritmo, fração molar de fase genérica no sistema.
$\bar{\beta}$	Parâmetro das correlações de MARANO e HOLDER (1997).
$\beta_{bulk}$	Fração molar da fase <i>bulk</i> no sistema.
$\beta_{inc}$	Fração molar da fase incipiente no sistema.
$\beta^v$	Fração molar da fase vapor no sistema.
$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker.
$\eta$	Parâmetro do método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$\gamma^l$	Coefficiente de atividade da fase líquida.
$\gamma^s$	Coefficiente de atividade da fase sólida.
$\bar{\gamma}$	Parâmetro das correlações de MARANO e HOLDER (1997).
$\Gamma$	Função gama.
$\hat{\phi}$	Coefficiente de fugacidade.
$\hat{\phi}^l$	Coefficiente de fugacidade de mistura da fase líquida.
$\hat{\phi}^{ref}$	Coefficiente de fugacidade de mistura da fase de referência.
$\hat{\phi}^v$	Coefficiente de fugacidade de mistura da fase vapor.
$\lambda$	Multiplicador de Lagrange.
$\mu$	Potencial químico.
$\mu^{gi}$	Potencial químico de gás ideal.
$\mu^l$	Potencial químico da fase líquida.
$\mu^{spuro}$	Potencial químico de fase sólida pura.

$\mu^v$	Potencial químico da fase vapor.
$\nu_{100}$	Viscosidade cinemática a 100°F.
$\nu_{210}$	Viscosidade cinemática a 210°F.
$\omega$	Fator acêntrico.
$\Omega$	Fator de ponderação utilizado nas regras de mistura da caracterização.
$\tau$	Termo do método de <i>splitting</i> de WHITSON (1983).
$\theta$	Propriedade genérica.
$\theta_{exp}$	Propriedade genérica experimental.
$\theta_{calc}$	Propriedade genérica calculada.
$\theta_{\infty}$	Parâmetro da correlação proposta por RIAZI e AL-SAHHAF (1995).
$\xi$	Argumento da função gama de três parâmetros cuja densidade de probabilidade é calculada.
$\chi$	Propriedade genérica normalizada pela fração molar.
$\zeta$	Variáveis de integração da função gama.

# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 - Contextualização

A extração de petróleo teve seu início há mais de cem anos, sendo que seu comércio começou a ser melhor regulamentado nos anos sessenta e, hoje, o petróleo é a principal fonte de energia utilizada no mundo. (OPEC, 2016)

Antes de tomar sua forma final, seja como combustíveis, plásticos ou solventes, por exemplo, o petróleo passa por diversas etapas, como extração, transporte, refino e processamento. Durante estas etapas, o petróleo é submetido a diversas condições físicas, como baixas temperaturas e elevadas pressões, condições as quais podem ser responsáveis por desencadear a precipitação de diversos compostos. Este fenômeno é indesejado, uma vez que pode causar entupimentos em tubulações e danificação de equipamentos, o que gera queda na produção e prejuízo para a indústria. (WEINGARTEN e EUCHNER, 1988; LIRA-GALEANA *et al.*, 1996; COUTINHO, 1998; DARIDON e DAUPHIN, 1999; COUTINHO e DARIDON, 2001; JI *et al.*, 2004; GHANAEI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2013)

Uma das classes de compostos que muito comumente precipita é conhecida como cera, a qual tem de 75% a 100% de parafinas em sua composição (HIMRAN *et al.*, 1994). As parafinas são alcanos, ou seja, compostos de cadeias acíclicas, saturadas e homogêneas, cujo tamanho de cadeia normalmente presente no óleo pode chegar a ter sessenta átomos de carbonos (HIMRAN *et al.*, 1994; PHILP, 1994; WANG *et al.*, 2013).

Mesmo óleos contendo pequenas proporções de parafinas podem ser responsáveis por gerar severos danos causados por precipitação das mesmas (PEDERSEN *et al.*, 1991). Apesar de diversos esforços, a precipitação de parafinas continua sendo um problema sem solução (COUTINHO, 1998), por problemas de modelagem, de algoritmo e de caracterização.

## 1.2 - Motivação

Muitas vezes, a precipitação de parafinas é combatida por meio de inibidores químicos, tratamentos térmicos ou mecanicamente, como pelo método de *pigging*. Estas metodologias utilizadas para contornar a deposição de sólidos em tubulações implicam na adição de elevados custos às indústrias do ramo (COUTINHO, 1998; DARIDON e DAUPHIN, 1999; JI *et al.*, 2004).

Sendo assim, uma forma alternativa às metodologias acima citadas seria a prevenção da precipitação, a qual poderia ser alcançada uma vez que seja conhecido o comportamento termodinâmico do óleo com o qual está se trabalhando. Sabendo-se as condições em que a cera irá precipitar, pode-se ajustar a pressão da tubulação, de forma reduzir ou sair completamente da zona de precipitação, ou até mesmo planejar a planta de acordo com as condições de temperatura e pressão que deverão ser utilizadas para evitar-se problemas causados por aparição de parafinas sólidas. (HANSEN *et al.*, 1988; COUTINHO, 1998; DARIDON e DAUPHIN, 1999; JI *et al.*, 2004; GHANAEI *et al.*, 2007)

Com isto em mente, diversos modelos foram desenvolvidos na tentativa de prever as condições em que ocorre a precipitação de cera (PEDERSEN *et al.*, 1991) e inúmeras metodologias de caracterização, seja experimental ou por correlações teóricas, para descrever a composição e as propriedades físicas do óleo. Contudo, apesar dos avanços obtidos na capacidade de prever o comportamento termodinâmico de óleos (KATZ e FIROOZABADI, 1978), grande parte dos métodos apresentados continuam não sendo capazes de prever satisfatoriamente o comportamento experimental do petróleo (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Além disso, grande parte dos simuladores desenvolvidos para estes fins apresentam custos computacionais muito elevados (HONG, 1982).

Sendo assim, continua mostrando-se necessário o desenvolvimento de um simulador de baixo custo computacional capaz de prever corretamente o comportamento termodinâmico do petróleo e das regiões de precipitação de parafinas.

### 1.3 - Objetivos

Tendo em vista os problemas encontrados envolvendo a precipitação de parafinas, este trabalho tem como principal foco o desenvolvimento de um algoritmo de baixo custo computacional com análise de estabilidade acoplada capaz de realizar cálculos de *flash* e traçar envelopes de fases completos de forma totalmente automatizada, o que implica em simplicidade para o usuário, que possibilite o cálculo de qualquer equilíbrio envolvendo as fases sólida parafínica, líquida e vapor.

Adicionalmente, o algoritmo deverá contar com diversas metodologias de caracterização do óleo, o que fornecerá versatilidade ao programa, visando obtenção da melhor descrição física possível da amostra de óleo estudada.

## 1.4 - Estrutura da Dissertação

No Capítulo 2, é realizada uma revisão da literatura, na qual são explorados métodos de *splitting*, *lumping*, regras de mistura, análise PNA e correlações para cálculo de propriedades, etapas constituintes da caracterização do óleo. São apresentados também alguns modelos existentes para descrição de fase sólida parafínica, o algoritmo para cálculo de envelopes de fases bifásicos e a análise de estabilidade via distância ao plano tangente de Gibbs.

No Capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada para generalizar, automatizar e implementar a predição de fase sólida no algoritmo base, e para implementação da fase de caracterização.

No Capítulo 4, são apresentados resultados obtidos por meio da comparação dos diversos métodos de caracterização implementados, envelopes de fases gerados utilizando-se o algoritmo desenvolvido e estudos acerca do efeito do fator de Poynting e da adição de CO<sub>2</sub> a elevadas pressões na variação da *WAT*.

No Capítulo 5, são exibidas as conclusões obtidas no presente trabalho e sugestões para trabalhos futuros, visando aperfeiçoar sua versatilidade, aumentar a velocidade do programa desenvolvido e melhorar suas predições.



# Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentado o que foi encontrado na literatura acerca dos principais temas abordados no presente trabalho: Caracterização de amostras de petróleo, análise de estabilidade de fases, algoritmo para equilíbrio de fases e modelos para descrição de precipitação de parafinas.

## 2.1 - Caracterização

O petróleo pode possuir em sua composição  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  e hidrocarbonetos cujos tamanhos de cadeia podem variar de um carbono (metano) a números superiores a oitenta carbonos, por exemplo (NAJI, 2006).

Em geral, o petróleo costuma ser caracterizado de duas formas: Por cromatografia ou por temperatura de ebulição (PEDERSEN *et al.*, 1984b). Os constituintes mais leves do petróleo, como metano, etano, propano, butano e pentano, são bem caracterizados de forma individual (NAJI, 2006; SANCET, 2007; RODRIGUEZ *et al.*, 2008). Normalmente, no processo de caracterização, são atribuídos aos compostos massa molar, densidade e temperatura de ebulição (SANCET, 2007). Compostos mais pesados, por outro lado, são mais difíceis de serem caracterizados. Isso se dá pois o aumento do número de isômeros para um dado tamanho de cadeia é diretamente proporcional ao número de carbonos na cadeia. Em outras palavras, quanto maior o número de carbonos na cadeia, maior o número de isômeros do composto. Compostos com oito carbonos na cadeia, por exemplo, são caracterizados como uma fração  $C_8$ , pois existem diversos compostos presentes no petróleo com oito carbonos na cadeia que são caracterizados de forma agrupada. Conforme o número de carbonos na cadeia aumenta, além de mais isômeros com o mesmo número de carbonos serem incluídos na fração caracterizada, compostos com diferentes números de carbonos também passam a ser caracterizados juntamente na mesma fração, uma vez que, devido a diferenças estruturais nas moléculas, um composto com quinze carbonos na cadeia, por exemplo, pode possuir temperatura de ebulição parecida com a de um composto com dezoito carbonos na cadeia. (WHITSON e BRULÉ, 2000; PEDERSEN e CHRISTENSEN, 2007)

Sendo assim, os compostos cuja caracterização não é possível ser realizada com exatidão desejável são agrupados em um único composto conhecido como fração  $C_{n+}$ , em que "n" simboliza o número de carbonos na cadeia do primeiro grupamento de compostos sem caracterização individual. Esta fração  $C_{n+}$  então é caracterizada de forma a serem

obtidas densidade e massa molar médias da fração. (WHITSON, 1983; AHMED *et al.*, 1984; WHITSON e BRULÉ, 2000; NAJI, 2006; SANCET, 2007; RODRIGUEZ *et al.*, 2008)

Estudos comprovam que utilizar diretamente os dados da caracterização média da fração  $C_{n+}$  para o cálculo de propriedades críticas desencadeia em má qualidade da predição do comportamento termodinâmico do óleo (WHITSON, 1983; AHMED *et al.*, 1985; BEHRENS e SANDLER, 1988; NAJI, 2006; WANG *et al.*, 2013). Com isso, surge a necessidade de melhor caracterizar a fração  $C_{n+}$ , o que é realizado por meio do seguinte conjunto de procedimentos (BEHRENS e SANDLER, 1988; ZUO e ZHANG, 2000; SANCET, 2007; DUAN *et al.*, 2013): *Splitting*, *lumping*, regra de mistura, análise PNA e correlações para cálculo de propriedades (NAJI, 2006; DUAN *et al.*, 2013). Cada um destes procedimentos é explicado em detalhes nos subcapítulos a seguir.

### 2.1.1 - *Splitting*

O *splitting* é um procedimento empregado para repartir a fração  $C_{n+}$  em frações definidas por um número de carbono médio e propriedades médias constantes, como exposto na Figura 2.1 (PEDERSEN *et al.*, 1984a; NAJI, 2011). Desta forma, busca-se reproduzir a distribuição real de frações molares com relação ao número de carbonos das frações que compõem a fração  $C_{n+}$  (DUAN *et al.*, 2013).

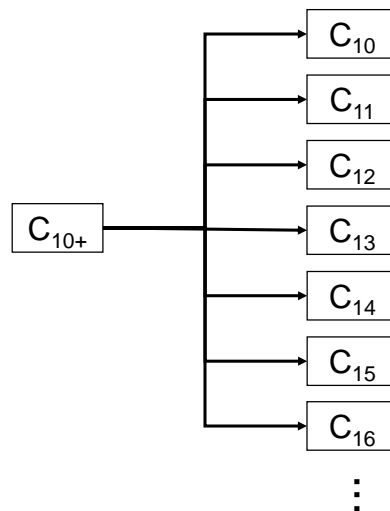


Figura 2.1 Diagrama de blocos representativo do procedimento de *splitting* aplicado a uma fração  $C_{10+}$ .

Diz-se que cada fração gerada possui um número de carbonos médio pois cada uma engloba compostos com diferentes números de carbono, porém com propriedades

parecidas. A cada uma das frações geradas são atribuídas fração molar, massa molar e densidade de acordo com uma heurística pré-determinada. Para que o *splitting* seja fisicamente consistente, é necessário que as restrições dadas pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, relacionadas respectivamente às frações molares, às massas molares e às densidades, sejam respeitadas (AHMED, 2007). Nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3,  $N$  é o número de carbonos que representa o último grupo a ser incluído no *splitting*.

$$\sum_{i=n}^N z_i = z_{n+} \quad 2.1$$

$$\sum_{i=n}^N MW_i z_i = MW_{n+} z_{n+} \quad 2.2$$

$$\sum_{i=n}^N \frac{MW_i z_i}{ds_i} = \frac{MW_{n+} z_{n+}}{ds_{n+}} \quad 2.3$$

A seguir são apresentados alguns dos métodos de *splitting* mais utilizados na literatura.

#### 2.1.1.1 - Método de Lohrenz *et al.*

LOHRENZ *et al.* (1964) desenvolveram uma expressão com forma exponencial quadrática, como apresentado na Equação 2.4, visando prever a distribuição molar de compostos na fração  $C_{7+}$  em amostras de gás condensados de petróleo. Para isso, foi suposto que as frações molares de todos os compostos com menos de seis carbonos sejam conhecidas, tal como a fração molar do conjunto formado por todos os isômeros com seis carbonos na cadeia. Adicionalmente, deve-se conhecer a fração molar e a massa molar da fração  $C_{7+}$ .

$$z_i = z_6 \exp(A(n_i - 6)^2 + B(n_i - 6)) \quad 2.4$$

Na Equação 2.4,  $A$  e  $B$  são parâmetros a serem estimados e  $z_i$  e  $n_i$  correspondem à fração molar e ao número de carbonos da fração de índice  $i$ .

Como gás condensados de petróleo são ricos em compostos leves e possuem contribuição muito pequena de compostos pesados, o método foi desenvolvido de forma a prever elevadas frações molares para números de carbono próximo de seis e rápido

decréscimo da fração molar conforme aumento do número de carbonos. LOHRENZ *et al.* (1964) sugerem que o método seja utilizado no intervalo de número de carbonos entre sete e quarenta.

LOHRENZ *et al.* (1964) estimam os parâmetros  $A$  e  $B$  de forma a satisfazer as Equações 2.1 e 2.2, ou seja, resolve-se um sistema em que deseja-se obter dois parâmetros a partir de duas equações, o que pode ser realizado diretamente pelo método de Newton, por exemplo.

Deve-se notar que a expressão desenvolvida vem de uma forma mais primitiva, apresentada na Equação 2.5, em que existe um terceiro parâmetro  $D$ , a fração molar do grupo de seis carbonos não é utilizada como parâmetro e em vez do número seis aparecer na exponencial, é utilizado o termo  $(n - 1)$ , que representa a última fração caracterizada antes da fração  $C_{n+}$ . A partir da Equação 2.5 é possível observar que LOHRENZ *et al.* (1964) fixaram o valor de  $n$  em sete e pré-determinaram o parâmetro  $D$  de forma que a fração molar do grupo de seis carbonos calculada pela expressão seja sempre idêntica à experimental.

$$z_i = \exp(A(i - (n - 1))^2 + B(i - (n - 1)) + D) \quad 2.5$$

Partindo-se da Equação 2.5, pode-se generalizar o método de forma a possibilitar a sua utilização para qualquer que seja o valor  $n$  da fração  $C_{n+}$ . Uma alternativa para a estimação dos parâmetros  $A$  e  $B$  seria ajustá-los diretamente às frações já caracterizadas com número de carbonos iguais a  $n - 2$  e  $n - 3$ . Quando esta metodologia for aplicada, deve-se ter o cuidado de posteriormente conferir a validade das restrições apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2, uma vez que agora os parâmetros não estão sendo estimados de forma a satisfazê-las obrigatoriamente.

#### 2.1.1.2 - Método de Pedersen *et al.*

Este método, desenvolvido por PEDERSEN *et al.* (1982) sugere que o número de carbonos que representa cada fração possui relação logarítmica com sua fração molar em amostras de óleos leves, conforme descrito pela Equação 2.6.

$$z_i = \exp(A.n_i + B) \quad 2.6$$

Na Equação 2.6,  $A$  e  $B$  são parâmetros a serem estimados e  $n_i$  representa o número de carbonos do grupo cuja fração molar será calculada. PEDERSEN *et al.* (1984a) sugere que os dois parâmetros sejam estimados a partir dos dados experimentais conhecidos das frações mais leves por meio do método dos mínimos quadrados. Neste caso, seleciona-se quantos pontos experimentais deseja-se utilizar para estimar os parâmetros e cria-se uma função objetivo definida como a soma dos quadrados das diferenças entre as frações molares experimentais dos compostos leves e suas respectivas frações molares calculadas pelo presente método. O sistema a ser resolvido é então composto por duas equações: Uma definida como a derivada da função objetivo em função do parâmetro  $A$  e outra definida como a derivada em função de  $B$ .

Assim como qualquer método de *splitting*, a distribuição obtida deve satisfazer as restrições apresentadas nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3. Como os dois parâmetros não foram estimados de forma a automaticamente satisfazê-las, deve-se posteriormente desenvolver alguma metodologia para conferir se o resultado do método tem sentido físico de acordo com as restrições de fração molar, massa molar e densidade. (PEDERSEN *et al.*, 1984a)

Como o método proposto apresenta evolução assintótica, não é possível afirmar até que número de carbono deve-se calcular as frações molares. Dependendo do caso, pode ser necessário criar, ao final do cálculo, uma nova fração  $C_{n+}$  composta pelo resíduo mais pesado,  $C_{50+}$ , por exemplo, a qual o método pode não possibilitar o cálculo devido a seu caráter assintótico. (PEDERSEN *et al.*, 1984a)

Uma alternativa para a estimação dos parâmetros é, em vez de ajustá-los diretamente aos dados experimentais conhecidos, ajustá-los às restrições. Desta forma, não será necessário após o cálculo conferir se as restrições estão sendo satisfeitas, porém a qualidade da predição pode ser inferior se comparada à metodologia de estimação sugerida por PEDERSEN *et al.* (1982).

### 2.1.1.3 - Método de Katz

Originalmente, este é um método gráfico, que foi desenvolvido por KATZ (1983) a partir da análise estendida de seis amostras de gás condensados de petróleo. O método consiste basicamente em um gráfico em escala semilog que relaciona a fração molar do óleo com o número de carbonos da fração analisada. O gráfico descreve a variação da fração molar observada entre as frações contendo sete carbonos na cadeia e vinte e cinco carbonos. A incerteza envolvida na resposta do método começa a aumentar rapidamente

a partir de frações com vinte carbonos na cadeia, podendo chegar a mais de 200% para frações com vinte e cinco carbonos.

Na literatura, este método comumente é apresentado por meio de uma expressão, representada pela Equação 2.7, a qual é deduzida considerando-se que o óleo que deseja-se estudar foi caracterizado até uma fração  $C_{7+}$ . (AHMED, 2007)

$$z_i = 1,38205z_{7+} \exp(-0,25903n_i) \quad 2.7$$

Na Equação 2.7,  $n_i$  representa o número de carbonos da fração sendo calculada e o parâmetro  $z_{7+}$  corresponde à fração molar do grupamento  $C_{7+}$ . (AHMED, 2007)

O método pode ser utilizado para realizar o *splitting* de amostras cuja fração  $C_{n+}$  inicie-se em grupos com mais de sete carbonos. Para isso, pode-se calcular a fração molar do grupamento  $C_{7+}$  teórico utilizando-se a Equação 2.1 ou pode-se reestimar os dois parâmetros, 1,38205 e -0,25903, de forma a ajustar a expressão para o número de carbonos da fração  $C_{n+}$ .

#### 2.1.1.4 - Método de Whitson

Diferentemente dos outros métodos apresentados até agora, os quais foram baseados em funções exponenciais, este método é baseado na função gama de três parâmetros, função probabilística para cálculo de densidade de probabilidade.

A derivada da função gama de três parâmetros, apresentada na Equação 2.8, possibilita a descrição de distribuições tanto exponenciais, mais utilizadas para óleos leves, quanto com a forma de uma Gaussiana achatada em sua porção esquerda (conhecida em inglês como “*left-skewed*”), mais utilizada em óleos pesados. Estes tipos de distribuição encontram-se ilustrados na Figura 2.2 (WHITSON, 1983). Na Equação 2.8,  $\xi$  é o argumento de entrada, cuja densidade de probabilidade será calculada.

$$p(\xi) = \frac{(\xi - \eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{(\xi - \eta)}{\beta}\right)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad 2.8$$

O formato da distribuição é controlado de acordo com os valores atribuídos aos parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\eta$ . O parâmetro  $\eta$  determina o ponto em que a densidade de probabilidade é zero. O parâmetro  $\alpha$  determina a forma da distribuição. Se  $\alpha$  for igual a um, a função assume forma exponencial. Para valores de  $\alpha$  menores que um, a função assume a forma de exponenciais com decaimento acelerado. O formato de Gaussiana

achatada na esquerda é obtido para valores de  $\alpha$  superiores a um. O parâmetro  $\beta$  é função dos parâmetros  $\alpha$  e  $\eta$  e da massa molar na fração  $C_{n^+}$ , como demonstrado na Equação 2.9 (WHITSON, 1983). Para valores de  $\alpha$  e  $\eta$  constantes, quanto maior o valor de  $MW_{n^+}$ , maior será o valor de  $\beta$ . Para  $\alpha$  menor ou igual a um, a forma exponencial decai mais vagorosamente, enquanto para  $\alpha$  maior que um a Gaussiana torna-se mais larga.

$$\beta = \frac{MW_{n^+} - \eta}{\alpha} \quad 2.9$$

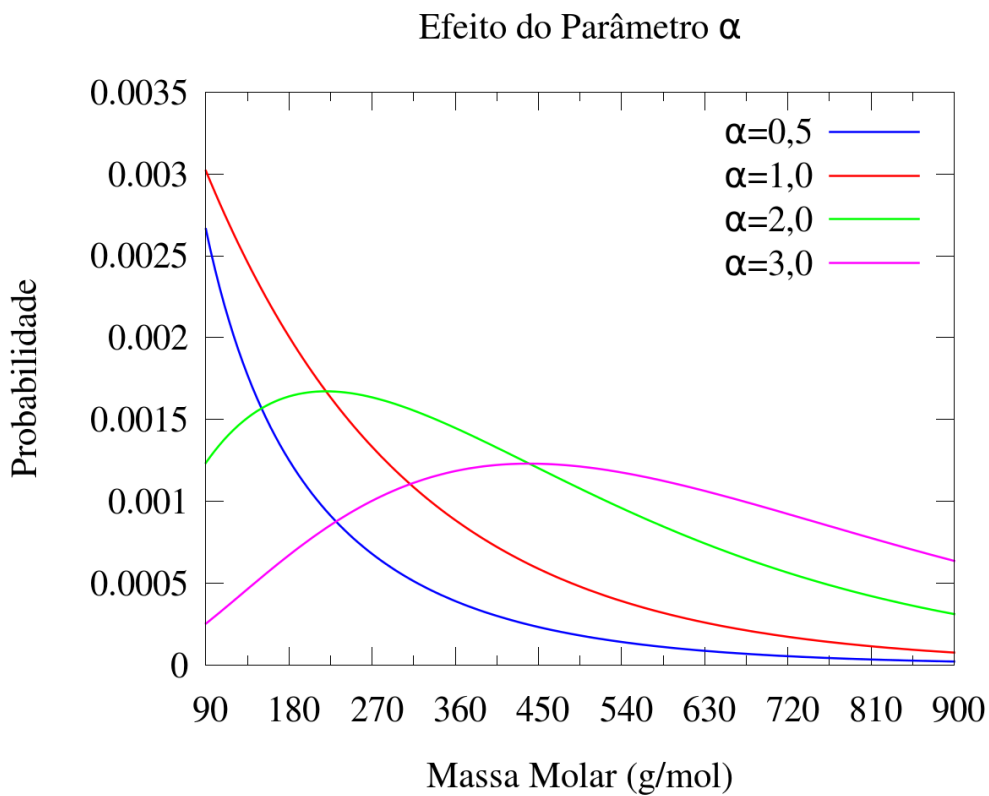


Figura 2.2 Efeito do parâmetro  $\alpha$  na distribuição gerada pela função gama de três parâmetros com  $\beta=220$  e  $\eta=90$ .

Na Equação 2.8,  $\Gamma(\alpha)$  é a função gama com argumento alfa. Esta função é definida pela integral apresentada na Equação 2.10, na qual  $\zeta$  é uma variável de integração. Quando o argumento  $\alpha$  é inteiro, a função  $\Gamma$  retorna o valor do fatorial de  $\alpha - 1$ , como demonstrado na Equação 2.11. Em outras palavras, o fatorial é um caso especial da função  $\Gamma$  para argumentos inteiros. (ABRAMOWITZ e STEGUN, 1970)

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} \zeta^{\alpha-1} \exp(-\zeta) d\zeta \quad 2.10$$

$$\Gamma(\alpha) = (\alpha - 1)! \quad 2.11$$

A função de probabilidade cumulativa é dada pela Equação 2.12. Nesta etapa, é calculada a probabilidade cumulativa por  $\eta$ , que é a massa molar na qual a densidade de probabilidade é zero, e pela massa molar de uma determinada fração.

$$P(MW) = \int_{\eta}^{MW} p(\xi) d\xi \quad 2.12$$

A integração analítica da Equação 2.8, tal como indicado pela Equação 2.12, é apresentada na Equação 2.13, em que o termo  $\tau$  é representado pela Equação 2.14.

$$P(MW) = \exp(-\tau) \sum_{j=0}^{\infty} \left[ \frac{\tau^{\alpha+j}}{\Gamma(\alpha + j + 1)} \right] \quad 2.13$$

$$\tau = \frac{(MW - \eta)}{\beta} \quad 2.14$$

WHITSON (1983) sugere uma simplificação para a Equação 2.13, apresentada na Equação 2.15, visando a retirar o cálculo da função  $\Gamma$  de dentro do somatório. Para fins de facilitar a programação do método, WHITSON (1983) sugere que o somatório presente na Equação 2.15 seja realizado de forma que seu cálculo seja interrompido quando a diferença entre seu valor para um dado  $j$  e para  $j - 1$  seja inferior a  $10^{-6}$ .

$$P(MW) = \frac{\tau^{\alpha} \exp(-\tau)}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \left[ \frac{\tau^j}{(\alpha + j)!} \right] \quad 2.15$$

A Equação 2.15 é a base para o cálculo das frações molares e das massas molares para uma fração hipotética de índice  $i$ . Cada fração hipotética é calculada com base em intervalos delimitados por dois grupos de número de carbonos adjacentes. Por exemplo, se está sendo analisada uma fração  $C_{10+}$ , a primeira fração hipotética a ser calculada terá como base os intervalos delimitados pelos grupos com tamanhos de cadeia iguais a dez e onze carbonos. São calculadas as probabilidades cumulativas para os grupos com dez e onze carbono e subtrai-se uma da outra, encontrando-se assim a probabilidade cumulativa



da fração existente entre os limites de dez e onze carbonos. Para calcular a fração molar desta fração, multiplica-se sua probabilidade cumulativa pela fração molar do grupamento  $C_{n+}$ , como demonstrado na Equação 2.16. Para fins didáticos e de melhor compreensão, cada fração calculada está relacionada a um grupo de número de carbonos na cadeia. Sendo assim, no exemplo acima, a fração calculada representa o grupo com dez carbonos na cadeia. A próxima fração a ser calculada, que será delimitada pelos grupos com onze e doze carbonos na cadeia, representará o grupo com onze carbonos na cadeia e assim por diante.

$$z_i = z_{n+}(P(MW_i) - P(MW_{i-1})) \quad 2.16$$

A massa molar média da fração de índice  $i$  é calculada a partir da Equação 2.17, na qual algumas probabilidades cumulativas são calculadas utilizando-se o valor de  $\alpha$  original e outras o valor de  $\alpha$  acrescido de um, como indicado nos parênteses de cada probabilidade.

$$\overline{MW}_i = \eta + \alpha\beta \frac{P(MW_i, \alpha + 1) - P(MW_{i-1}, \alpha + 1)}{P(MW_i, \alpha) - P(MW_{i-1}, \alpha)} \quad 2.17$$

WHITSON e BRULÉ (2000), a fim de simplificar o método de WHITSON (1983) e torná-lo mais fácil de se programar, sugerem uma reestruturação dos cálculos das probabilidades cumulativas, como exposto nas Equações 2.18 e 2.19, em que os termos  $Q$  e  $U$  são calculados a partir das expressões apresentadas nas Equações 2.20 e 2.21.

$$P(MW_i, \alpha + 1) = Q(U - 1/\alpha) \quad 2.18$$

$$P(MW_i, \alpha) = QU \quad 2.19$$

$$Q = \frac{\tau^\alpha \exp(-\tau)}{\Gamma(\alpha)} \quad 2.20$$

$$U = \sum_{j=0}^{\infty} \tau^j \left[ \prod_{k=0}^j \alpha + k \right]^{-1} \quad 2.21$$

Na Equação 2.21, o somatório é resolvido da mesma forma proposta por WHITSON (1983). WHITSON e BRULÉ (2000) sugerem também a utilização de uma aproximação, apresentada por ABRAMOWITZ e STEGUN (1970), para o cálculo da função  $\Gamma$ , como demonstrado na Equação 2.22. Os coeficientes  $A_i$  encontram-se listados na Tabela 2.1.

$$\Gamma(\alpha - 1) = 1 + \sum_{i=1}^8 A_i(\alpha - 1)^i \quad 2.22$$

Tabela 2.1 Coeficientes para cálculo aproximado da função  $\Gamma$ .

$i$	$A_i$
1	-0,577191652
2	0,988205891
3	-0,897056937
4	0,918206857
5	-0,756704078
6	0,482199394
7	-0,193527818
8	0,035868343

Para estimar o parâmetro  $\alpha$ , WHITSON (1983) apresenta um método empírico, que só pode ser utilizado para valores de  $\alpha$  superiores a um, e uma série de metodologias baseadas no método dos mínimos quadrados para ajustar o parâmetro a dados experimentais. Uma destas metodologias, muito brevemente abordada por WHITSON (1983), tem como base a “massa molar limitante”. Mais tarde, esta teoria foi mais bem descrita por RODRIGUEZ *et al.* (2008) e por DUAN *et al.* (2013).

A metodologia de estimação do parâmetro  $\alpha$  baseada na massa molar limitante utiliza o método dos mínimos quadrados, como demonstrado na Equação 2.23, de forma a ajustar a massa molar média da fração  $i$ , calculada por meio da Equação 2.17, à massa molar teórica utilizada para definir o grupo com tamanho de cadeia de carbonos relacionado à fração  $i$ . Este procedimento é realizado de forma a ajustar as massas molares dos componentes caracterizados, ou seja, com menor número de carbonos que a fração  $C_{n+}$ , à massa molar média encontrada pelo método de WHITSON (1983). Desta forma, o parâmetro  $\alpha$  é estimado com base na distribuição já descrita pelos dados experimentais. Na Equação 2.23,  $N_{exp}$  representa o número de dados experimentais utilizados no método dos mínimos quadrados e  $F$  a função objetivo a ser minimizada. Para facilitar a visualização do procedimento de estimação do parâmetro  $\alpha$  por meio do

método de *LMW* abordado por RODRIGUEZ *et al.* (2008) e DUAN *et al.* (2013), um diagrama de blocos é apresentado na Figura 2.3.

$$F = \sum_i^{Nexp} (\overline{MW}_i - MW_i)^2 \quad 2.23$$

Primeiramente, determina-se o número de dados experimentais que será utilizado para a estimação. A fração  $C_{n+}$  deve ser atualizada de forma a incluir em si os compostos que serão utilizados como dados experimentais para o ajuste. Por exemplo, se uma amostra está caracterizada até a fração  $C_{10+}$  e deseja-se utilizar as frações  $C_7$ ,  $C_8$  e  $C_9$  para ajustar  $\alpha$ , estas deverão ser retiradas da fração  $C_{10+}$ , gerando-se uma fração  $C_{7+}$ . Este procedimento pode ser realizado utilizando-se as Equações 2.1, 2.2 e 2.3.

A próxima etapa é calcular a massa molar média pelo método de WHITSON (1983). Nesta etapa, são calculadas as massas molares limitantes, as quais serão nomeadas *LMW* (do inglês, *Limiting Molecular Weight*). O método de WHITSON (1983) é inicializado e a fração molar do primeiro composto é calculada a partir da Equação 2.24.

$$z_i = z_{n+} (P(LMW_i) - P(LMW_{i-1})) \quad 2.24$$

Na Equação 2.24, a fração molar é calculada por meio da diferença entre a probabilidade cumulativa em  $LMW_{i-1}$ , que para o primeiro composto é definido como  $\eta$ , cuja probabilidade cumulativa por definição é zero, e em  $LMW_i$ , que é inicialmente definido como  $LMW_{i-1} + DM$ , em que  $DM$  é um valor de passo inicial na massa molar a ser definido pelo usuário. É sugerido um valor de cinco, porém valores inferiores podem ser utilizados de forma a tornar o método mais conservador. O valor encontrado para a fração molar do composto é então comparada com a fração molar experimental já conhecida do próprio composto. Se a fração molar calculada for inferior à fração molar experimental, soma-se a  $LMW_i$  um passo “infinitesimal” de massa molar,  $dM$ , que deve ser um valor suficientemente pequeno, como  $10^{-4}$ , e repete-se o procedimento de cálculo da fração molar do primeiro composto. O processo descrito acima é repetido até que a fração molar do primeiro composto ultrapasse a fração molar experimental do mesmo. Deve-se notar que, quanto menor o valor de  $dM$ , melhor será o ajuste entre as frações molares. Uma vez que a fração molar experimental do primeiro composto tenha sido ajustada, calcula-se a massa molar média do intervalo por meio da Equação 2.25.

$$\overline{MW}_i = \eta + \alpha\beta \frac{P(LMW_i, \alpha + 1) - P(LMW_{i-1}, \alpha + 1)}{P(LMW_i, \alpha) - P(LMW_{i-1}, \alpha)}$$

2.25

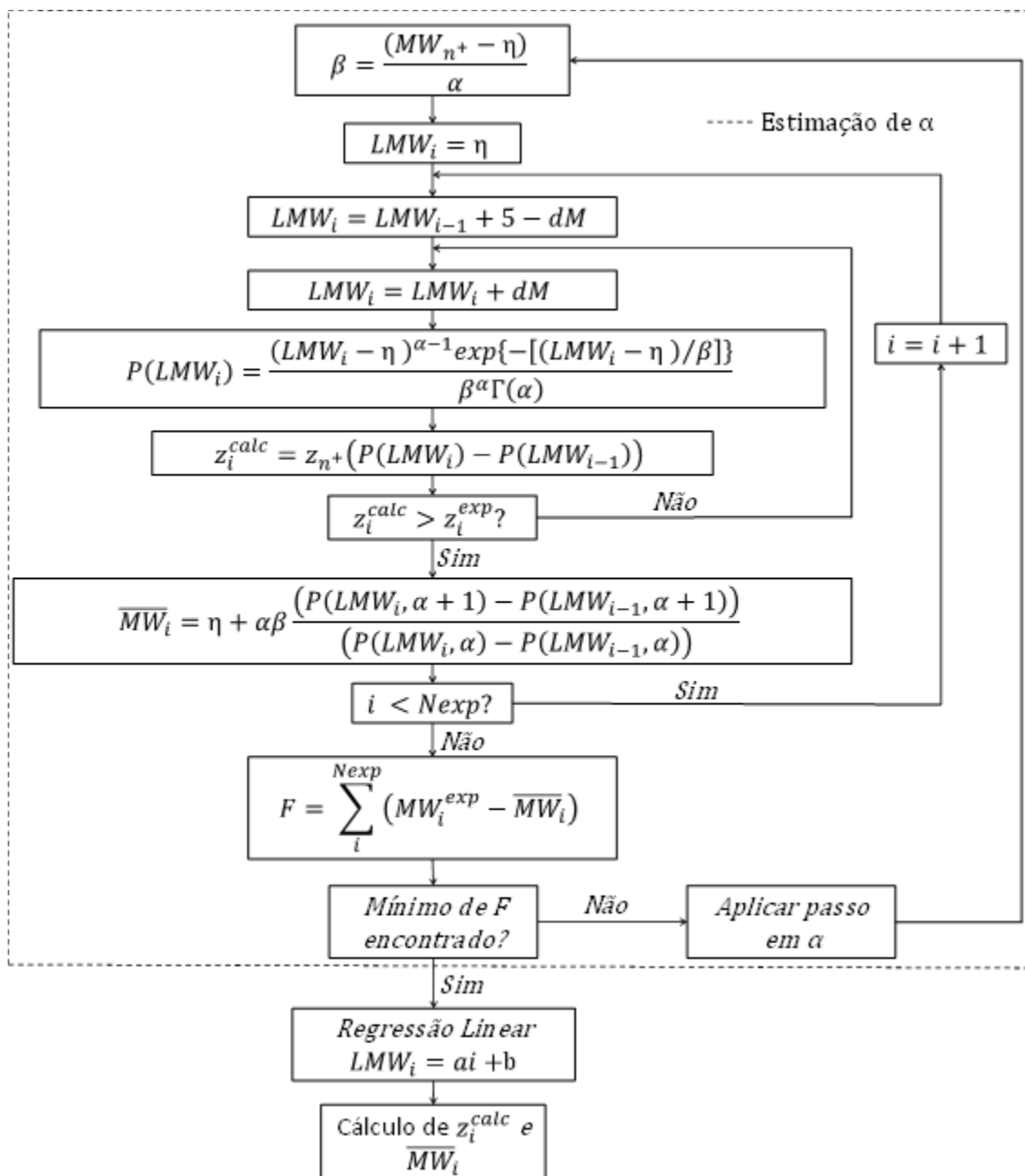


Figura 2.3 Diagrama de blocos representativo do método de *splitting* de WHITSON (1983) com estimação do parâmetro  $\alpha$  baseada na metodologia das massas molares limitantes ( $LMW$ ).

Feito isso, o procedimento é repetido por inteiro para o próximo componente com dado experimental disponível. A partir de agora, é utilizado o  $LMW$  encontrado para o composto anterior no cálculo da probabilidade cumulativa de referência,  $P(LMW_{i-1})$ . O procedimento é repetido para todos os compostos aos quais deseja-se ajustar a curva. Ao

final de todo o processo, a função objetivo dada pela Equação 2.23 é calculada, o passo no parâmetro  $\alpha$  é computado por meio do método de Newton, por exemplo, e todo o procedimento é novamente realizado até que a função objetivo seja minimizada.

Uma vez que seja encontrado o parâmetro  $\alpha$  ótimo, é realizada uma regressão linear com os  $LMW$  calculados, o que possibilitará estimar os  $LMW$  para os componentes que serão gerados no *splitting*.

Para determinar o parâmetro  $\eta$ , WHITSON (1983) sugere a utilização da expressão apresentada na Equação 2.26, em que  $n$  é o número de carbonos da fração  $C_{n+}$ . AL-MESHARI (2004) realiza um estudo abrangente acerca do método de WHITSON (1983) e sugere a utilização de diversas heurísticas para o cálculo de  $\eta$ , como utilizar a massa molar da fração imediatamente anterior à fração  $C_{n+}$  ou utilizar a média aritmética entre a massa molar da parafina mais leve presente na fração  $C_{n+}$  e o do componente imediatamente anterior à fração  $C_{n+}$ .

$$\eta = 14n - 6 \tag{2.26}$$

#### 2.1.1.5 - Método de Ahmed

Utilizando como base amostras de dez gases condensados de petróleo com suas frações  $C_{7+}$  caracterizadas de forma estendida, AHMED *et al.* (1984) notaram que a distribuição de frações molares da fração  $C_{7+}$  possui correlação com as densidades e as massas molares de cada uma das frações incluídas na fração  $C_{7+}$ . Como as amostras possuíam caracterização estendida da fração  $C_{7+}$ , AHMED *et al.* (1984) realizaram o procedimento de calcular, por meio das Equações 2.1, 2.2 e 2.3, as frações molares e as massas molares dos grupos  $C_{8+}$ ,  $C_{9+}$ ,  $C_{10+}$  e assim por diante, até que os dados experimentais possuídos se esgotassem. Ao calcular a razão entre as massas molares das frações  $C_{n+}$ , obtidas por meio das Equações 2.1, 2.2 e 2.3, e a massa molar da fração original  $C_{7+}$  para os dez condensados de petróleo, notou-se que as razões possuíam uma relação linear com o número de carbonos  $n$  da fração  $C_{n+}$  utilizada no numerador e que os coeficientes angulares destas retas era menores para óleos com maior densidade. Assim, AHMED *et al.* (1984) desenvolveram uma correlação, apresentada na Equação 2.27, para o cálculo da massa molar da fração  $C_{n+}$  com base na massa molar da fração

$C_{7+}$  e em um parâmetro  $\bar{S}$ . Este parâmetro é função da densidade,  $ds$ , da fração  $C_{7+}$ , como demonstrado na Equação 2.28.

$$MW_{n+} = MW_{7+}(1 + \bar{S}(n - 7)) \quad 2.27$$

$$MW_{n+} = 688,0563583 \exp(-11,46167654 ds_{7+}) \quad 2.28$$

AHMED *et al.* (1984) desenvolveram um método baseado nas correlações desenvolvidas e na utilização das restrições apresentadas nas Equações 2.1 e 2.2. Primeiramente, dada a densidade da fração  $C_{7+}$ , o parâmetro  $\bar{S}$  é calculado a partir da Equação 2.28. Em seguida, é calculada a massa molar da fração  $C_{8+}$  por meio da Equação 2.27. O terceiro passo é resolver um sistema de duas equações, uma referente à restrição de fração molar e outra referente à restrição de massa molar, apresentadas nas Equações 2.29 e 2.30, respectivamente, nas quais  $n$  assume inicialmente o valor sete, uma vez que a fração  $C_{n+}$  inicia-se no grupo com sete carbonos na cadeia. Feito isso, soma-se um ao valor de  $n$  e calcula-se a massa molar da nova fração  $C_{n+}$  por meio da Equação 2.27 e, então, resolve-se novamente o sistema composto pelas Equações 2.29 e 2.30. O procedimento é então repetido até que a soma das frações molares calculadas seja igual à fração molar do grupo  $C_{7+}$ .

$$Z_n + Z_{(n+1)+} = Z_{n+} \quad 2.29$$

$$MW_n Z_n + MW_{(n+1)+} Z_{(n+1)+} = MW_{n+} Z_{n+} \quad 2.30$$

AHMED *et al.* (1984) testaram o método para um total de cento e setenta e seis frações molares, obtendo um erro médio de 6,5% de preditividade do método desenvolvido.

AHMED *et al.* (1985), realizaram um novo estudo, no qual foram analisadas amostras de trinta e quatro óleos diferentes, tanto leves quanto pesados e sugeriram uma adaptação do método proposto por AHMED *et al.* (1984). A primeira modificação consiste na estimação de valores fixos para o parâmetro  $\bar{S}$ , utilizado na Equação 2.27, conforme a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Valores atribuídos ao parâmetro  $\bar{S}$  de acordo com o tipo de óleo e o número de carbonos da fração a ser calculada.

Número de Átomos de Carbono	Condensados de Petróleo	<i>Crude-Oil</i>
8	15,5	16,5
$\geq 9$	17,0	20,1

Outra sugestão proposta foi a utilização de uma correlação para o cálculo da massa molar da fração  $n$ . AHMED *et al.* (1985) sugerem a utilização da correlação proposta por KATZ e FIROOZABADI (1978). Uma vez que a massa molar da fração  $n$  seja conhecida, restará apenas uma variável a ser calculada no sistema composto pelas Equações 2.29 e 2.30. Assim, a Equação 2.29 pode ser substituída na Equação 2.30, levando à Equação 2.31.

$$z_n = z_{n+} \frac{(MW_{(n+1)+} - MW_{n+})}{(MW_{(n+1)+} - MW_n)} \quad 2.31$$

Com as modificações propostas por AHMED *et al.* (1985), o novo algoritmo de cálculo passa a ser calcular a massa molar da fração  $C_{(n+1)+}$  por meio da Equação 2.27, calcular a massa molar da fração  $C_n$  utilizando uma correlação, como a apresentada por KATZ e FIROOZABADI (1978), e calcular a fração molar a partir da Equação 2.31. Por último calcula-se a fração molar da do grupo  $C_{(n+1)+}$  utilizando-se a Equação 2.29. O procedimento é repetido até que a soma das frações molares calculadas seja igual à fração molar do grupo  $C_{7+}$ .

#### 2.1.1.6 - Outros Métodos

Os métodos de *splitting* anteriormente citados no Item 2.1.1 do Capítulo 2 são os considerados mais clássicos na literatura, sendo os métodos de PEDERSEN *et al.* (1982) e de WHITSON (1983) os mais utilizados. Apesar disso, existem diversos outros métodos apresentados na literatura para a realização da etapa de *splitting*.

MOHAMMAD (2002) apresenta um amplo estudo acerca do método de WHITSON (1983), demonstrando diversas adaptações possíveis do método. HOSEIN *et al.* (2012) realizaram uma adaptação do método de AHMED *et al.* (1985), em que foram estimados mais valores para o parâmetro  $\bar{S}$  de acordo com características do óleo a ser estudado. WANG *et al.* (2013) apresentam uma adaptação da metodologia de estimação do parâmetro  $\alpha$  baseada na massa molar limitante (*LMW*) do método de WHITSON (1983).

Além dos diversos métodos desenvolvidos, muitos autores já realizaram revisões de métodos de *splitting*, comparando a preditividade de diversos métodos frente a diversas amostras de óleo. Alguns exemplos são NAJI (2011), que apresenta uma comparação entre diversos métodos de *splitting*, além de propor uma modificação para o método de KATZ (1983), e ZUO e ZHANG (2000), que apresentam uma comparação entre os métodos de PEDERSEN *et al.* (1992) e de WHITSON (1983).

### 2.1.2 - Lumping

Diversas frações são geradas na etapa de *splitting*. Realizar simulações termodinâmicas incluindo todas as frações geradas no *splitting* somadas aos componentes caracterizados com tamanho de cadeia inferior à fração  $C_{n+}$  exigirá um custo computacional muito elevado (HONG, 1982; BEHRENS e SANDLER, 1988; WHITSON e BRULÉ, 2000; ZUO e ZHANG, 2000; NAJI, 2011; WANG *et al.*, 2013; DUAN *et al.*, 2013). De forma a tentar contornar este problema, é realizada a etapa de *lumping*, na qual compostos são agrupados formando um pseudocomponente, como demonstrado na Figura 2.4.

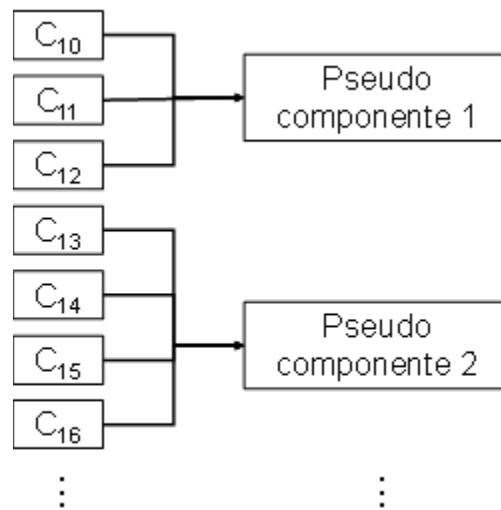


Figura 2.4 Diagrama de blocos representativo do procedimento de *lumping* aplicado a uma fração  $C_{10+}$ .

O procedimento de agrupamento empregado segue uma heurística que leva em conta a criação de intervalos em alguma propriedade, como massa molar, que delimitará quais compostos serão agrupados em que pseudocomponentes (WANG *et al.*, 2013). Normalmente, os componentes agrupados no mesmo grupo possuem propriedades



termodinâmicas parecidas, o que faz com que seja reduzida a perda de informação no procedimento de *lumping* (LEE *et al.*, 1981).

Apesar de diversos estudos serem realizados quanto ao número de pseudocomponentes utilizados em simulações (HONG, 1982), não existe um número ideal de pseudocomponentes a ser gerado no procedimento de *lumping* a fim de otimizar de forma geral os resultados de simulações termodinâmicas. Dependendo do caso, apenas dois pseudocomponentes já pode ser suficiente para descrever o sistema. Em casos mais complexos, pode ser necessário utilizar praticamente toda a extensão de compostos gerados no *splitting* para que resultados satisfatórios sejam gerados. (WHITSON, 1983)

### 2.1.2.1 - Método de Whitson

WHITSON (1983) sugere a utilização de uma metodologia para reagrupar os componentes na qual são propostas duas equações: A primeira, exposta na Equação 2.32 (WHITSON, 1983), é utilizada para calcular o número de pseudocomponentes,  $NP$ , uma vez que o método de *splitting* previamente utilizado tenha sido o também proposto por WHITSON (1983). A segunda, apresentada na Equação 2.33 (WHITSON e BRULÉ, 2000), é utilizada para calcular os intervalos de massa molar que serão utilizados para determinar em que pseudocomponente cada componente será incluído.

$$NP = 1 + 3,3 \log_{10}(N - nmin) \quad 2.32$$

$$MW_{NP_i} = MW_{nmin} \left( \frac{MW_N}{MW_{nmin}} \right)^{i/NP} \quad 2.33$$

Na Equação 2.32,  $N$  e  $nmin$  são, respectivamente, os números de carbonos das frações mais pesada e mais leve geradas na etapa de *splitting*. Na Equação 2.33,  $MW_N$  e  $MW_{nmin}$  são, de forma análoga à Equação 2.32, as massas molares das frações mais pesada e mais leve geradas no *splitting*, respectivamente. A variável  $MW_{NP_i}$  consiste na massa molar limitante do pseudocomponente  $i$ . Sendo assim, para o primeiro pseudocomponente, por exemplo, o índice  $i$  assume o valor um e qualquer composto gerado no *splitting* com massa molar inferior a  $MW_{NP_1}$  será incluído neste pseudocomponente. Os componentes que farão parte do segundo pseudocomponente são aqueles que possuem massa molar entre  $MW_{NP_1}$  e  $MW_{NP_2}$ . O procedimento se repete até o último pseudocomponente, cuja massa molar limitante, por definição, será igual à

massa molar do componente com maior número de carbonos gerado no *splitting*. (WHITSON, 1983; WHITSON e BRULÉ, 2000; AHMED, 2007)

WHITSON e BRULÉ (2000) sugerem que esta metodologia de *lumping* seja utilizada apenas quando o *splitting* tenha gerado frações com pelo menos vinte carbonos. De acordo com WHITSON (1983), pode ser utilizado um pseudocomponente a menos que o número calculado por meio da Equação 2.32 para *black-oils*.

### 2.1.2.2 - Método de Montel e Gouel

Seja  $N$  o número de componentes conhecidos que deseja-se agrupar, por exemplo, os gerados no *splitting*,  $NP$  o número de pseudocomponentes e  $Nprop$  o número de propriedades conhecidas dos componentes que deseja-se agrupar. Este método, desenvolvido por MONTEL e GOUEL (1984), baseia-se em centros aos quais os componentes se agrupam de acordo com as distâncias das  $Nprop$  propriedades destes componentes aos centros.

Primeiramente, deve-se selecionar  $NP$  centros em meio aos compostos que deseja-se agrupar. Este procedimento pode ser realizado de forma randômica, porém MONTEL e GOUEL (1984) sugerem que sejam selecionados os compostos em maior proporção na mistura. Além de reduzir o número de iterações necessárias, isto faria com que o resultado obtido no *lumping* fosse sempre reproduzido da mesma forma para uma mesma amostra, o que, em casos raros, pode não ocorrer no caso de inicialização aleatória dos centros. Em seguida, cada composto deve ser atribuído ao centro mais próximo. As distâncias entre os centros e os demais compostos são calculadas por meio da Equação 2.34, em que  $d_{ji}$  é a distância entre o composto de índice  $i$  e o centro de índice  $j$ ,  $\chi_{ik}$  e  $\chi_{jk}$  são os valores normalizados das propriedades  $k$  para o componente  $i$  e o centro  $j$ , respectivamente, e  $\bar{p}_k$  é um fator de ponderação da propriedade  $k$ . Os fatores  $\bar{p}_k$  são definidos de forma empírica. MONTEL e GOUEL (1984) apresentam valores dos fatores de ponderação para os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $m$  utilizados na equação de estado de Peng-Robinson e para a massa molar, os quais são expostos na Tabela 2.3.

$$d_{ji} = \sum_{k=1}^{NProp} \bar{p}_k |\chi_{ik}^2 - \chi_{jk}^2| \quad 2.34$$

Após a atribuição de cada composto a um centro, são calculados os baricentros de cada grupo. Estes baricentros são calculados por meio da média de cada uma das

propriedades ponderadas pela fração molar de cada um dos respectivos compostos. O baricentro calculado não necessariamente será um compostos existente, podendo ser apenas um valor de referência. Feito isso, as distâncias são novamente calculadas e os compostos tornam a movimentar-se para os baricentros mais próximos. O processo é repetido iterativamente até que o sistema mantenha-se estável, ou seja, nenhum componente migre de um baricentro para outro.

Tabela 2.3 Valores sugeridos por MONTEL e GOUEL (1984) para os fatores de ponderação,  $\bar{p}_k$ , de acordo com a propriedade física do componente

Propriedade	Fator de Ponderação ( $\bar{p}_k$ )
$\sqrt{a}$	1,0
$b$	1,0
$m$	0,5
$MW$	0,1

### 2.1.2.3 - Método de Danesh *et al.*

De acordo com DANESH *et al.* (1992), uma melhor representação do comportamento termodinâmico de um óleo pode ser obtida quando o processo de *lumping* é realizado com base na volatilidade e composição dos componentes do óleo. DANESH *et al.* (1992) concluíram a partir de alguns experimentos que a razão de equilíbrio, obtida ao dividir-se a quantidade de um componente na fase vapor por sua quantidade na fase líquida, apesar de variar com a composição, é altamente correlacionada à massa molar dos componentes.

Com base nos resultados experimentais encontrado, DANESH *et al.* (1992) propuseram uma simples metodologia de *lumping* descrita pelas Equações 2.35 e 2.36. Os componentes devem ser ordenados em ordem crescente de temperatura de ebulição. Os componentes são agrupados de forma que os somatório dos logaritmos naturais de suas massas molares ponderadas por suas frações molares, para cada pseudocomponente, sejam aproximadamente iguais. Em outras palavras, deve-se realizar o primeiro somatório da esquerda nas Equações 2.35 e 2.36 de forma que eles resultem em valores o mais próximos possíveis do segundo somatório, que é uma constante para uma determinada amostra de óleo.  $NP$  é o número de pseudocomponentes e  $N$  é o número total de componentes a serem agrupados. Na Equação 2.35 o primeiro somatório deve chegar o mais próximo do segundo somatório de tal forma que o segundo permaneça maior que o primeiro. Na Equação 2.36 o primeiro somatório também deve assumir o valor mais

próximo possível do segundo somatório, porém de forma que o valor segundo somatório seja inferior ao valor do primeiro. Os valores de  $I1$  e  $I2$  representam o índice do componente no qual as restrições acima explicadas são satisfeitas. Quando o próximo pseudocomponente for calculado, o valor de  $j$  e  $k$  são igualados a  $I1$  e  $I2$ , respectivamente. Assim, o primeiro componente do próximo pseudocomponente será imediatamente adjacente ao último componente adicionado ao pseudocomponente anterior. Ao inicializar o método, são atribuídos a  $j$  e  $k$  valores iguais a zero.

$$\sum_{i=j+1}^{I1} z_i \ln MW_i - \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^N z_i \ln MW_i \leq 0 \quad 2.35$$

$$\sum_{i=k+1}^{I2} z_i \ln MW_i - \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^N z_i \ln MW_i \geq 0 \quad 2.36$$

Após realizar experimentos com óleos voláteis e *black-oils*, DANESH *et al.* (1992) sugerem que o agrupamento dos componentes seja realizado de quatro a seis pseudocomponentes.

#### 2.1.2.4 - Outros Métodos

Foi dada uma maior atenção aos métodos de *lumping* explicados acima neste capítulo devido às suas boas relações entre preditividade e simplicidade. Apesar disso, diversos outros métodos são apresentados na literatura.

LEE *et al.* (1981) apresentaram um método no qual devem ser plotadas todas as propriedades disponíveis dos componentes contra suas temperaturas de ebulição, sendo o *lumping* então realizado com base nas inclinações das curvas. HONG (1982) sugere uma metodologia baseada no ajuste das propriedades dos pseudocomponentes a curvas experimentais de ponto de bolha ou orvalho. MEHRA *et al.* (1982) apresenta um complexo método estatístico baseado, assim como o método proposto por HONG (1982), no ajuste de curvas de saturação. Assim como WHITSON (1983), LI *et al.* (1985) desenvolveram um método probabilístico no qual foi desenvolvida uma expressão com três parâmetros para cálculo de densidade de probabilidade. Esta expressão tem como variável principal a massa molar e é integrada entre intervalos de massa molar para que a fração molar de um grupo seja calculada. BERHRENS e SANDLER (1988) apresentam uma abordagem semicontínua de uma curva exponencial para descrever a distribuição de componentes. As frações leves são descritas de forma discreta, enquanto a fração  $C_{n+}$  é

descrita de forma contínua. Os componentes da fração  $C_{n+}$  são automaticamente agrupados por meio de pontos de quadratura. Este método é uma forma condensada de realizar o *splitting* e o *lumping* simultaneamente. NAJI (2006) apresenta expressões empíricas para o ajuste dos parâmetros do método de BEHRENS e SANDLER (1988) de acordo com a massa molar da fração  $C_{n+}$ . WHITSON e BRULÉ (2000) apresentam uma adaptação do método de WHITSON (1983), na qual a função gama de três parâmetros é integrada por meio de pontos de quadratura, o que, assim como o método de BEHRENS e SANDLER (1988), acaba por aglutinar as fases de *splitting* e *lumping*.

MOGHADAMZADEH *et al.* (2013) apresentam uma revisão em que diversos dos métodos citados no Item 2.1.2 do Capítulo 2 são comparados com base em seus impactos nas previsões do comportamento termodinâmico de um gás condensado de petróleo.

### 2.1.3 - Regras de Mistura

A etapa de *lumping* é utilizada para determinar quais componentes serão agrupados no mesmo pseudocomponente. Após feito isso, é necessário gerar os parâmetros representativos dos pseudocomponentes. Estes, assim como componentes comuns, possuem propriedades que os caracterizam, como temperatura crítica, pressão crítica e massa molar (RODRIGUEZ *et al.*, 2008). Para que essas propriedades sejam geradas, dando origem de fato ao pseudocomponente, é necessário utilizar regras de mistura (HONG, 1982; DANESH *et al.*, 1992; RODRIGUEZ *et al.*, 2008).

Estas regras são heurísticas utilizadas para, a partir das propriedades dos componentes que serão agrupados, gerar as propriedades do pseudocomponente (HONG, 1982; DANESH *et al.*, 1992; RODRIGUEZ *et al.*, 2008). Todas as propriedades dos pseudocomponentes são geradas a partir das regras de mistura. Diversas regras de mistura são apresentadas na literatura. Dependendo de qual for utilizada, as propriedades calculadas para os pseudocomponentes serão diferentes, o que influenciará diretamente nos resultados de simulações termodinâmicas que venham a ser realizadas futuramente (HONG, 1982). Sendo assim, mostra-se importante a escolha de uma boa regra de mistura (HONG, 1982).

#### 2.1.3.1 - Método de Lee *et al.*

LEE *et al.* (1979) propuseram uma simples metodologia de regra de mistura na qual as propriedades dos pseudocomponentes fossem calculadas a partir dos somatórios das

propriedades dos componentes a serem agrupados ponderados por um fator. LEE *et al.* (1979) sugerem que o fator utilizado seja a fração molar do componente no pseudocomponente, como exposto na Equação 2.37. Com isso, a massa molar, a pressão crítica, a temperatura crítica e o fator acêntrico são calculados de acordo com a Equação 2.38. Para o cálculo do volume crítico e da densidade, uma modificação é realizada, como apresentado na Equação 2.39. Além do fator sugerido, são utilizadas as massas molares dos componentes para ponderar suas propriedades.

$$\Omega_i = \frac{z_i}{\sum_j^{LNP} z_j} \quad 2.37$$

$$\theta_k = \sum_i^{LNP} \Omega_i \theta_i \quad 2.38$$

$$\theta_k = \sum_i^{LNP} \frac{\Omega_i MW_i \theta_i}{MW_k} \quad 2.39$$

Na Equação 2.37,  $\Omega_i$  é o fator sugerido por LEE *et al.* (1979) e  $LNP$  é o índice do último componente a ser agrupado no pseudocomponente cujas propriedades estão sendo calculadas. Nas Equações 2.38 e 2.39,  $\theta_k$  é uma propriedade genérica do pseudocomponente de índice  $k$ , que pode ser o volume crítico ou a densidade no caso da Equação 2.39 ou as demais propriedades no caso da Equação 2.38, e  $MW_k$  é a massa molar já calculada do pseudocomponente  $k$ . (AHMED, 2007)

LEE *et al.* (1981) validaram a regra de mistura proposta por LEE *et al.* (1979) e chegaram à conclusão que a predição de sistemas com equilíbrio líquido-vapor não era satisfatória para os pseudocomponentes mais leves. Com isso, foi realizada uma análise de sensibilidade da temperatura crítica, da pressão crítica e do fator acêntrico de forma a analisar se um dos parâmetros exerceria maior influência no resultado negativo que os outros. LEE *et al.* (1981) concluíram que grande parte do erro de predição gerado era oriundo da temperatura crítica. Assim, LEE *et al.* (1981) sugeriram uma modificação na regra de mistura aplicada à temperatura crítica, conforme apresentado nas Equações 2.40 e 2.41, nas quais  $P_c$ ,  $T_c$  e  $k_{ij}$  são a pressão crítica, a temperatura crítica e o coeficiente de interação binária, respectivamente.

$$\Omega_i = z_i P c_i / \sum_j^{LNP} z_j P c_j \quad 2.40$$

$$T c_k = \sum_i^{LNP} \sum_j^{LNP} \Omega_i \Omega_j (T c_i T c_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad 2.41$$

### 2.1.3.2 - Método de Hong

HONG (1982), baseando-se na estrutura das regra de mistura proposta por LEE *et al.* (1979), realizou testes utilizando seis diferentes expressões para o cálculo do fator de ponderação,  $\Omega_i$ . Além das frações molares, como sugerido por LEE *et al.* (1979), HONG (1982) testou utilizar no cálculo de  $f_i$  as massas molares, as pressões críticas e os volumes críticos.

Foram utilizados pontos de bolha e de orvalho de três amostras de óleo para validar as predições obtidas por meio da equação de estado de Peng-Robinson utilizando-se cada um dos fatores de ponderação propostos para o cálculo das propriedades críticas e massa molar. HONG (1982) concluiu que a melhor forma de calcular os fatores de ponderação é utilizando as frações molares juntamente com as massas molares, como exposto na Equação 2.42. Esta forma de cálculo foi superior às demais nas predições realizadas para todos os três óleos testados.

$$\Omega_i = z_i MW_i / \sum_j^{LNP} z_j MW_j \quad 2.42$$

Adicionalmente, HONG (1982) propõe uma expressão para o cálculo do coeficiente de interação binária entre dois pseudocomponentes, como exibido na Equação 2.43, em que  $i$  e  $j$  são respectivamente os índices dos últimos componentes incluídos nos dois pseudocomponentes cuja interação está sendo calculada.

$$k_{ij} = 1 - \sum_i^L \sum_j^M \Omega_i \Omega_j (1 - k_{ij}) \quad 2.43$$

### 2.1.3.3 - Outros Métodos

Muitos autores (MONTEL e GOUEL, 1984; RODRIGUEZ *et al.*, 2008; MOGHADAMZADEH *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013) optam por utilizar os métodos

desenvolvidos por LEE *et al.* (1979) e HONG (1982) para calcular as propriedades dos pseudocomponentes.

Apesar destes dois métodos serem os mais utilizados, outras metodologias são apresentadas na literatura. WHITSON (1983) propõe a utilização de duas diferentes heurísticas para o cálculo das temperaturas de ebulição dos pseudocomponentes. A partir das médias aritméticas dos resultados obtidos por meio das diferentes heurísticas, uma expressão é proposta para o cálculo das demais propriedades físicas com base nos valores obtidos para as temperaturas de ebulição. DANESH *et al.* (1992) sugere que as regras de mistura sejam aplicadas diretamente aos parâmetros  $a$  e  $b$  da equação de estado e aos coeficientes de interação binária, o que é realizado por meio de diferentes expressões propostas em seu trabalho. WU e BATYCKY (1986) propõem uma combinação dos métodos de LEE *et al.* (1979) e de HONG (1982), sendo os valores de  $\Omega_i$  de cada método ponderados por diferentes constantes. LEE e KESLER (1975) recomenda a utilização do método de LEE *et al.* (1979) para o cálculo do fator acêntrico dos pseudocomponentes e desenvolve diferentes regras de mistura baseadas no volume crítico para as propriedades críticas.

Diferentemente de todos os outros autores citados no Item 2.1.3.3 do Capítulo 2, LEE *et al.* (1981) e LI *et al.* (1985) estudam os efeitos do cálculo das propriedades críticas a partir de correlações utilizando como argumentos as massas molares e densidades geradas a partir de regras de mistura para os pseudocomponentes. Em outras palavras, as propriedades críticas são geradas diretamente com a massa molar e densidade do pseudocomponente e não a partir da aglutinação das propriedades críticas dos componentes que foram agrupados para o criar.

#### 2.1.4 - Análise PNA

A fração  $C_{n+}$ , a qual passa pelos procedimentos de *splitting*, *lumping* e regras de mistura, compreende uma enorme gama de componentes com as mais diversas estruturas e tamanhos de cadeia (RIAZI e DAUBERT, 1986; HIMRAM *et al.*, 1994). Apesar destes componentes serem agrupados conjuntamente em pseudocomponentes, eles não necessariamente possuem as mesmas características físicas. Por exemplo, uma parafina linear com um determinado número de carbonos na cadeia não possui a mesma temperatura de ebulição que uma parafina ramificada com o mesmo número de carbonos.



Sendo assim, ao agrupar diversos componentes em um mesmo pseudocomponente, são agregados não apenas efeitos de tamanho de cadeia, mas também estruturais.

De forma a melhor descrever a fração  $C_{n+}$ , os grupos formados no *lumping* podem ser divididos em classes de acordo com suas estruturas químicas. Uma forma de efetuar isto é por meio da análise PNA. Este procedimento consiste em dividir os grupos em parafinas, naftênicos e aromáticos. Com isso, o cálculo das propriedades físicas poderá ser realizado de forma mais específica e detalhada. (WHITSON, 1983; PEDERSEN *et al.*, 1984a; PAN *et al.*, 1997)

A proporção entre parafinas, naftênicos e aromáticos em uma amostra pode ser determinada por meio de métodos experimentais, como espectrometria de massa ou cromatografia gasosa. Estes métodos, porém, podem ser muito custosos. Com isso, uma alternativa aos métodos experimentais é realizar a análise PNA por meio de correlações. (WHITSON e BRULÉ, 2000)

#### 2.1.4.1 - Método de Riazi e Daubert

RIAZI e DAUBERT (1980) desenvolveram, com base em quarenta e duas amostras de diferentes óleos leves e dezesseis de óleos pesados completamente caracterizadas, correlações para determinação das frações de parafinas, naftênicos e aromáticos em amostras de óleo em função da viscosidade, da gravidade específica e do índice de refração.

RIAZI e DAUBERT (1986) adaptaram o trabalho de RIAZI e DAUBERT (1980), tornando a realização da análise PNA mais flexível em termos das variáveis exigidas para o cálculo. Foram propostas correlações alternativas às propostas por RIAZI e DAUBERT (1980) e foi realizado um ajuste das correlações a oitenta e cinco amostras de óleos leves e setenta e duas de óleos pesados, quantidade de dados experimentais bem superior à utilizada por RIAZI e DAUBERT (1980).

Nas Equações 2.44 e 2.45 são apresentadas as correlações propostas por RIAZI e DAUBERT (1986) para a realização da análise PNA em compostos com massas molares iguais ou inferiores a 200 g/mol e nas Equações 2.46 e 2.47 para compostos com massas molares superiores a 200 g/mol.

$$P\% = -1335,9 + 1445,91RI - 141,344VGF \quad 2.44$$

$$N\% = 2398,25 - 2333,304RI + 81,517VGF \quad 2.45$$

$$P\% = 257,37 + 101,33RI - 357,3VGC \quad 2.46$$

$$N\% = 246,4 - 367,01RI + 196,312VGC \quad 2.47$$

Nas Equações 2.44, 2.45, 2.46 e 2.47,  $RI$ ,  $VGF$ ,  $VGC$ ,  $\%P$  e  $\%N$  são, respectivamente, o intercepto da expressão do índice de refração, função viscosidade densidade relativa (*viscosity gravity function*) e a constante viscosidade densidade relativa (*viscosity gravity constant*), o percentual de parafinas e o percentual de naftênicos na fração analisada. De acordo com RIAZI e DAUBERT (1980), a  $VGC$  pode ser calculada conforme a Equação 2.48 ou na Equação 2.49, nas quais  $SG$ ,  $V_{s100}$  e  $V_{s210}$  são respectivamente a gravidade específica a 60°F e as viscosidades Saybolt universais a 100°F e 210°F. A  $VGF$  pode ser definida pela Equação 2.50 ou 2.51, nas quais  $\nu_{100}$  e  $\nu_{210}$  são as viscosidades cinemáticas a 100°F e 210°F, respectivamente. Em geral, a gravidade específica é medida utilizando-se água a temperatura ambiente como referência. Com isso, a gravidade específica pode ser considerada aproximadamente igual à densidade do óleo. O intercepto da índice de refração,  $RI$ , pode ser definido de acordo com a Equação 2.52, na qual  $ir$  e  $dl$  representam respectivamente o índice de refração a 20°C e 1 atm e a densidade de líquido a 20°C em g/cm<sup>3</sup>.

$$VGC = \frac{10SG - 1,0752 \log_{10}(Vs_{100} - 38)}{10 - \log_{10}(Vs_{100} - 38)} \quad 2.48$$

$$VGC = \frac{SG - 0,24 - 0,022 \log_{10}(Vs_{210} - 35,5)}{0,755} \quad 2.49$$

$$VGF = -1,816 + 3,484SG - 0,1156 \ln \nu_{100} \quad 2.50$$

$$VGF = -1948 + 3,535SG - 0,1613 \ln \nu_{210} \quad 2.51$$

$$RI = ir - dl/2 \quad 2.52$$

Existem casos em que algumas variáveis, como a viscosidade, não estão disponíveis. Assim, algumas alternativas ao conjuntos de correlações apresentadas nas Equações 2.44, 2.45, 2.46 e 2.47 foram propostas por RIAZI e DAUBERT (1986). Para compostos com massas molares inferiores a 200 g/mol, pode-se utilizar as Equações 2.53 e 2.54 ou as Equações 2.55 e 2.56, nas quais  $CH$  corresponde à razão mássica entre carbono e hidrogênio e  $m$  é um parâmetro definido pela Equação 2.57.

$$P\% = 257 - 287,7SG + 2,876CH \quad 2.53$$

$$N\% = 52,641 - 0,7494(P\%) - 2,1811m \quad 2.54$$

$$P\% = 373,87 - 408,29SG + 1,4772m \quad 2.55$$

$$N\% = -150,27 + 210,152SG - 2,388m \quad 2.56$$

$$m = MW(ir - 1,4750) \quad 2.57$$

De forma complementar às Equações 2.53, 2.54, 2.55 e 2.56, para compostos com massas molares superiores a 200 g/mol pode-se utilizar as Equações 2.58 e 2.59, que têm como argumentos as variáveis  $RI$  e  $CH$  em vez de  $SG$  e  $m$ , ou as Equações 2.60 e 2.61, que usam como argumentos  $CH$  e  $m$ .

$$P\% = 198,42 - 27,722RI - 15,643CH \quad 2.58$$

$$N\% = 59,77 - 76,1745RI + 6,8048CH \quad 2.59$$

$$P\% = 193,82 + 0,74855m - 19,966CH \quad 2.60$$

$$N\% = -42,260 - 0,777m + 10,7625CH \quad 2.61$$

Após calculados os percentuais de parafinas e naftênicos nas frações analisadas, %P e %N, deve-se somá-los e diminuir de cem para que sejam calculados os percentuais de aromáticos nas frações analisadas, %A, conforme exibido na Equação 2.62. Caso o valor calculado de %A seja negativo, é atribuído a ele o valor zero.

$$A\% = 100 - (P\% + N\%) \quad 2.62$$

Caso o número de variáveis de entrada das expressões propostas por RIAZI e DAUBERT (1986) disponível seja insuficiente para realização do procedimento, pode-se recorrer ao trabalho de RIAZI e DAUBERT (1987), no qual as variáveis de entrada do método de RIAZI e DAUBERT (1986) são todas correlacionadas umas com as outras. Assim, torna-se possível calcular qualquer uma das variáveis necessárias ao método a partir de quaisquer outras duas variáveis disponíveis.

De acordo com RIAZI e DAUBERT (1986), para compostos com massa molar inferior a 200 g/mol, os resultados obtidos por meio das Equações 2.44 e 2.45 tem menor erro médio se comparadas às Equações 2.53 e 2.54 e às Equações 2.55 e 2.56, que apresentaram erros médios bem próximos. Para compostos com massa molar superior a 200 g/mol, as Equações 2.46 e 2.47 apresentaram os menores erros médios, seguidas pelas Equações 2.60 e 2.61, em segundo lugar, e pelas Equações 2.58 e 2.59, com o pior desempenho.

#### 2.1.4.2 - Outros Métodos

Dos métodos encontrados na literatura, os desenvolvidos por RIAZI e DAUBERT (1980) e RIAZI e DAUBERT (1986) foram os únicos que propuseram uma divisão em parafinas, naftênicos e aromáticos. Além disso, já foram utilizados por trabalhos renomados na literatura, como os desenvolvidos por HANSEN *et al.* (1988) e por PEDERSEN *et al.* (1984a).

Muitos autores (LEE *et al.*, 1981; WHITSON, 1983; ERICKSON *et al.*, 1993; WHITSON e BRULÉ, 2000) preferem utilizar análises alternativas à PNA. WHITSON e BRULÉ (2000) sugeriram a utilização das metodologias de cálculo de aromaticidade desenvolvidas por JACOBY e RZASA (1952) e por YARBOROUGH (1978) e do fator de Watson, desenvolvida por WATSON *et al.* (1935). As metodologias desenvolvidas por JACOBY e RZASA (1952) e por YARBOROUGH (1978) podem ser utilizadas de duas maneiras: A primeira consiste em calcular o grau de aromaticidade de uma fração com base em sua massa molar e sua densidades, ambas conhecidas, enquanto a outra maneira seria calcular o fator de aromaticidade para uma fração  $C_{n+}$  e, supondo que esse fator permaneça constante para todos os componentes gerados no *splitting*, calcular as densidades dos componentes gerados com base em suas massas molares e no fator de aromaticidade previamente calculado. O fator de Watson (WATSON *et al.*, 1935) pode ser utilizado das mesmas duas formas acima explicadas. A diferença é que este descreve a fração como mais parafínica, naftênica ou aromática de acordo com seu valor. A fração é dita parafínica para valores entre 12,5 e 13,5, naftênica para valores entre 11,0 e 12,5 e aromática para valores entre 8,5 e 11,0.

ERICKSON *et al.* (1993) utiliza uma abordagem na qual os compostos são divididos em parafinas e não-parafinas em vez de parafinas, naftênicos e aromáticos, sendo utilizadas correlações para o cálculo de propriedades diferentes para cada um dos tipos.

Apesar dos benefícios trazidos pela utilização da análise PNA, alguns autores preferem não utilizá-la, como LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e WON (1986). Nestes casos, são utilizadas correlações para cálculo de propriedades que supostamente já levariam em conta a presença de compostos com diferentes estruturas nas frações analisadas. De acordo com WHITSON e BRULÉ (2000), apesar da utilização da análise PNA permitir a obtenção de maior precisão nos cálculos de propriedades críticas, esta melhora mostra ser bem limitada.

### 2.1.5 - Correlações para Cálculo de Propriedades

É fundamental que todos os compostos gerados no *splitting* e posteriormente agrupados no *lumping* tenham suas propriedades físicas calculadas. Como calcular todas as propriedades necessárias à simulação partindo-se de poucos dados, como massa molar e densidade (WHITSON e BRULÉ, 2000; DUAN *et al.*, 2013), é alvo de estudo há mais

de sessenta anos (WHITSON, 1983; WHITSON e BRULÉ, 2000). O desenvolvimento de correlações para cálculo de propriedades é um trabalho árduo, uma vez que cada fração com determinado tamanho de cadeia pode possuir centenas de isômeros com as mais diversas estruturas (DUAN *et al.*, 2013). Apesar disso, é necessário que as propriedades sejam bem estimadas a partir de correlações para que possam ser obtidos resultados precisos nas simulações (RIAZI e AL-SAHHAF, 1995).

### 2.1.5.1 - Propriedades Críticas

Diversas correlações foram desenvolvidas ao longo dos anos para o cálculo de propriedades críticas para frações de petróleo, como as propostas por KESLER e LEE (1976), WINN (1957), TWU (1984) e SANCET (2007). Em meio a tantas correlações, será dado um maior enfoque em três delas: As propostas por MARANO e HOLDER (1997), as utilizadas por PAN *et al.* (1997) e as propostas por NIKITIN e POPOV (2014).

As correlações propostas por MARANO e HOLDER (1997) foram escolhidas para melhor estudo pois possuem comportamento assintótico, com exceção do fator acêntrico, além de terem sido desenvolvidas com base em dados experimentais e dados provenientes de simulação molecular e serem oriundas de uma série de dois artigos nos quais toda a teoria envolvida no desenvolvimento das correlações é explicada. A correlação para cálculo da temperatura crítica,  $T_c$ , e pressão crítica,  $P_c$ , é apresentada na Equação 2.63 e a correlação para o fator acêntrico,  $\omega$ , é apresentada na Equação 2.64. Com exceção ao parâmetro  $n$ , que representa o número de carbonos da fração  $i$  analisada, todos os demais parâmetros de ambas as correlações encontram-se expostos na Tabela 2.4. As correlações desenvolvidas por MARANO e HOLDER (1997) não fazem distinção entre parafinas, naftênicos e aromáticos.

$$Y_i = Y_\infty - (Y_\infty - Y_0) \exp(-\bar{\beta}(n_i - n_0)^{\bar{\gamma}}) \quad 2.63$$

$$Y_i = Y_0 + \bar{\beta}(n_i - n_0)^{\bar{\gamma}} \quad 2.64$$

As correlações utilizadas por PAN *et al.* (1997), originalmente desenvolvidas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), foram selecionadas por diferirem parafinas de naftênicos e aromáticos, por terem sido aplicadas em um trabalho cujo objetivo era simular a

formação de parafinas sólida e por terem sido alteradas por PAN *et al.* (1997) de forma a melhorar a precisão dos resultados obtidos. RIAZI e AL-SAHHAF (1995) desenvolveram uma correlação genérica, exibida na Equação 2.65, para o cálculo de diversas propriedades de acordo com a modificação de seus parâmetros, os quais encontram-se expostos na Tabela 2.5, e função da massa molar do componente *i*.

Tabela 2.4 Parâmetros utilizados nas correlações para cálculo de propriedades críticas desenvolvidas por MARANO e HOLDER (1997).

Parâmetros	Temperatura Crítica	Pressão Crítica	Fator Acêntrico
	n-parafina	n-parafina	n-parafina
$n_0$	0,896021	-3,625581	-23,608415
$Y_0$	127,8900	1336,740	-6,5597000
$Y_\infty$	1020,710	0,000000	-
$\bar{\beta}$	0,198100	2,111827	3,3832610
$\bar{\gamma}$	0,629752	0,258439	0,2087700

Deve-se observar que o cálculo de  $T_c$  por meio da correlação de RIAZI e AL-SAHHAF (1995) é realizada com base no valor da temperatura de ebulição,  $T_b$ , calculada por meio da mesma correlação. PAN *et al.* (1997) utilizam esta correlação para o cálculo das temperaturas críticas, pressões críticas e fatores acêntricos das espécies PNA. No entanto, PAN *et al.* (1997) inferiram que os fatores acêntricos calculados para aromáticos apresentavam valores muito elevados. Com isso, para cálculo dos fatores acêntricos de aromáticos, foi sugerida uma modificação nos parâmetros empregados na Equação 2.65, os quais encontram-se atualizados na Tabela 2.5. Caso o componente possua massa molar superior a 800 g/mol, PAN *et al.* (1997) sugerem que seja atribuído ao fator acêntrico o valor dois.

$$\ln(\theta_\infty - \theta_i) = a - bMW_i^c \quad 2.65$$

Além disso, para parafinas, naftênicos e aromáticos com massa molar superior a 300 g/mol, PAN *et al.* (1997) concluíram que a correlação de RIAZI e AL-SAHHAF (1995) gerava valores muito baixos para as pressões críticas. Assim, para este caso específico, PAN *et al.* (1997) propuseram a utilização da correlação exposta na Equação 2.66, cujos parâmetros encontram-se na Tabela 2.6.

$$Pc_i = a - b \exp(-cMW_i)$$

2.66

Por último, NIKITIN e POPOV (2014) geraram dados experimentais de pressão crítica e temperatura crítica para as parafinas C<sub>19</sub> a C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>44</sub> e C<sub>60</sub>. O cálculo de propriedades críticas de compostos com elevado número de carbonos na cadeia é algo extremamente raro de se encontrar na literatura, uma vez que são necessárias técnicas de última geração para que suas medições possam ser realizadas com precisão.

Tabela 2.5 Parâmetros utilizados na correlação para cálculo de propriedades críticas desenvolvidas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995) e modificada por PAN *et al.* (1997).

Parafinas				
$\theta$	$\theta_\infty$	$a$	$b$	$c$
$Tb$ (K)	1070	6,98291	0,02013	2/3
$Tb/Tc$	1,15	-0,41966	0,02436	0,58
$-Pc$ (bar)	0	4,65757	0,13423	0,5
$-\omega$	0,3	-3,06826	-1,04987	0,2
Naftênicos				
$\theta$	$\theta_\infty$	$a$	$b$	$c$
$Tb$ (K)	1028	6,95649	0,02239	2/3
$Tb/Tc$	1,2	0,06765	0,13763	0,35
$-Pc$ (bar)	0	7,25857	1,13139	0,26
$-\omega$	0,3	-8,25682	-5,33934	0,08
Aromáticos				
$\theta$	$\theta_\infty$	$a$	$b$	$c$
$Tb$ (K)	1015	6,91062	0,02247	2/3
$Tb/Tc$	1,03	-0,29875	0,06814	0,5
$-Pc$ (bar)	0	9,77968	3,07555	0,15
$-\omega$	0	-36,1544	30,94	0,026261

Tabela 2.6 Parâmetros utilizados na correlação proposta por PAN *et al.* (1997) para cálculo da  $Pc$  (bar) de hidrocarbonetos com massa molar superior a 300 g/mol.

Espécie	$a$	$b$	$c$
Parafina	0,67909	-22,1790	0,0028417
Naftênico	2,58584	-27,6292	0,0044951
Aromático	4,85196	-42,9311	0,0056193

A partir destes dados gerados e de um apanhado de dados de diversas outras fontes para parafinas com dezoito ou menos carbonos na cadeia, NIKITIN e POPOV (2014) desenvolveram correlações para a  $Pc$ , em MPa, e para a  $Tc$ , em Kelvin, as quais são exibidas nas Equações 2.67 e 2.68. Nestas,  $n$  corresponde ao número de carbonos da fração a ser analisada.



$$Tc_i = 1314,16 \left( 1 - 2,2798n_i^{-1/2} + 1,8995n_i^{-1} \right) \quad 2.67$$

$$Pc_i = 215,84n_i^{-3/2} - 646,58n_i^{-2} + 555,06n_i^{-5/2} \quad 2.68$$

Para o cálculo dos coeficientes de interação binária foram selecionadas diversas correlações, que foram subdivididas em três classes: Interações parafina-parafina (HC-HC), interações metano-parafina (C<sub>1</sub>-HC) e interações CO<sub>2</sub>-parafina (CO<sub>2</sub>-HC). Para descrever as interações HC-HC, JI *et al.* (2004) propõem a utilização dos valores constantes de -0,02 e -0,024 para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, respectivamente. PAN *et al.* (1997) sugerem a utilização da correlação exposta na Equação 2.69 tal que  $MW_i$  seja inferior a 255 g/mol e  $MW_i$  seja menor que  $MW_j$ . Caso contrário, é atribuído o valor zero ao  $k_{ij}$ . Além disso, PAN *et al.* (1997) propõem que os valores de  $k_{ij}$  para interações entre parafinas e naftênicos ou aromáticos ou entre os próprios naftênicos e aromáticos sejam zero.

$$k_{ij} = 6,872 \cdot 10^{-2} + 3,6 \cdot 10^{-6} MW_i^2 - 8,1 \cdot 10^{-4} MW_i - 1,04 \cdot 10^{-4} MW_j \quad 2.69$$

LIRA-GALEANA *et al.* (1996) propõem a utilização de uma única correlação para o cálculo das interações entre HC-HC e C<sub>1</sub>-HC baseada nos volumes críticos, a qual é exibida na Equação 2.70.

$$k_{ij} = 1 - \left[ \frac{2Vc_i^{1/6} Vc_j^{1/6}}{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}} \right] \quad 2.70$$

Para a segunda classe de interações (C<sub>1</sub>-HC), PAN *et al.* (1997) sugere o uso da correlação exposta na Equação 2.71, enquanto NICHITA *et al.* (2001) recomendam o emprego da Equação 2.72. KONTOGEOGRIS e FOLAS (2010) propõem que a Equação 2.73 seja utilizada para o cálculo da interação entre metano e parafinas com vinte ou menos carbonos e a Equação 2.74 para parafinas com mais de vinte carbonos, ambas baseadas no fator acêntrico da parafina com que o metano está interagindo.

$$k_{1i} = 0,0289 + 1,633 \cdot 10^{-4} MW_i \quad 2.71$$

$$k_{1i} = 0,000141M\omega_i + 0,040017 \quad 2.72$$

$$k_{1i} = -0,13409\omega_i + 2,28543\omega_i^2 - 7,61455\omega_i^3 + 10,46565\omega_i^4 - 5,2351\omega_i^5 \quad 2.73$$

$$k_{1i} = -0,04633 - 0,04367 \ln \omega_i \quad 2.74$$

Para o cálculo do terceiro grupo de interações, CO<sub>2</sub>-HC, PAN *et al.* (1997) sugerem os valores expostos na Tabela 2.7, para parafinas entre um e seis átomos de carbono. Para um número superior de átomos de carbono, é sugerido que seja atribuído o valor 0,150 à interação  $k_{1i}$ .

Tabela 2.7 Valores sugeridos por PAN *et al.* (1997) para o parâmetro de interação binária entre metano e parafinas de acordo com o tamanho de suas cadeias.

Número de Carbonos	1	2	3	4	5	6
$k_{1i}$	0,103	0,130	0,135	0,130	0,125	0,150

KONTOGEOGRIS e FOLAS (2010) recomendam a utilização da expressão exibida na Equação 2.75 para cálculo da interação entre CO<sub>2</sub> e parafinas, a qual é função do fator acêntrico da parafina e da temperatura reduzida do CO<sub>2</sub>. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da Equação 2.75 são calculados por meio das Equações 2.76, 2.77 e 2.78, respectivamente, nas quais é utilizado o fator acêntrico da parafina de índice  $i$ .

$$k_{CO_2i} = a\omega_i + b\omega_i Tr_{CO_2} + c\omega_i Tr_{CO_2}^2 \quad 2.75$$

$$a = 0,091 + 0,36755\omega_i - 0,16122\omega_i^2 \quad 2.76$$

$$b = -0,02417 - 0,35714\omega_i + 0,13302\omega_i^2 \quad 2.77$$

$$c = 0,00651 + 0,01032\omega_i + 0,01002\omega_i^2 \quad 2.78$$

### 2.1.5.2 - Propriedades de Fusão

As propriedades de fusão são utilizadas diretamente no cálculo da fugacidade de sólido puro, além de serem necessárias a alguns modelos de energia de Gibbs em excesso utilizados para sólidos (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996; COUTINHO e STENBY, 1996; PAN *et al.*, 1997; JI *et al.*, 2004; COUTINHO *et al.*, 2006). No estudo de parafinas, quatro são as propriedades de fusão mais estudadas: Temperatura de fusão, entalpia de fusão, temperatura de transição cristalina e entalpia de transição cristalina.

Tabela 2.8 Estruturas cristalinas a partir das quais ocorre a fusão de parafinas de acordo com o número de carbonos na cadeia (MARANO e HOLDER, 1997).

Número de Carbonos	Estrutura Cristalina	Número de Carbonos	Estrutura Cristalina
1	Triclínico	26	Hexagonal
2	Triclínico	27	Hexagonal
3	Triclínico	28	Hexagonal
4	Triclínico	29	Hexagonal
5	Triclínico	30	Hexagonal
6	Triclínico	31	Hexagonal
7	Triclínico	32	Hexagonal
8	Triclínico	33	Hexagonal
9	Triclínico	34	Hexagonal
10	Triclínico	35	Hexagonal
11	Hexagonal	36	Hexagonal
12	Triclínico	37	Hexagonal
13	Hexagonal	38	Hexagonal
14	Triclínico	39	Hexagonal
15	Hexagonal	40	Hexagonal
16	Triclínico	41	Hexagonal
17	Hexagonal	42	Hexagonal
18	Triclínico	43	Hexagonal
19	Hexagonal	44	Ortorrômico
20	Triclínico	45	Ortorrômico
21	Hexagonal	46	Ortorrômico
22	Hexagonal	47	Ortorrômico
23	Hexagonal	48	Ortorrômico
24	Hexagonal	49	Ortorrômico
25	Hexagonal	50	Ortorrômico

As parafinas no estado sólido tendem a realizar uma transição cristalina próximo ao ponto de fusão. Este fenômeno varia de acordo com o número de carbonos na cadeia da parafina e se este número é ímpar ou par (HIMRAM *et al.*, 1994; MARANO e HOLDER, 1997; JI *et al.*, 2004). Por exemplo, de acordo com HIMRAM *et al.* (1994),

as parafinas com número par de carbonos apresentam temperatura de transição cristalina mais próxima do ponto de fusão que as com número ímpar de carbono. Ainda exemplificando a complexidade desse fenômeno, MARANO e HOLDER (1997) descrevem de forma ampla a estrutura cristalina a partir da qual ocorre a fusão de acordo com o número de carbonos na cadeia da parafina, o que é ilustrado na Tabela 2.8. De acordo com JI *et al.* (2004), a utilização das propriedades de transição cristalina melhora a confiabilidade do resultado expresso por um modelo de predição de fase sólida parafínica.

PAN *et al.* (1997), como já citado no Item 2.1.5.1 do Capítulo 2, realizam uma distinção no cálculo de propriedades entre parafinas, naftênicos e aromáticos. Para o cálculo da temperatura e da entalpia de fusão das parafinas, PAN *et al.* (1997) sugerem a adoção das correlações propostas por WON (1986), apresentadas nas Equações 2.79 e 2.80. Para o cálculo da temperatura de fusão de naftênicos e aromáticos, é sugerido o uso da correlação proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), exposta na Equação 2.81. A correlação utilizada para o cálculo da entalpia de fusão dos compostos naftênicos, exibida na Equação 2.82, foi também proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), enquanto para os aromáticos a correlação utilizada foi desenvolvida por PAN *et al.* (1997) e é apresentada na Equação 2.83. As temperaturas de fusão,  $T_f$ , e as entalpias de fusão,  $\Delta H_f$ , calculadas por meio das correlações sugeridas por PAN *et al.* (1997) são dadas em Kelvin e em cal/mol, respectivamente. PAN *et al.* (1997) não incluíram as propriedades de transição cristalina em seus cálculos.

$$T_{f_i} = 374,5 + 0,02617MW_i - 20172/MW_i \quad 2.79$$

$$\Delta H_{f_i} = 0,1426MW_i T_{f_i} \quad 2.80$$

$$T_{f_i} = 333,5 - 419 \exp(-0,00855MW_i) \quad 2.81$$

$$\Delta H_{f_i} = 0,05276MW_i T_{f_i} \quad 2.82$$

$$\Delta Hf_i = 11,2Tf_i \quad 2.83$$

Diferentemente de PAN *et al.* (1997), COUTINHO *et al.* (2006) levam em consideração em seus cálculo os efeitos das propriedades de transição cristalina das parafinas. Por outro lado, não foi realizado em seu estudo a diferenciação dos componentes em parafinas, naftênicos e aromáticos. COUTINHO *et al.* (2006) utilizaram correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001), as quais encontram-se expostas nas Equações 2.84 e 2.85, para as temperaturas de fusão,  $Tf$ , e de transição cristalina,  $Ttr$ , e nas Equações 2.86, 2.87 e 2.88, para o cálculo das entalpias. Estas são calculadas da seguinte forma: Primeiramente deve-se calcular a entalpia total,  $\Delta H_{tot}$ , e a entalpia de fusão,  $\Delta Hf$ , por meio das Equações 2.86 e 2.87, respectivamente. Por último, calcula-se a entalpia de transição cristalina,  $\Delta Htr$ , subtraindo-se da entalpia total a entalpia de fusão, como demonstrado na Equação 2.88. As temperaturas obtidas por meio das correlações de COUTINHO e DARIDON (2001) são dadas em Kelvin e as entalpias em kJ/mol. Das Equações 2.84 a 2.88,  $n_i$  corresponde ao número de carbonos da parafina de índice  $i$ .

$$Tf_i = 421,63 - 1936412 \exp(-7,8945(n_i - 1)^{0,07194}) \quad 2.84$$

$$Ttr_i = 420,42 - 134784 \exp(-4,344(n_i - 6,592)^{0,14627}) \quad 2.85$$

$$\Delta H_{tot_i} = 3,7791n_i - 12,654 \quad 2.86$$

$$\Delta Hf_i = 0,00355n_i^3 - 0,2376n_i^2 + 7,4n_i - 34,814 \quad 2.87$$

$$\Delta Htr_i = \Delta H_{tot_i} - \Delta Hf \quad 2.88$$

JI *et al.* (2004), assim como COUTINHO *et al.* (2006), não fazem uso da análise PNA. Apesar disso, as correlações propostas em seu trabalho para as temperaturas e entalpias de fusão e de transição cristalina são mais bem embasadas na física de

precipitação de parafinas. Cada propriedade é descrita por um grupo de correlações que varia de acordo com o número de carbonos da parafina e se este número é ímpar ou par, como descrito por MARANO e HOLDER (1997) e por HIMRAM *et al.* (1994).

Para o cálculo da temperatura de fusão de parafinas com número ímpar de carbonos na cadeia, são utilizadas três expressões: A Equação 2.89, para parafinas com tamanho de cadeia inferior a nove carbonos, a Equação 2.90 para tamanho de cadeia superior a nove e inferior ou igual a quarenta e três carbonos e a Equação 2.91 para um número de carbonos superior a quarenta e três.

$$Tf_i = 0,3512n_i^3 - 7,6438n_i^2 + 72,898n_i - 73,9 \quad 2.89$$

$$Tf_i = 0,0122n_i^2 - 2,0861n_i - \frac{775,598}{n_i} + 76,2189 \ln(n_i) + 156,9 \quad 2.90$$

$$Tf_i = \frac{414,3(n_i - 1,5)}{n_i + 5} \quad 2.91$$

Para parafinas com número par de carbonos, a temperatura de fusão para  $n \leq 10$ ,  $10 < n \leq 42$  e  $42 < n$  é dada pelas Equações 2.92, 2.93 e 2.91, respectivamente.

$$Tf_i = -0,0998n_i^3 + 1,0812n_i^2 + 18,602n_i + 49,216 \quad 2.92$$

$$Tf_i = 0,0031n_i^3 - 0,3458n_i^2 + 14,277n_i + 137,73 \quad 2.93$$

Para parafinas pares com  $9 < n \leq 43$  e para parafinas ímpares com  $22 \leq n \leq 42$ , o cálculo da temperatura de transição cristalina é realizado por meio das Equações 2.94 e 2.95. São atribuídos para as temperaturas de transição cristalina de parafinas com tamanho de cadeia fora dos limites especificados acima valores iguais aos de suas respectivas temperaturas de fusão.

$$Ttr_i = 0,0039n_i^3 - 0,4239n_i^2 + 17,28n_i - \ln(n_i) + 95,4 \quad 2.94$$

$$Ttr_i = 0,0032n_i^3 - 0,3249n_i^2 + 12,78n_i + 154,19 + \ln(n_i) \quad 2.95$$

De acordo com as correlações propostas por JI *et al.* (2004), as entalpias de fusão e de transição cristalina são calculadas com base na entalpia total. As entalpias totais para parafinas ímpares com  $n \leq 9$ ,  $9 < n \leq 33$  e  $33 < n$  são calculadas por meio das Equações 2.96, 2.97 e 2.98, respectivamente.

$$\Delta H_{tot_i} = 0,119MW_iTf_i + 672,2 \quad 2.96$$

$$\Delta H_{tot_i} = 0,167MW_iTf_i + 432,47 \quad 2.97$$

$$\Delta H_{tot_i} = 0,139MW_iTf_i + 3984,8 \quad 2.98$$

Para parafinas pares com  $n \leq 34$  e  $n > 34$ , é sugerida a utilização das correlações apresentadas nas Equações 2.99 e 2.98, respectivamente.

$$\Delta H_{tot_i} = 0,180MW_iTf_i + 522,7 \quad 2.99$$

Para a entalpia de fusão de parafinas ímpares com  $n \leq 9$  e  $43 < n$ , é atribuído o valor de sua entalpia total. Nestes casos, o valor da entalpia de transição cristalina é zero. No caso de parafinas ímpares com  $9 < n \leq 43$ , JI *et al.* (2004) propõem a utilização das correlações apresentadas nas Equações 2.100 e 2.101 para o cálculo das entalpias de fusão e transição cristalina, respectivamente.

$$\Delta H_{f_i} = 0,74\Delta H_{tot_i} \quad 2.100$$

$$\Delta H_{tr_i} = 0,26\Delta H_{tot_i} \quad 2.101$$

As entalpias de fusão de parafinas pares com  $n \leq 20$  e  $42 < n$  são iguais aos valores obtidos para as respectivas entalpias totais. Nestas situações, os valores das entalpias de transição cristalina são zero. O cálculo das entalpias de fusão e de transição

cristalina de parafinas pares com  $20 < n \leq 42$  é realizada, de acordo com *JI et al.* (2004), por meio das correlações exibidas nas Equações 2.102 e 2.103, respectivamente. Todas as correlações propostas por *JI et al.* (2004) geram temperaturas em unidade de Kelvin e entalpias em cal/mol.

$$\Delta Hf_i = 0,64\Delta Htot_i \quad 2.102$$

$$\Delta Htr_i = 0,36\Delta Htot_i \quad 2.103$$

Outra propriedade que pode ser utilizada para melhor descrever o processo de fusão da fase sólida é a capacidade calorífica. *PEDERSEN et al.* (1991) desenvolveram uma correlação com base em dados experimentais, chegando à conclusão de que a capacidade calorífica de parafinas é proporcional à massa molar e possui dependência linear com a temperatura. A correlação proposta é apresentada na Equação 2.104, na qual  $\Delta Cp$  é a diferença entre as capacidades caloríficas do líquido e do sólido e é dada em unidades de cal/(mol.K).

$$\Delta Cp_i = 0,3033MW_i - 4,635 \cdot 10^{-4}MW_iTf_i \quad 2.104$$

## 2.2 - Modelos para Fase Sólida

Para que possa ser simulada a precipitação de parafinas, é necessário um modelo capaz de descrever de forma adequada o comportamento da fase sólida formada por estes compostos. Diversos estudos são encontrados na literatura acerca da forma como se dá a precipitação de parafinas e da composição da fase sólida formada, como, por exemplo, os realizados por *DORSET* (1990), *HANSEN et al.* (1991), *PEDERSEN et al.* (1991), *SNYDER et al.* (1992), *SNYDER et al.* (1993) e *PHILP* (1994).

De forma geral, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e sólida de parafinas é descrito conforme exposto na Equação 2.105 (*COUTINHO e STENBY*, 1996; *JI et al.*, 2004; *GHANAEI et al.*, 2007), na qual  $x_i^s$ ,  $x_i^l$ ,  $\gamma_i^s$  e  $\gamma_i^l$  representam respectivamente as frações molares e os coeficientes de atividades do componente de  $i$  nas fases sólida e líquida. No lado direito da Equação 2.105, os dois primeiros termos correspondem à diferença de energia liberada durante a fusão e a transição cristalina entre



a temperatura atual do sistema e as temperaturas de fusão e de transição cristalina, respectivamente, do componente  $i$  puro, os terceiro e quarto termos representam a energia envolvida na variação de temperatura indicada e o último termo representa o fator de Poynting, que diz respeito à contribuição da variação de pressão no estado do sistema.

$$\ln\left(\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l}\right) = \frac{\Delta H f_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T f_i}\right) + \frac{\Delta H t r_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T t r_i}\right) + \frac{1}{RT} \int_{T f_i}^T \Delta C p_i dT - \frac{1}{R} \int_{T f_i}^T \frac{\Delta C p_i}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_{P f_i}^P \Delta V_i dP \quad 2.105$$

Dependendo do modelo adotado, como será discutido a seguir, algumas simplificações são adotadas. Os principais modelos encontrados na literatura para descrição da fase sólida de parafinas são os modelos de solução sólida, solução sólida ideal, múltiplas soluções sólidas e multisólido (JI *et al.*, 2004).

### 2.2.1 - Modelo de Solução Sólida

WON (1986) apresentou em seu trabalho um modelo pioneiro para descrição da fase sólida formada na precipitação de parafinas. De acordo com WON (1986), o sólido seria formado por uma solução sólida, como ilustrado na Figura 2.5, o que seria um fator preponderante na ocorrência de precipitação a temperaturas muito mais elevadas que as temperaturas de fusão de parafinas puras. Na solução sólida, a entropia dos componentes aumentaria, o que levaria a uma menor energia de Gibbs.

<i>Vapor</i>				
C2	C3	C1	CO <sub>2</sub>	
C2	C6	C1	C16	<i>Líquido</i> C25
C3	C9	CO <sub>2</sub>	C20	
<i>Sólido</i>				
C16	C20	C25		

Figura 2.5 Equilíbrio sólido-líquido-vapor conforme modelagem proposta por WON (1986).

WON (1986) considerou no lado direito da Equação 2.105 apenas o primeiro termo para descrever o equilíbrio sólido-líquido. Os coeficientes de atividade das fases sólida e líquida foram descritos por meio da teoria das soluções regulares. Foi proposta uma expressão para o cálculo do parâmetro de interação do sólido que leva em conta o efeito da entalpia de fusão do composto. O volume molar foi considerado igual para as fases sólida e líquida, tendo sido calculado por meio de uma correlação. WON (1986) realizou o cálculo de propriedades sem distinção estrutural entre os componentes. Foram calculadas propriedades médias que levassem em conta as diferenças estruturais para um mesmo tamanho de cadeia.

O equilíbrio entre as fases líquida e vapor foi descrito por WON (1986) por meio da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong.

PEDERSEN *et al.* (1991) apresentaram uma adaptação do modelo de WON (1986), na qual foram propostas novas expressões para o cálculo dos parâmetros de solubilidade para as fases líquida e sólida. Diferentemente de WON (1986), PEDERSEN *et al.* (1991) levaram em conta os efeitos do terceiro termo da Equação 2.105. Para isso, foi desenvolvida a correlação para cálculo de  $\Delta C_p$ , conforme exposto no Item 2.1.5.2 do Capítulo 2.

COUTINHO e STENBY (1996) propuseram que o coeficiente de atividade da fase sólida fosse descrito por meio de uma versão preditiva do modelo de Wilson e o da fase líquida por meio da soma dos logaritmos naturais de coeficientes de atividade calculados a partir de dois modelos de energia de Gibbs em excesso: De Flory-Huggins, responsável por descrever os efeitos entrópicos da fase, e do termo residual do UNIFAC, responsável por descrever as interações energéticas presentes entre hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Com respeito à equação geral de equilíbrio sólido-líquido, Equação 2.105, COUTINHO e STENBY (1996) desprezam apenas o fator de Poynting, uma vez que realizaram testes apenas a baixas pressões e não efetuaram cálculos para descrição de equilíbrio líquido-vapor. Todos os demais efeitos térmicos descritos na Equação 2.105 foram considerados, incluindo os de transição cristalina.

GHANAEI *et al.* (2007) reeditaram o método de WON (1986) com o intuito de estudar o comportamento de óleos a elevadas pressões. Para isso, GHANAEI *et al.* (2007) consideraram os efeitos dos terceiro e quinto termos da Equação 2.105, calculando os volumes do líquido e do sólido de formas diferentes e estudando diversas formas de tratar o fator de Poynting. O coeficiente de atividade da fase sólida foi calculado a partir do

modelo preditivo de Wilson, desenvolvido por COUTINHO e STENBY (1996), e a fase líquida foi considerada ideal, ou seja, com coeficiente de atividade unitário. O equilíbrio líquido-vapor foi descrito por meio da equação de estado de Peng-Robinson com a correção de volume de Peneloux e coeficientes de interação binária dependentes da temperatura.

### 2.2.2 - Modelo de Solução Sólida Ideal

HANSEN *et al.* (1988) descreveram a fase sólida como uma solução ideal, um caso especial do modelo proposto por WON (1986). Nenhuma razão evidente é apresentada para justificar tal modificação na modelagem. HANSEN *et al.* (1988) discutiram amplamente a parte cinética relacionada à formação de fase sólida parafínica, abrangendo desde a necessidade da formação de núcleos até o efeito de redução da energia de Gibbs após a partícula sólida atingir um raio crítico e os efeitos de interface envolvidos na variação da energia de Gibbs durante o processo de crescimento da partícula. Apesar disso, HANSEN *et al.* (1988) não apresentaram nenhuma relação entre a cinética de crescimento das partículas sólidas e o motivo da modificação na descrição da fase sólida. A descrição da fase líquida foi realizada por meio do modelo de Flory-Huggins para o equilíbrio sólido-líquido e foi utilizada a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong para descrever o equilíbrio líquido-vapor.

ERICKSON *et al.* (1993) analisaram dados experimentais da literatura de pontos de aparição de cera (*WAT – Wax Appearance Temperature*) em função das concentrações de parafinas em misturas binárias de solvente e parafina e demonstraram que as relações entre as duas variáveis eram lineares, concluindo que as misturas poderiam ser descritas como soluções ideais. Com isso, ERICKSON *et al.* (1993) consideraram tanto o coeficiente de atividade da fase sólida quanto o da fase líquida como unitários. Com isso, o lado esquerdo da Equação 2.105 se reduz à razão entre as frações molares nas fases sólida e líquida. O lado direito da Equação foi expresso apenas pelo primeiro termo, pois, de acordo com ERICKSON *et al.* (1993), o efeito da entalpia de fusão é dominante na descrição do equilíbrio líquido-sólido.

### 2.2.3 - Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas

COUTINHO (1998) apresentou uma versão preditiva do modelo UNIQUAC para cálculo do coeficiente de atividade da fase sólida. A utilização deste modelo permitiu a

COUTINHO (1998) que fosse observada a formação de duas fases sólidas. De acordo com COUTINHO (1998), este fenômeno é o que acontece em casos reais de precipitação de parafinas. O coeficiente de atividade da fase líquida foi calculado utilizando-se uma parte combinatorial, calculada por meio do modelo de Flory-Huggins, e uma parte residual, calculada pelo modelo UNIFAC. Com respeito à Equação 2.105, COUTINHO (1998) apenas desprezou o fator de Poyting.

JI *et al.* (2004), adaptando a metodologia de COUTINHO (1998), ajustaram os parâmetros das equações de estado de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong para melhorar a predição do comportamento de parafinas de cadeia longa calcularam o coeficiente de atividade por meio do modelo UNIQUAC preditivo apresentado por COUTINHO (1998). O fator de Poynting foi ajustado de forma que a pressão de referência na integral fosse a pressão atual do sistema, o que faz com que a integral desapareça. A fugacidade de sólido puro foi calculada com base na temperatura de fusão de sólido puro a pressão do sistema. Para isso, JI *et al.* (2004) desenvolveram uma correlação para o cálculo da temperatura de fusão de sólido puro em função da pressão do sistema. Com isso, JI *et al.* (2004) utilizaram a Equação 2.105 em sua forma completa, apenas modificando o referencial da pressão.

COUTINHO *et al.* (2006) estenderam o trabalho de COUTINHO (1998) para casos de altas pressões. O equilíbrio líquido-vapor foi descrito pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com regra de mistura baseada em modelo de energia de Gibbs em excesso. A Equação 2.105 foi reestruturada de forma a calcular a razão entre as frações molares das fases sólida e líquida a partir do coeficiente de atividade a uma pressão de referência baixa e por coeficientes de fugacidade de fase líquida para componentes na mistura e para componentes puros, incluindo a correção de volume de Peneloux e estimando empiricamente a diferença volumétrica entre as fases sólida e líquida.

#### 2.2.4 - Modelo Multisólido

Alegando que os modelos de solução sólida apresentados na literatura tendiam a superestimar a quantidade de cera precipitada, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) propuseram uma nova modelagem para a fase sólida. SNYDER *et al.* (1992) e SNYDER *et al.* (1993), em seus estudos, demonstraram por meio de experimentos que parafinas tendem a solidificar inicialmente como uma solução sólida, mas, após certo tempo, tendem a se separar e formar um estado final estável composto por diversas fases sólidas

imiscíveis. De acordo com LIRA-GALEANA *et al.* (1996), a precipitação de cera é descrita de forma mais adequada se for suposto que pseudocomponentes precipitem de forma imiscível, ou seja, compostos com propriedades similares precipitariam juntos em uma solução sólida, enquanto demais componentes precipitariam em outras fases sólidas. Como durante a caracterização do óleo são gerados pseudocomponentes, a simulação é feita com base na precipitação de cada um destes em fases sólidas imiscíveis, conforme ilustrado na Figura 2.6. Com isso, não é necessária a utilização de nenhum coeficiente de atividade para descrever a fase sólida, sendo necessário apenas o cálculo da fugacidade de sólido puro, o qual pode ser obtido por meio da Equação 2.105 utilizando-se apenas a fugacidade de líquido puro e as propriedades de fusão. LIRA-GALEANA *et al.* (1996) utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson para descrever as fases líquida e vapor e desprezaram os efeitos de transição cristalina e do fator de Poynting no equilíbrio sólido-líquido. O modelo foi nomeado por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) como modelo multisólido.

C2	C3	C1	CO <sub>2</sub>	<i>Vapor</i>
C2	C6	C1	C16	<i>Líquido</i>
C3	C9	CO <sub>2</sub>	C20	C25
C16				<i>Sólido 1</i>
C20				<i>Sólido 2</i>
C25				<i>Sólido 3</i>

Figura 2.6 Equilíbrio sólido-líquido-vapor com múltiplas fases sólidas imiscíveis, conforme proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

PAN *et al.* (1997) modificaram o trabalho de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) acrescentando a análise PNA na caracterização do óleo e aperfeiçoando as correlações utilizadas para cálculo de propriedades de fusão e críticas. Além disso, com base em dados experimentais e em resultados gerados com o modelo utilizado, foram realizados estudos acerca do efeito do fator de Poynting nos resultados gerados em simulações a

elevadas pressões e da solubilização de sólido como consequência da adição de compostos leves ao óleo.

NICHITA *et al.* (2001) adaptaram o modelo de LIRA-GALEANA *et al.* (1996), utilizando a Equação 2.105 em sua forma completa, e realizou comparações entre resultados gerados por meio dos modelos de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e de WON (1986). Para os óleos sintéticos testados, o modelo de WON (1986) superestimou a quantidade de cera precipitada, enquanto o modelo multisólido subestimou a quantidade de precipitado. Para dois óleos reais testados, o modelo de WON (1986) tornou a superestimar as quantidades de precipitado, enquanto o modelo multisólido apresentou um bom ajuste aos dados experimentais.

JI *et al.* (2004) compararam resultados gerados por meio dos modelos propostos por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), COUTINHO (1998) e de ERICKSON *et al.* (1993) para predição da temperatura de aparição de cera. De forma geral, o modelo de ERICKSON *et al.* (1993), de solução sólida ideal, apresentou superestimação da quantidade de sólido formado, enquanto os modelos de COUTINHO (1998) e de LIRA-GALEANA *et al.* (1996) apresentaram tendências parecidas, ora ajustando-se bem aos dados experimentais, ora subestimando a *WAT*.

## 2.3 - Algoritmo

### 2.3.1 - Traçador de Envelope de Fases

A utilização do método híbrido composto por substituições sucessivas e método de Newton para o cálculo de pontos de saturação para equilíbrio líquido-vapor é uma metodologia clássica empregada para a resolução deste tipo de problema (MICHELSEN, 1986). De acordo com MICHELSEN e MOLLERUP (2007), esta metodologia é aplicada da seguinte forma: Primeiramente, deve-se atribuir valores iniciais às variáveis. Supondo que seja desejado calcular o ponto de bolha a uma dada pressão, deve-se atribuir um valor inicial à temperatura. Feito isso, pode-se calcular as estimativas iniciais dos fatores de equilíbrio,  $K_i$ , por meio da equação de Wilson, apresentada na Equação 2.106, a qual necessita também dos valores da pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico como variáveis de entrada. A partir dos valores dos fatores de equilíbrio, pode-se calcular as frações molares dos componentes na fase vapor,  $y_i$ , sabendo-se que a composição da

fase líquida, por ser a única fase *bulk*, é igual à composição global do sistema,  $z_i$ , situação que caracteriza um ponto de bolha. Este cálculo é realizado por meio da Equação 2.107.

$$\ln K_i = \ln \left( \frac{P c_i}{P} \right) - 5,373(1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T c_i}{T} \right) \quad 2.106$$

$$y_i = z_i K_i \quad 2.107$$

Uma vez que tenham sido atribuídas estimativas iniciais a todas as variáveis, é realizada a entrada propriamente dita no algoritmo do método híbrido. Inicialmente, os fatores de equilíbrio são calculados com base nos coeficientes de fugacidade nas fases líquido e vapor,  $\hat{\phi}_i^l$  e  $\hat{\phi}_i^v$ , respectivamente, como rege a expressão definida na Equação 2.108, na qual as variáveis em negrito simbolizam vetores.

$$\ln K_i^{(it)} = \ln \hat{\phi}_i^l(\mathbf{z}, T^{(it)}, P) - \ln \hat{\phi}_i^v(\mathbf{y}^{(it)}, T^{(it)}, P) \quad 2.108$$

Em seguida, é utilizado o método de Newton para solucionar a função resíduo,  $f$ , apresentada na Equação 2.109, cuja derivada em função da temperatura é exposta na Equação 2.110 e o parâmetro  $C$ , presente no somatório, representa o número de componentes do sistema. A atualização do valor da temperatura é realizada por meio da Equação 2.111. Durante o método de Newton, é suposto que os valores de  $K$  sejam independentes da composição.

$$f^{(it2)} = \sum_{i=1}^C z_i K_i^{(it)} - 1 \quad 2.109$$

$$\frac{df^{(it2)}}{dT} = \sum_{i=1}^C z_i K_i \left( \frac{\partial \hat{\phi}_i^l}{\partial T} - \frac{\partial \hat{\phi}_i^v}{\partial T} \right) \quad 2.110$$

$$T^{(it2+1)} = T^{(it2)} - f^{(it2)} \Big/ \frac{df^{(it2)}}{dT} \quad 2.111$$

Uma vez que tenha sido obtida convergência no método de Newton, deve-se atualizar as composições da fase vapor, que é a fase incipiente, conforme apresentado na Equação 2.107. Todo o procedimento descrito deve ser repetido até que seja obtida convergência das composições. Da Equação 2.108 a 2.111, os sobrescritos  $(it)$  e  $(it2)$

referem-se às iterações dos métodos de substituições sucessivas e de Newton, respectivamente. Todos os passos acima descritos encontram-se ilustrados na Figura 2.7, na qual é apresentado um diagrama de blocos descritivo do cálculo de pontos de saturação por meio do método híbrido.

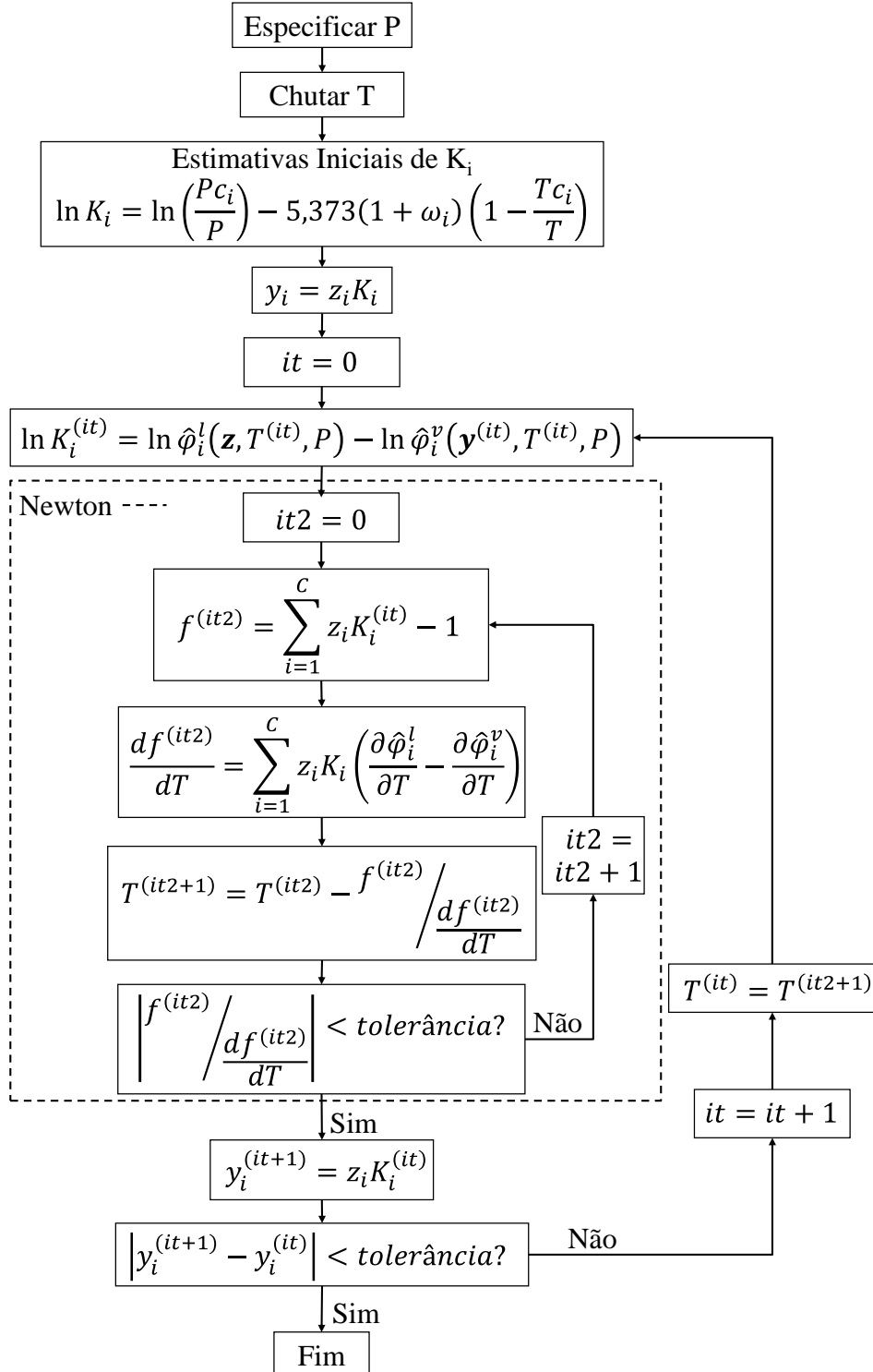


Figura 2.7 Descrição do cálculo de ponto de saturação por meio do método híbrido.



O cálculo de pontos de orvalho pode ser realizado de forma similar, bastando apenas a trocar as variáveis que descrevem o vapor pelas que descrevem o líquido.

Como já citado, esta metodologia atualiza as composições por meio de substituições sucessivas e a temperatura por meio do método de Newton, no qual os fatores de equilíbrio são considerados independentes das composições, o que é uma suposição plausível em casos de ponto de bolha a baixas pressões, ou seja,  $P < 10$  bar, por exemplo. Em pontos de bolha a elevadas pressões, por outro lado, o comportamento da fase vapor apresenta maior dependência da composição, assim como nas regiões retrógradadas da curva de orvalho e nas proximidades de pontos críticos. Nestes casos citados, a convergência do método pode se dar de forma bem lenta ou até mesmo não ser obtida. (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007)

Para contornar estas desvantagens apresentadas pelo método das substituições sucessivas, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem a utilização de um método *full-Newton*, ou seja, um método de Newton no qual a temperatura, a pressão e os fatores de equilíbrio sejam resolvidos simultaneamente. Adicionalmente, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugeriram a utilização do método da continuação, que consiste em traçar todo o envelope de fases de uma só vez. Para isso, é preciso realizar a estimativa inicial das variáveis apenas para o primeiro ponto. Os valores iniciais das variáveis dos demais pontos são calculados com base em seus respectivos valores referentes ao ponto calculado imediatamente antes, cuja convergência já foi obtida. Somando-se isso ao controle do tamanho do passo, que será discutido mais a frente, fica garantida a geração de boas estimativas iniciais para o cálculo de todos os pontos da curva.

Como já mencionado, o método de Newton acoplado ao método da continuação com reparametrização sugerido por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), ilustrado de forma simplificada na Figura 2.8, é utilizado para resolver as variáveis do problema de forma simultânea. Para isso, é proposta a criação de um vetor de variáveis independentes,  $\mathbf{X}$ , no qual estão armazenadas os logaritmos naturais dos fatores de equilíbrio, da temperatura e da pressão, nesta ordem. Os cálculos são realizados com os logaritmos das variáveis para que seja mantida a estabilidade numérica do método. Uma vez que as variáveis em suas formas originais podem assumir valores com ordens de grandeza extremamente distintos, a matriz Jacobiana a ser calculada no método pode tornar-se mal condicionada e, conseqüentemente, levar o método à divergência. Para o caso do equilíbrio líquido-vapor bifásico, o problema a ser resolvido é composto por  $C$  fatores de

equilíbrio, a temperatura e a pressão, totalizando  $C + 2$  variáveis. Sendo assim, é necessário um número igual de equações para que seja resolvido o sistema, as quais são apresentadas nas Equações 2.112, 2.113 e 2.114.

$$f_i = \ln K_i + \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y}) - \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x}^l) \quad 2.112$$

$$f_{C+1} = \sum_{i=1}^C (y_i - x_i^l) \quad 2.113$$

$$f_{C+2} = X_S - S \quad 2.114$$

A Equação 2.112, que consiste em um rearranjo da Equação 2.107 com a fração molar global substituída pela fração molar do líquido,  $\mathbf{x}^l$ , é resolvida uma vez para cada componente, somando um total de  $C$  equações. A Equação 2.113 é resolvida uma vez, tendo o papel de certificar que o somatório das frações molares dos componentes de cada fase seja igual a um. De acordo com o Teorema de Duhem, dado o número de mols de todos os componentes em um sistema fechado e em equilíbrio, este pode ser descrito a partir da especificação de duas variáveis independentes. Para o caso de pontos de saturação, a fração da fase incipiente,  $\beta$ , é especificada como zero. Com isso, é necessário especificar mais uma variável, como realizado no método híbrido, no qual a pressão foi inicialmente especificada. A Equação 2.114, conhecida como equação de especificação, é responsável por atribuir o valor especificado,  $S$ , à variável a ser especificada,  $X_S$ , em que  $\mathbf{X}$  é o vetor de variáveis independentes e o subscrito  $S$  é o índice da variável a ser especificada. Ao final de cada passo do método de Newton as frações molares do líquido e do vapor, expressas por meio das Equações 2.115 e 2.116, respectivamente, nas quais  $\beta^v$  corresponde à fração da fase vapor no sistema, devem ser recalculadas.

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \beta^v + \beta^v K_i} \quad 2.115$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 - \beta^v + \beta^v K_i} \quad 2.116$$

Na solução do método de Newton será necessário o cálculo da Jacobiana, que consiste na derivada das funções resíduo expressas nas Equações 2.112, 2.113 e 2.114 em

função das variáveis independentes para as quais o problema será solucionado. As derivadas das  $C$  funções resíduo expressas pela Equação 2.112 em função dos logaritmos dos fatores de equilíbrio, da temperatura e da pressão são apresentadas nas Equações 2.117, 2.118 e 2.119, respectivamente. Na Equação 2.117, o primeiro termo do lado direito da equação é igual a um se o índice  $i$  é igual ao índice  $j$  e igual a zero se os índices possuem valores diferentes.

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln K_j} = \frac{\partial \ln K_i}{\partial \ln K_j} + (1 - \beta^v) \frac{x_j y_j}{z_j} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial y_j} + \beta^v \frac{x_j y_j}{z_j} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial x_j} \quad 2.117$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln T} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial \ln T} \quad 2.118$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \ln P} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{y})}{\partial \ln P} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{x})}{\partial \ln P} \quad 2.119$$

As derivadas da função resíduo expressa pela Equação 2.113 em função dos logaritmos da temperatura e da pressão são iguais a zero e as derivadas em função dos logaritmos dos fatores de equilíbrio são calculadas por meio da Equação 2.120.

$$\frac{\partial f_{C+1}}{\partial \ln K_j} = \frac{x_j y_j}{z_j} \quad 2.120$$

A derivada da equação de especificação em função de todas as variáveis, com exceção à especificada, são iguais a zero. A derivada em função da variável especificada é um.

Para inicializar o algoritmo, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem o cálculo de um ponto de fácil convergência, como, por exemplo, o ponto de bolha a pressão especificada de 5 bar. Com isso, a variável  $S$ , utilizada para fixar o valor da variável especificada, deve assumir o valor igual a  $\ln(5)$ . As demais variáveis tem suas estimativas iniciais calculadas conforme descrito para o método híbrido. Antes de entrar no método *full-Newton* propriamente dito, deve-se realizar alguns passos do método híbrido, de acordo com a metodologia descrita anteriormente, para realizar a convergência inicial do primeiro ponto. Feito isso, prossegue-se para o método *full-Newton* e obtém-se a convergência final do primeiro ponto.

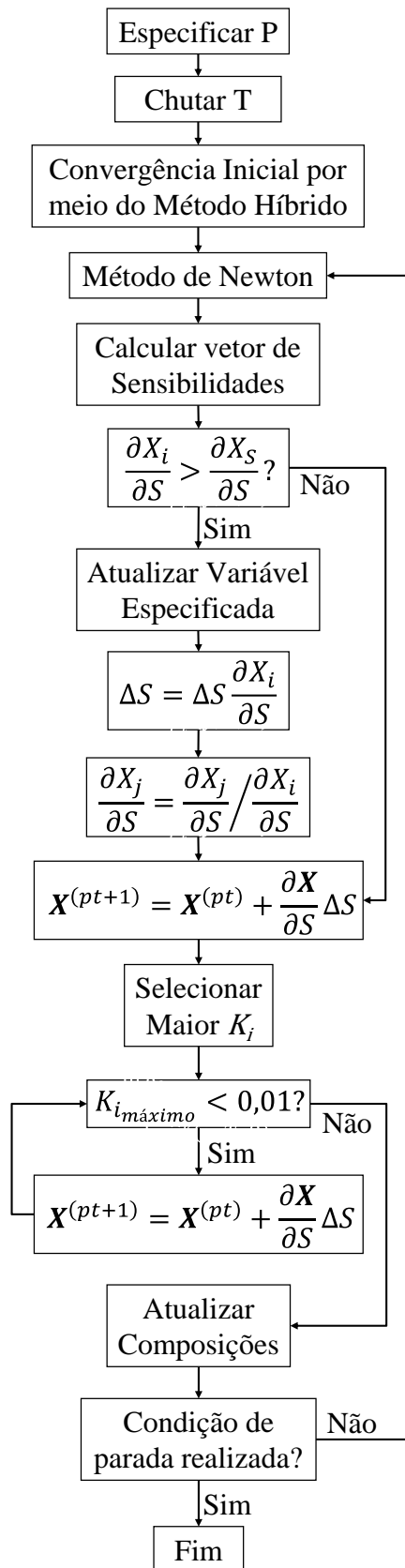


Figura 2.8 Diagrama de blocos descritivo do método sugerido por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) para cálculo de envelope de fases.

Como já citado anteriormente, a estimativa inicial para o próximo ponto será calculada com base nos valores das variáveis independentes obtidos após convergência do ponto atual. Para isso, é utilizada a expressão apresentada na Equação 2.121, em que  $\partial f / \partial \mathbf{X}$  corresponde à matriz jacobiana utilizada na solução do método de Newton,  $\partial \mathbf{X} / \partial S$  é o vetor de sensibilidades e  $\partial f / \partial S$  é um vetor que corresponde às derivadas das equações utilizadas no método de Newton em função da variável de especificação  $S$ . Com isso, este vetor é composto por zeros em todas as posições com exceção à última, cujo valor é menos um.

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{X}} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} + \frac{\partial f}{\partial S} = 0 \quad 2.121$$

A partir do sistema de equações lineares apresentado na Equação 2.121, calcula-se o vetor de sensibilidades. Antes de calcular as estimativas iniciais para o próximo ponto, é necessário analisar o vetor de sensibilidades de forma a detectar qual a variável apresenta maior variação. A variável com maior sensibilidade passa a ser a variável especificada, o que é feito de forma a tentar manter a estabilidade do método. Se a variável com maior sensibilidade for igual à variável anteriormente especificada, calculam-se as estimativas iniciais das variáveis independentes para o próximo ponto de acordo com o demonstrado na Equação 2.122, na qual o sobrescrito  $(pt)$  e  $(pt + 1)$  simbolizam o ponto atual e o próximo ponto, respectivamente, e  $\Delta S$  corresponde ao passo que o usuário deseja que o programa aplique na variável especificada de um ponto para o outro.

$$\mathbf{X}^{(pt+1)} = \mathbf{X}^{(pt)} + \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} \Delta S \quad 2.122$$

Se a variável com maior sensibilidade for diferente da variável anteriormente especificada, deve-se atualizar o valor do parâmetro  $\Delta S$ , multiplicando o seu valor atual pela sensibilidade da nova variável especificada, e todo o vetor de sensibilidades, dividindo cada um de seus valores pela sensibilidade da nova variável especificada.

Feito isso, deve-se proceder ao cálculo das estimativas iniciais para o próximo ponto, conforme apresentado na Equação 2.122. Após calculadas as estimativas iniciais das variáveis independentes para o próximo ponto, deve-se atualizar os valores das composições de acordo com os novos valores dos fatores de Equilíbrio.

Outra forma de tentar manter o método estável consiste na adição de um controle no passo das variáveis independentes de acordo com o número de iterações do método de

Newton. MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem que seja aplicada uma redução no passo  $\Delta S$  caso o método demore mais de quatro iterações para convergir. Por outro lado, caso o método convirja em menos de quatro iterações, é sugerido que o passo seja aumentado. A heurística de modificação do passo é critério do programador e deve ser aplicada imediatamente antes do cálculo das estimativas iniciais para o próximo ponto por meio da Equação 2.122.

A última análise que deve ser feita diz respeito ao ponto crítico. O método, quando muito próximo do ponto crítico, pode desenvolver problemas de convergência. Assim, é sugerido analisar após o cálculo das estimativas iniciais de um ponto se o maior fator de equilíbrio é inferior a 0,01. Quando o teste for positivo, os valores de  $K$  serão próximos a um, característica de pontos críticos. Deve-se aplicar sucessivos passos nas variáveis independentes, conforme a Equação 2.122, até que o maior fator de equilíbrio seja superior a 0,01, critério utilizado para localizar o ponto crítico. Feito isso, o ponto crítico será “saltado” sem perdas consideráveis na curva de equilíbrio. Com a mudança de curva, de bolha para orvalho, o vetor de composições do  $x^l$  passa a descrever a fase vapor e o vetor  $y$  a descrever a fase líquida.

Após realização de todos os procedimentos descritos, pode-se iniciar o cálculo do próximo ponto. O procedimento é então repetido inúmeras vezes até que o envelope seja traçado por completo, o que dependerá do critério de parada programado no algoritmo.

Todo o algoritmo apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) foi descrito de forma a traçar pontos de bolha. Para que sejam traçados pontos de orvalho, deve-se inverter a ordem dos vetores de composição das fases líquida e vapor, como executado em caso de ponto crítico.

### 2.3.2 - Análise de Estabilidade

Um método clássico de resolver problemas de equilíbrio de fases consiste em estimar o número de fases presentes no sistema, estimar os valores iniciais das variáveis e tentar convergir o sistema por meio de algum método, cenário que pode ser observado tanto em cálculos de *flash* quanto em pontos de saturação (MICHELSEN, 1982). No entanto, muitas vezes algumas fases convergem para a solução trivial, o que indica que ou as estimativas iniciais foram ruins ou a fase simplesmente não existe (MICHELSEN, 1982). Sabendo-se que a igualdade de fugacidades, muitas vezes utilizada como critério de convergência, é uma condição necessária, porém não suficiente, para a estabilidade

termodinâmica de um sistema, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem a utilização de uma análise de estabilidade baseada na energia de Gibbs, cujo mínimo global representa condição necessária e suficiente. Com isso, seria possível determinar o número exato de fases presentes em um sistema e, simultaneamente, determinar as composições destas fases.

Para que o funcionamento da metodologia sugerida por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) seja melhor compreendido, é preciso entender todo o caminho teórico traçado da energia de Gibbs até a expressão proposta para a análise de estabilidade.

Se em um sistema bifásico, com uma fase líquida e uma vapor, for transferida uma quantidade infinitesimal de um dos componentes da fase líquida para a fase vapor, a variação na energia de Gibbs apresentada pelo sistema pode ser definida conforme exibido na Equação 2.123, em que  $\delta G^{ext}$  é a variação na energia de Gibbs em unidades de energia,  $\delta n_i$  é a variação no número de mols do componente  $i$  e  $\mu_i^v$  e  $\mu_i^l$  são os potenciais químicos do componente  $i$  nas fases vapor e líquida, respectivamente. No equilíbrio, devido à condição de igualdade de potenciais químicos, a variação na energia de Gibbs,  $\delta G$ , é zero para qualquer variação  $\delta n_i$ .

$$\delta G^{ext} = (\mu_i^v - \mu_i^l) \delta n_i \quad 2.123$$

Supondo, agora, um sistema composto inicialmente por uma única fase de composição  $\mathbf{z}$ . Se é transferida uma quantidade infinitesimal,  $\delta e$ , desta única fase para gerar uma nova fase de composição  $\mathbf{w}$ , a variação na energia de Gibbs correspondente é dada conforme apresentado na Equação 2.124. Como a nova fase formada possui composição  $\mathbf{w}$ , a fração infinitesimal  $\delta e$  retirada da fase inicial também possui esta composição. Por este motivo, é aplicado o somatório ao longo de todos os componentes do sistema, no qual cada diferença de potenciais químicos é multiplicada pela fração molar,  $w_i$ , do referido componente na nova fase formada.

$$\delta G^{ext} = \delta e \sum_{i=1}^c w_i (\mu_i(\mathbf{w}) - \mu_i(\mathbf{z})) \quad 2.124$$

Caso a variação na energia de Gibbs no processo de formação da nova fase seja negativa, o novo sistema é mais estável que o anterior. Desta forma, para que o sistema original, composto apenas pela fase de composição  $\mathbf{z}$ , seja estável, é necessário que a

expressão apresentada na Equação 2.125, para todo e qualquer  $\mathbf{w}$  e valores de  $\delta e$  positivos, seja verdadeira. A relação exposta na Equação 2.125 é conhecida como a condição do plano tangente de Gibbs (*TPD – Tangent Plane Distance*).

$$TPD(\mathbf{w}) = \sum_{i=1}^c w_i (\mu_i(\mathbf{w}) - \mu_i(\mathbf{z})) \geq 0 \quad 2.125$$

A condição do plano tangente de Gibbs é utilizada em casos nos quais deseja-se analisar a possível presença de novas fases em um sistema a temperatura e pressão dadas. Para melhor compreender o seu funcionamento, suponha uma sistema monofásico composto por dois componentes e condições iniciais de temperatura e pressão pré-definidas. A Figura 2.9 ilustra o comportamento qualitativo da energia de Gibbs deste sistema com relação à composição do componente 1 após variação das condições iniciais de temperatura e pressão, em que a curva preta corresponde à energia de Gibbs e a linha tracejada cinza, (a), à composição da fase inicial nas condições de temperatura e pressão iniciais.

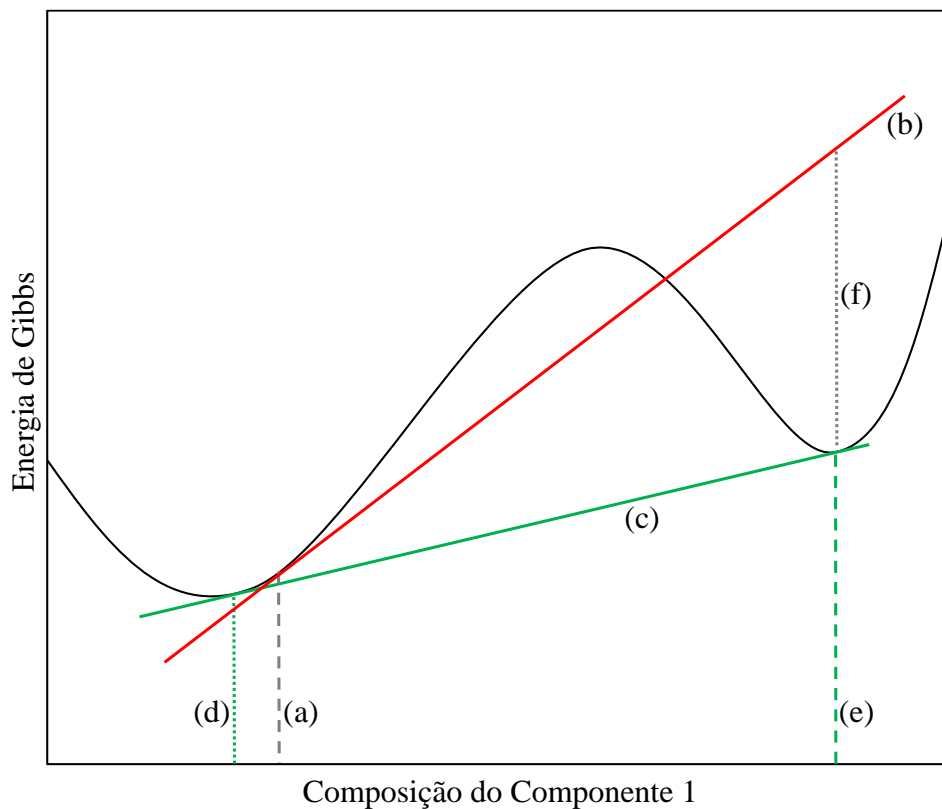


Figura 2.9 Representação gráfica da detecção de instabilidade em um sistema binário por meio do plano tangente à energia de Gibbs.



A linha vermelha, (b), corresponde à reta tangente à energia de Gibbs do sistema definido pela composição da reta (a). Minimizando-se a *TPD* mediante adequada estimativa inicial da fase teste, é possível convergir para o mínimo da energia de Gibbs descrito a partir da composição apontada pela reta tracejada verde, (e). A reta pontilhada cinza, (f), indica a distância entre a reta tangente à energia de Gibbs na composição da fase de referência e a curva da energia de Gibbs na composição obtida após minimização da *TPD*. Em outras palavras, a reta (f) corresponde ao valor da *TPD* no seu ponto de mínimo. Como pode ser observado, este valor é negativo, uma vez que a curva da energia de Gibbs encontra-se abaixo da reta tangente. Isso indica que o sistema de referência é instável e uma fase de composição indicada pela reta (e) deve ser adicionada ao sistema. Após convergir o sistema com a nova fase já adicionada, a fase de referência apresentará nova composição, apontada pela reta pontilhada verde, (d). Como pode ser observado, a reta tangente a este ponto é tangente também à composição da outra fase. Nas condições atuais do sistema, supondo que não haja nenhum outro mínimo negativo da *TPD* em outra região da curva da energia de Gibbs, uma minimização da *TPD* provavelmente resultaria em solução trivial.

MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem que os potenciais químicos utilizados na expressão da *TPD* sejam reescritos em função das fugacidades,  $\widehat{fug}_i$ , com um estado de referência de gás ideal a pressão  $P_0$ ,  $\mu_i^{gi}(T, P_0)$ , como apresentado na Equação 2.126. Realiza-se o algebrismo apresentado na Equação 2.127, de forma a transformar o termo dentro do logaritmo natural no coeficiente de fugacidade,  $\widehat{\phi}_i$ , como apresentado na Equação 2.128.

As Equações 2.126, 2.127 e 2.128 apresentam o procedimento realizado para o potencial químico da fase de composição  $\mathbf{w}$ , conhecida como fase teste. O mesmo procedimento deve ser realizado para o potencial químico da fase de composição  $\mathbf{z}$ , nomeada fase de referência, cuja expressão final para o potencial químico encontra-se na Equação 2.129. Nas Equações 2.126 a 2.129,  $R$  representa a constante universal dos gases.

$$\mu_i(T, P, \mathbf{w}) = \mu_i^{gi}(T, P_0) + RT \ln \left( \frac{\widehat{fug}_i(T, P, \mathbf{w})}{P_0} \right) \quad 2.126$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{w}) = \mu_i^{gi}(T, P_0) + RT \left[ \ln \left( \frac{\widehat{fug}_i(T, P, \mathbf{w})}{w_i P} \right) - \ln(P_0) + \ln(P) + \ln(w_i) \right] \quad 2.127$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{w}) = \mu_i^{gi}(T, P_0) + RT \left[ \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \ln(w_i) \right] \quad 2.128$$

$$\mu_i(T, P, \mathbf{z}) = \mu_i^{gi}(T, P_0) + RT \left[ \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{z})) + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + \ln(z_i) \right] \quad 2.129$$

Em seguida, devem-se substituir as Equações 2.128 e 2.129 na Equação 2.125, levando à Equação 2.130. O produto da temperatura com a constante universal dos gases pode ser transferida para o lado esquerdo da equação, dividindo a  $TPD$ , o que dá origem à distância ao plano tangente reduzida,  $tpd$ . Por último, o termo presente dentro dos colchetes na Equação 2.130 pode ser substituído pela constante  $d_i$ , uma vez que os termos ligados à fase de referência não são modificados durante a minimização da  $tpd$ . Os dois últimos passos descritos acima são apresentados na Equação 2.131.

$$TPD(\mathbf{w}) = RT \sum_{i=1}^c w_i \{ \ln(w_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - [\ln(z_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{z}))] \} \quad 2.130$$

$$tpd(\mathbf{w}) = \frac{TPD(\mathbf{w})}{RT} = \sum_{i=1}^c w_i \{ \ln(w_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} \quad 2.131$$

Para analisar a estabilidade de um sistema a  $T$  e  $P$  conhecidos, devem-se estimar composições para a fase teste e minimizar a expressão apresentada na Equação 2.131. O número de fases teste utilizadas deve ser suficientemente grande para que a busca pelo mínimo global seja realizada de forma satisfatória. Apesar disso, a escolha do número de fases teste deve ser efetuada com cautela, uma vez que, quanto maior este for, maior será o número de dimensões do problema a ser solucionado na etapa de análise de estabilidade. Conseqüentemente, o custo computacional do simulador de equilíbrio de fases pode ser elevado consideravelmente.

Uma das formas de minimizar a  $tpd$  sugeridas por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) consiste na utilização de uma função Lagrangeana. As frações molares da fase teste devem somar um ao fim da minimização. Para isso, deve-se adicionar um termo representativo desta restrição na Equação 2.131. Com isso, é formada a função Lagrangeana,  $L$ , apresentada na Equação 2.132, a qual é composta de  $C + 1$  variáveis, sendo  $C$  frações molares da fase teste,  $\mathbf{w}$ , e um multiplicador de Lagrange,  $\lambda$ .

$$L(\mathbf{w}, \lambda) = \sum_{i=1}^c w_i \{ \ln(w_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} - \lambda \left( \sum_{i=1}^c (w_i) - 1 \right) \quad 2.132$$

Adicionalmente, nos pontos estacionários, o gradiente da função Lagrangeana deve ser igual a zero, como demonstrado nas Equações 2.133 e 2.134. Deve-se notar que, ao derivar a Equação 2.132 em função de  $w_i$ , o termo  $\sum w_i \partial \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) / \partial w_i$  não aparece na Equação 2.133. Isso ocorre pois, de acordo com o teorema de Gibbs-Duhem, este termo é igual a zero.

$$\frac{\partial L(\mathbf{w}, \lambda)}{\partial w_i} = \ln(w_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i + 1 - \lambda = 0 \quad 2.133$$

$$\frac{\partial L(\mathbf{w}, \lambda)}{\partial \lambda} = - \sum_{i=1}^c (w_i) + 1 = 0 \quad 2.134$$

De forma a facilitar a visualização do próximo passo a ser realizado, serão aplicadas algumas modificações algébricas na Equação 2.132, levando à Equação 2.135.

$$L(\mathbf{w}, \lambda) = \sum_{i=1}^c w_i \{ \ln(w_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i + 1 - \lambda - 1 + \lambda \} + \lambda \left( - \sum_{i=1}^c (w_i) + 1 \right) \quad 2.135$$

Substituindo as Equações 2.133 e 2.134 na Equação 2.135, obtém-se a expressão para a  $tpd$  no estado estacionário,  $tpd^{pe}$ , ou seja, em qualquer ponto de mínimo, máximo ou de sela, exposta na Equação 2.136. , Após resolver o sistema de equações formado pelas  $C$  Equações 2.133 e pela Equação 2.134, serão encontrados valores para a composição da fase teste,  $\mathbf{w}$ , e para o multiplicador de Lagrange,  $\lambda$ . Como é sabido que a condição de estabilidade de um sistema consiste na não-negatividade da  $tpd$ , é possível saber se o sistema é estável ou não com base no valor obtido para  $\lambda$ . Se o multiplicador de Lagrange assumir um valor superior ou igual a um, o sistema será estável. Caso contrário, o sistema será instável. Com isso, fica explícito que  $\lambda$  é uma variável de estabilidade. Esta análise pode ser deduzida a partir da aplicação da condição de não-negatividade da  $tpd$  na Equação 2.136.

$$tpd^{pe} = \lambda - 1 \quad 2.136$$

Um método alternativo para minimização da  $tpd$  sugerido por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) consiste na modificação da Equação 2.132, de forma a aglutinar o efeito de  $\lambda$  em todas as variáveis de composição, dando origem à chamada distância ao plano tangente modificada,  $tm$ . Desta forma, o problema de otimização passa a ter  $C$  dimensões em vez das  $C + 1$  utilizadas por meio da função de Lagrange. A expressão resultante desta modificação é retratada na Equação 2.137, na qual as  $C$  variáveis  $W_i$  tomam o lugar das variáveis  $w_i$  anteriormente utilizadas. Deve-se ressaltar que  $W_i$  apenas simula as frações molares da fase teste. Estas variáveis são utilizadas como se fossem frações molares no cálculo do coeficiente de fugacidade, porém, elas assumirão um papel similar ao apresentado por  $\lambda$  no cálculo da  $tpd^{pe}$  na metodologia anterior, como será demonstrado mais à frente. Em outras palavras,  $\lambda$  é uma variável diretamente relacionada à estabilidade na minimização da  $tpd$ , enquanto, na minimização da  $tm$ , as variáveis de composição,  $w$ , têm o efeito de  $\lambda$  adicionado, dado origem às variáveis  $W$ , que atuam como composição e, simultaneamente, estão relacionadas com a estabilidade do sistema. De forma a complementar o entendimento da utilização da  $tm$  como alternativa à minimização da  $tpd$ , no Apêndice A é demonstrada a dedução da Equação 2.137 a partir da Equação 2.131.

$$tm(\mathbf{W}) = 1 + \sum_{i=1}^C W_i \{ \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{W})) - d_i - 1 \} \quad 2.137$$

Analogamente à metodologia anterior, deve-se calcular o vetor gradiente, apresentado na Equação 2.138, o qual será igual a zero em qualquer ponto estacionário.

$$\frac{\partial tm(\mathbf{W})}{\partial W_i} = \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{W})) - d_i = 0 \quad 2.138$$

Substituindo a Equação 2.138 na Equação 2.137, obtém-se a expressão para a  $tm$  no estado estacionário,  $tm^{pe}$ , dada pela Equação 2.139.

$$tm^{pe}(\mathbf{W}) = 1 + \sum_{i=1}^C W_i \quad 2.139$$

O somatório das variáveis  $W_i$  é igual a uma variável definida como  $W_T$ , conforme demonstrado na Equação 2.140. Aplicando esta transformação na Equação 2.139, obtém-se a Equação 2.141, a qual expressa a  $tm^{pe}$  em função da variável  $W_T$ . Como a  $tm$  foi desenvolvida de forma que seus mínimos também sejam mínimos da  $tpd$ , pode-se

deduzir a partir da Equação 2.141 que o sistema é estável para valores de  $W_T$  iguais ou inferiores a um e instável para valores superiores a um. Assim, fica provado que a variável  $W_T$  representa uma variável de estabilidade com relação à  $tm$ . Como  $W_T$  é o somatório das variáveis  $W_i$ , pode-se dizer que todas as variáveis  $W_i$  apresentam papel direto na estabilidade do sistema, o que faz sentido, uma vez que foram originadas da fusão de variáveis de composição,  $w_i$ , com a variável de estabilidade,  $\lambda$ , utilizadas na metodologia anteriormente apresentada. A  $tm$  relaciona-se matematicamente com a  $tpd$  de acordo com a expressão apresentada na Equação 2.142.

$$W_T = \sum_{i=1}^c W_i \quad 2.140$$

$$tm^{pe}(\mathbf{W}) = 1 + W_T \quad 2.141$$

$$tm(\mathbf{W}) = (1 - W_T + W_T \ln(W_T)) + W_T tpd(\mathbf{w}) \quad 2.142$$

MICHELSEN e MOLLERUP (2007) sugerem que a minimização da  $tm$  seja realizada pelo método do gradiente, no qual deve ser realizado um processo iterativo em torno da expressão apresentada na Equação 2.143. Apesar disso, o método das substituições sucessivas, conforme já discutido no início deste capítulo, apresenta problemas de convergência para casos em que o coeficiente de fugacidade é muito dependente da composição, como próximo a pontos críticos.

$$tm^{pe}(\mathbf{W}) = 1 + \sum_{i=1}^c W_i \quad 2.143$$

Sendo assim, MICHELSEN e MOLLERUP (2007) propõem que sejam realizados alguns passos de substituições sucessivas e então seja dada continuação à minimização da  $tm$  por meio do método de Newton, no qual são solucionadas as  $C$  equações apresentadas na Equação 2.138 e a Hessiana,  $H$ , é dada pela Equação 2.144, na qual  $\delta_{ij}$  representa o delta de kronecker.

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 tm(\mathbf{W})}{\partial W_i \partial W_j} = \frac{1}{W_i} \delta_{ij} + \frac{\partial \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{W}))}{\partial W_j} \quad 2.144$$

Adicionalmente, MICHELSEN e MOLLERUP sugerem que seja realizada uma mudança de variável, demonstrada na Equação 2.145, de forma a tornar a expressão da Hessiana mais conveniente, uma vez ela se reduzirá à matriz identidade em casos nos quais os coeficientes de fugacidade sejam pouco dependentes da composição. Com isso, as novas expressões para o gradiente,  $g_i$ , e para a Hessiana,  $H_{ij}$ , são apresentadas nas Equações 2.146 e 2.147. Na Equação 2.147, o último termo do lado direito pode ser desprezado no cálculo, pois no ponto de mínimo o gradiente será igual a zero e, conseqüentemente, este termo irá desaparecer.

$$\alpha_i = 2\sqrt{W_i} \quad 2.145$$

$$g_i = \frac{\partial tm(\mathbf{W})}{\partial \alpha_i} = \sqrt{W_i} [\ln(W_i) + \ln(\hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{W})) - d_i] \quad 2.146$$

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 tm(\mathbf{W})}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = \delta_{ij} + \sqrt{W_i W_j} \frac{\partial \ln(\hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{W}))}{\partial W_j} + \frac{1}{2} \frac{g_i}{\alpha_i} \delta_{ij} \quad 2.147$$

Por último, deve-se analisar os possíveis resultados a serem obtidos ao minimizar a  $tm$  ou a  $tpd$ , os quais são exibidos na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Relação entre os valores obtidos da  $tpd$  e de  $W_T$  e seus respectivos significados físicos.

$tpd$	$W_T$	Significado
$= 0$	$= 1$ & $\mathbf{W} = \mathbf{z}$	Solução Trivial
$= 0$	$= 1$ & $\mathbf{W} \neq \mathbf{z}$	Ponto de Saturação
$> 0$	$< 1$	Fase Sombra
$< 0$	$> 1$	Instabilidade

Caso o valor encontrado para a  $tpd$  seja zero ou o valor encontrado para  $W_T$  seja um, deve-se analisar, respectivamente, as variáveis  $w_i$  e  $W_i$ , dependendo se a minimização foi realizada a partir da expressão da  $tpd$  ou da  $tm$ . Nestes casos, o vetor  $\mathbf{w}$  será igual ao vetor  $\mathbf{W}$ . Se  $\mathbf{W}$  for igual a  $\mathbf{z}$ , composição da fase de referência, foi encontrada uma solução trivial, ou seja, a fase teste convergiu para um mínimo já conhecido representado pela composição da fase de referência. Neste caso, o sistema é dito estável. Apesar disso, encontrar soluções triviais nem sempre é a confirmação de que não existe um mínimo da  $tpd$  menor que zero. Como qualquer problema de otimização, o resultado final dependerá das estimativas iniciais utilizadas para a fase teste.

Caso a  $tpd$  encontrada seja inferior a zero ou  $W_T$  seja superior a um, o sistema será instável. Com isso, a fase teste deverá ser adicionada no sistema. Neste caso, as composições utilizadas como estimativas iniciais para o cálculo de equilíbrio de fases deverão ser iguais às frações molares  $w_i$ , no caso de minimização da  $tpd$ , ou iguais às variáveis  $W_i$  após normalização, no caso de minimização da  $tm$ .

Se o valor encontrado para a  $tpd$  for superior a zero ou o valor de  $W_T$  for inferior a um, o sistema é considerado estável. Apesar disso, esta situação merece um cuidado especial. Estes pontos são nomeados fases sombra. Normalmente, eles localizam-se próximos a curvas de saturação. Sendo assim, encontrar uma fase sombra, algumas vezes, pode significar que as condições de  $T$  e  $P$  são próximas às condições de formação de uma nova fase. Na Figura 2.10 é esboçado um gráfico qualitativo da energia de Gibbs para um sistema em equilíbrio bifásico, cujas fases correspondem aos pontos nos quais a reta verde, (a), encosta na curva da energia de Gibbs.

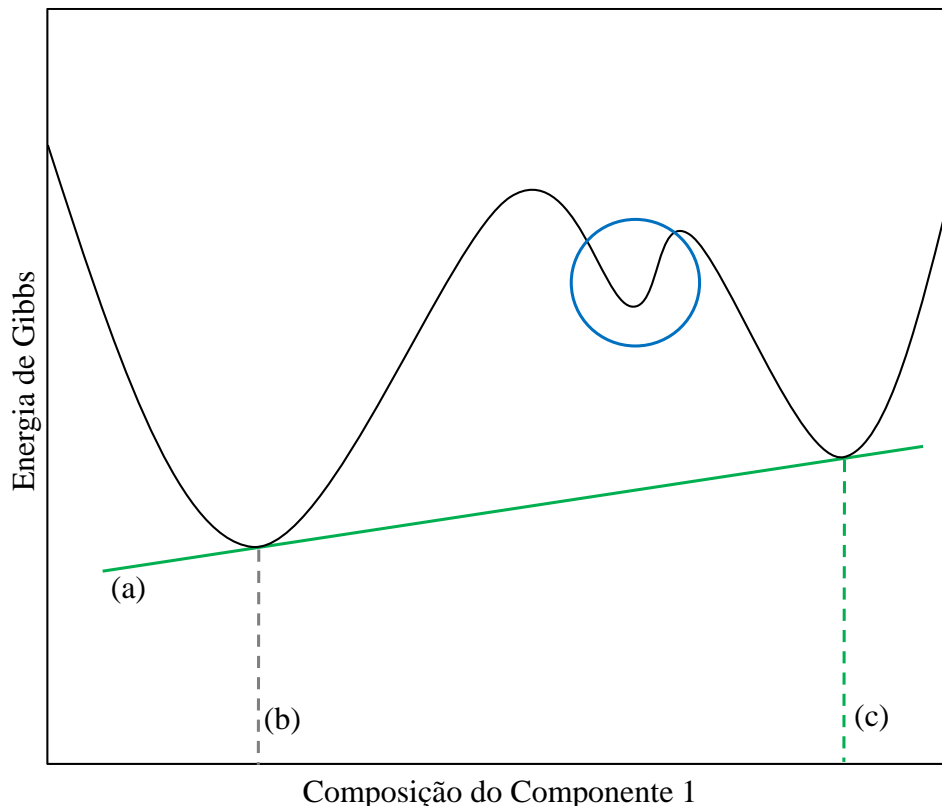


Figura 2.10 Representação gráfica de uma região sombra em um sistema binário com equilíbrio bifásico estável a dadas condições de temperatura e pressão.

As composições das fases são representadas pelas linhas tracejadas cinza, (b), e verde, (c). Caso seja realizada uma análise de estabilidade deste sistema, dependendo da

composição inicial da fase teste, pode ser que o método convirja para o mínimo indicado pelo círculo azul, o qual corresponderá a uma fase sombra. Geometricamente falando, a fase sombra é um mínimo positivo na  $tpd$ . Ela simboliza a composição que aquela fase teria caso ela fosse estável nas condições do sistema.

Por último, o caso em que a  $tpd$  for igual a zero, ou  $W_T$  for igual a 1, e a composição  $w_i$ , ou  $W_i$ , for diferente de  $\mathbf{z}$ , é característico de pontos de saturação. Dificilmente este caso será encontrado após minimização da  $tpd$  ou  $tm$ , uma vez que ele ocorre em condições muito específicas de  $T$  e  $P$ . O mais provável é que seja encontrada uma região sombra ou um mínimo negativo na  $tpd$ .



# Capítulo 3 - Metodologia

Neste capítulo são discutidas a estruturação do programa desenvolvido, as adaptações empregadas com relação às metodologias encontradas na literatura e alguns detalhes referentes à programação.

## 3.1 - Caracterização

Foram programadas classes para agrupar os métodos de cada etapa, ou seja, foi criada uma classe para os métodos de *splitting*, uma para os de *lumping*, uma para as regras de mistura e uma para as correlações para cálculo de propriedades. Como foi programado apenas um método de análise PNA, o desenvolvido por RIAZI e DAUBERT (1986), não foi necessária a elaboração de uma classe para esta etapa. O emprego de classes foi realizado de forma a evitar a utilização demasiada de condicionais *if*, as quais podem ser responsáveis por elevar consideravelmente o custo computacional do programa. Com isso, a chamada dos métodos desejados é realizada por meio de ponteiros de função, cujos índices, determinados de acordo com o estipulado pelo usuário no arquivo de entrada do programa, determinam o método que deve ser acessado no ponteiro de função.

As massas molares atribuídas às frações geradas no *splitting* são calculadas ao início da caracterização, sendo armazenadas em um vetor para utilização durante os métodos. De acordo com a programação realizada, as massas molares podem ser calculadas de três diferentes formas: Por meio da correlação proposta por KATZ e FIROOZABADI (1978), da correlação proposta por WHITSON (1983) ou por meio de regressão linear a partir das massas molares disponíveis nos dados experimentais e seus referidos números de carbonos na cadeia. A terceira opção foi estabelecida como padrão, uma vez que proporciona maior flexibilidade na extrapolação das massas molares de acordo com a amostra analisada.

Os métodos de *splitting* programados foram os desenvolvidos por PEDERSEN *et al.* (1982), LOHRENZ *et al.* (1964), KATZ (1983), WHITSON (1983) e AHMED *et al.* (1985). Foi programado um método de Newton, o qual chama funções relacionadas ao método que deseja-se utilizar a partir de um ponteiro de funções, as quais retornam os valores das funções resíduo e da Jacobiana. Estas funções, por sua vez, recebem como entrada os valores atualizados dos parâmetros pelo método de Newton. Como não é

necessária a estimação de parâmetros para os métodos de KATZ (1983) e AHMED *et al.* (1985), não é preciso que estes passem pelo método de Newton.

Foi implementado uma relaxação no passo do método de Newton de forma a evitar que os primeiros passos, devido à influência das estimativas iniciais dos parâmetros, sejam muito grandes e para evitar que ocorra oscilação em torno da resposta quando próximo à convergência.

O método de PEDERSEN *et al.* (1982) foi programado de forma a estimar seus dois parâmetros por duas diferentes formas. Na primeira, os parâmetros são estimados utilizando-se como funções resíduo as restrições de fração molar e massa molar, representadas pelas Equações 2.1 e 2.2. Com isso, as somas das frações molares dos componentes gerados no *splitting* e de seus produtos com as massas molares devem ser iguais respectivamente à fração molar e ao produto entre a fração molar e a massa molar do grupamento  $C_{n+}$ . O número de frações geradas no *splitting* é pré-definida pelo usuário. Na outra forma de estimação programada, foi utilizado o método de Gauss-Newton, ou seja, foi desenvolvida uma função objetivo a partir do método dos mínimos quadrados de forma a ajustar as frações molares de componentes conhecidas às calculadas pelo método. Com isso, as funções resíduo utilizadas no método de Newton correspondem ao gradiente da função objetivo. Em ambas as metodologias de estimação a Jacobiana foi calculada analiticamente.

Realizou-se uma adaptação no método de LOHRENZ *et al.* (1964) na qual a Equação 2.4 foi utilizada de forma a se auto-ajustar ao último ponto com dados experimentais disponíveis em vez da fração  $C_6$ . Para isso, basta-se substituir os números seis dentro da exponencial e a fração molar fora da exponencial pelo número de carbonos e pela fração molar da última fração conhecida antes da fração  $C_{n+}$ , respectivamente. Os dois parâmetros foram estimados por meio de ajuste aos dados experimentais conhecidos, tal como executado no método de PEDERSEN *et al.* (1982). Da mesma forma, a Jacobiana foi calculada de forma analítica. Deve-se ressaltar que a última fração antes da  $C_{n+}$  não deve entrar no cálculo da função objetivo, uma vez que seu ajuste é automático no método. Testes preliminares indicaram que a estimação dos parâmetros por meio de ajuste às restrições de fração molar e massa molar geravam previsões insatisfatórias, o que foi fator decisivo para a não inclusão desta forma de resolução do método no programa principal. Tentou-se também utilizar o método de LOHRENZ *et al.* (1964) conforme exposto na Equação 2.5, porém o ajuste dos parâmetros mostrou-se muito

sensível às flutuações dos dados experimentais. Com isso, esta metodologia também foi excluída do programa principal.

O método de WHITSON (1983) foi programado conforme exposto na Figura 2.3. A função resíduo a ser solucionada no método de Newton é a derivada da função objetivo apresentada em função do parâmetro  $\alpha$ . Esta derivada foi gerada numericamente, uma vez que cálculos mais complexos são realizados para gerar por meio do método de WHITSON (1983) as massas molares utilizadas para execução do ajuste aos dados experimentais na função objetivo. A Jacobiana,  $J$ , foi calculada conforme expressão apresentada na Equação 3.1, obtida por meio de série de Taylor truncada após o termo quadrático, em que  $F$  é a função objetivo.

$$J = \frac{(F(\alpha + \Delta\alpha) - 2F(\alpha) + F(\alpha - \Delta\alpha))}{(\Delta\alpha)^2} \quad 3.1$$

Uma vez estimados os parâmetros necessários, se necessário, são geradas as novas frações no *splitting*. Para os métodos de KATZ (1983), AHMED *et al.* (1985), PEDERSEN *et al.* (1982) por meio de ajuste aos dados experimentais e LOHRENZ *et al.* (1964), as restrições de fração molar e massa molar devem ser conferidas a cada componente gerado, conforme exposto na Figura 3.1. Desta forma, evita-se que o resultado do *splitting* seja não físico.

Analisa-se a cada fração se a soma das frações molares já foi atingida e se a massa molar do novo grupamento  $C_{n+}$ , gerado a partir da exclusão da influência das frações já geradas no *splitting*, é positivo e superior à massa molar da última fração gerada.

Ao fim da etapa de *splitting*, é exibido na tela um gráfico que relaciona massa molar com fração molar contendo os dados experimentais e as frações geradas. O Usuário pode escolher que o programa proceda com os cálculos ou repita a etapa de *splitting* utilizando outro método. Os gráficos dos métodos utilizados ficam expostos juntamente na tela, o que auxilia o usuário na escolha do método.

Na etapa de *lumping*, foram programados os métodos de WHITSON (1983), MONTEL e GOUEL (1984) e DANESH *et al.* (1992). O método de MONTEL e GOUEL (1984) foi desenvolvido de forma a serem utilizadas diversas propriedades para o cálculo dos baricentros dos grupos. Como as propriedades são geradas a partir de correlações, pode ser que suas utilizações no método prejudiquem seu nível de predição, o que seria diferente caso as propriedades fossem obtidas a partir de dados experimentais. Com isso,

optou-se por utilizar apenas a massa molar. Os outros dois métodos foram programados conforme apresentados originalmente.

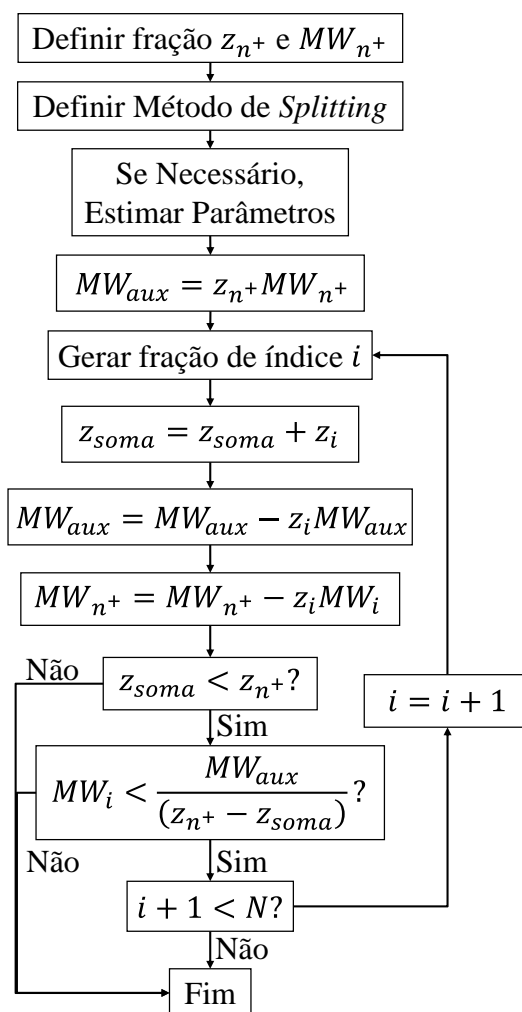


Figura 3.1 Estrutura implementada para garantir que as restrições de massa molar e fração molar sejam satisfeitas.

Foram implementadas as regras de mistura de LEE *et al.* (1979) e HONG (1982) conforme propostas originalmente.

Conforme já citado, foi programada somente a análise PNA proposta por RIAZI e DAUBERT (1986), cujas expressões selecionadas para cálculo das frações de parafinas e naftênicos de compostos com massa molar inferior a 200 g/mol foram as expostas respectivamente nas Equações 2.53 e 2.54 e com peso superior a 200 g/mol nas Equações 2.58 e 2.59. Para compostos com massa molar superior a 800 g/mol, supôs-se que a fração seria composta unicamente por aromáticos, como proposto por PAN *et al.* (1997). Os parâmetros utilizados na realização da análise PNA foram calculados por meio das correlações propostas por RIAZI e DAUBERT (1987).

O cálculo de propriedades foi programado conforme as modificações propostas por PAN *et al.* (1997) para as correlações de WON (1986) e de RIAZI e AL-SAHHAF (1995) para as espécies parafínicas, naftênicas e aromáticas. Para o cálculo de propriedades das parafinas, alternativamente, foram programadas as correlações propostas por MARANO e HOLDER (1997), JI *et al.* (2004) COUTINHO *et al.* (2006), KONTOGEOORGIS e FOLAS (2010) e NIKITIN e POPOV (2014).

A ordem das etapas de caracterização foi programada de duas formas diferentes: Na primeira, ilustrada na Figura 3.2<sup>a</sup>, o *lumping* é realizado após o *splitting*, seguindo-se com a regra de mistura, a análise PNA e finalizando com o cálculo de propriedades. Nesta forma de caracterização, as regras de mistura são aplicadas apenas às massas molares, uma vez que as propriedades são calculadas a partir dos pseudocomponentes gerados no *lumping* e não nos componentes gerados no *splitting*. Na outra forma, representada na Figura 3.2b, a análise PNA é realizada após o *splitting*, seguida pelo cálculo de propriedades e então pelo *lumping* e regras de mistura. A implementação de diferentes estruturas de caracterização foi influenciada pelo fato de alguns autores, como HANSEN *et al.* (1988), utilizarem a primeira estrutura descrita, enquanto outros, como LI *et al.* (1985), utilizam a segunda.

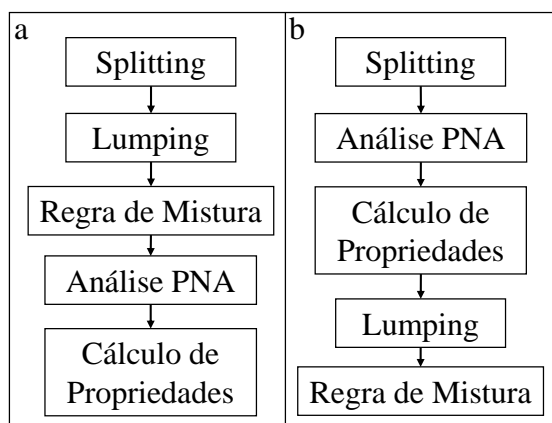


Figura 3.2 Possíveis estruturas de caracterização.

## 3.2 - Generalização do Algoritmo

### 3.2.1 - Método de Newton

O algoritmo apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) foi direcionado para o cálculo de curvas de saturação em sistemas bifásicos de equilíbrio líquido-vapor ou, em alguns casos, líquido-líquido. Para que este seja utilizado para um número

genérico de fases,  $F$ , deve ser realizada uma adaptação de forma a reestruturar o número e formato de equações a serem resolvidas e variáveis independentes incluídas no método de Newton. Visando a melhor didática, será suposto um sistema genérico com  $F$  fases e  $C$  componentes, em que  $F_{bulk}$  e  $F_{inc}$  correspondem, respectivamente, ao número de fases *bulk* e incipientes.

Originalmente, o sistema apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) era composto por  $C$  fatores de equilíbrio,  $K$ , a temperatura e a pressão. Cada componente em cada fase, com exceção à uma das fases, que será tida como fase de referência, possui um  $K$  correspondente. Com isso, o número de  $K$ 's que devem ser incluídos no método como variáveis independentes é igual a  $(F - 1)C$ . Para o caso apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), como o sistema resolvido era bifásico, foram utilizados  $C$  fatores de equilíbrio. A temperatura e a pressão, assim como proposto por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), continuam fazendo parte do conjunto de variáveis independentes e as frações das fases,  $\beta$ 's, antes não incluídas no sistema, passa a contar como variável independente. Cada fase possui um  $\beta$  associado, independentemente da fase ser *bulk* ou incipiente, porém, como o somatório das frações das fases deve ser igual a um, o valor de uma das frações é obtida por complementariedade. Conseqüentemente, é adicionado ao conjunto de variáveis independentes mais  $(F - 1)$  variáveis. Para o sistema genérico em estudo, somando-se os  $(F - 1)C$  fatores de equilíbrio,  $K$ , as  $(F - 1)$  frações molares das fases,  $\beta$ , a temperatura e a pressão, obtém-se um total de  $(F - 1)C + F + 1$  variáveis independentes compondo o sistema a ser resolvido. Na Tabela 3.1, são expostas as variáveis utilizadas na resolução do sistema genérico, em que os índices  $i$  e  $j$  representam os componentes e as fases, respectivamente, aos quais as variáveis estão relacionadas.

Tabela 3.1 Variáveis a serem resolvidas no método de Newton para um sistema genérico composto por  $F$  fases e  $C$  componentes.

Variável	Quantidade
$K_i^j$	$(F - 1)C$
$\beta_j$	$(F - 1)$
$T$	1
$P$	1

A fase de referência é tida como a fase em maior quantidade no sistema. Seus dados são sempre armazenados na última posição dos vetores utilizados, como o vetor de  $\beta$ 's e o que armazena o índice indicativo do tipo de fase, de forma a facilitar a estruturação

lógica do programa. Seu  $\beta$  é calculado por complementariedade, não sendo resolvido de forma direta no método de Newton.

Com a atualização do número de variáveis, as equações resolvidas no método devem também ser revistas. A Equação 2.112 é generalizada de acordo com o novo número de fatores de equilíbrio a serem resolvidos, o que leva à Equação 3.2. Com isso, são resolvidas  $(F - 1)C$  expressões do tipo apresentado na Equação 3.2 para descrever o equilíbrio entre o componente  $i$  nas fases  $j$  e de referência. Os coeficientes de fugacidade para as fases líquido e vapor são calculados por meio da equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals. Para garantir que o somatório da composição de todas as fases seja um, a Equação 2.113 é generalizada, conforme exposto na Equação 3.3, a qual é solucionada uma vez para cada fase  $j$ , totalizando  $(F - 1)$  equações deste tipo. Com isso, a restrição para o somatório das composições da fase de referência é automaticamente satisfeita. Na nova abordagem, a variável  $x$  representa uma fração molar generalizada, na qual o índice subscrito refere-se ao componente e o sobrescrito à fase. As composições de um componente  $i$  na fase de referência e nas demais fases  $j$ , respectivamente, passam a ser descritas conforme exibido nas Equações 3.4 e 3.5, nas quais são incluídos os efeitos dos  $K$ 's e  $\beta$ 's das demais fases, que não a fase de referência.

$$f_{i+(j-1)C} = \ln K_i^j + \ln \hat{\phi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j) - \ln \hat{\phi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref}) = 0 \quad 3.2$$

$$f_{(F-1)C+j} = \sum_{i=1}^C (x_i^j - x_i^{ref}) = 0 \quad 3.3$$

$$x_i^{ref} = \frac{z_i}{(1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta^l (K_i^l - 1))} \quad 3.4$$

$$x_i^j = \frac{z_i K_i^j}{(1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta^l (K_i^l - 1))} \quad 3.5$$

Por último, para que o número de equações do sistema seja igual ao número de variáveis independentes, são acrescentadas duas equações de especificação, conforme definido na Equação 2.114. Este par de equações é uma das chaves para a generalização do algoritmo. Anteriormente, no algoritmo apresentado por MICHELSEN e

MOLLERUP (2007), era utilizada apenas uma equação de especificação, sendo o  $\beta_{inc}$  implicitamente especificado como zero. Agora, com as frações das fases incluídas na solução do método de Newton, a especificação dos valores dos  $\beta_{inc}$ 's, que são zero, passa a ser necessária de forma explícita. No algoritmo generalizado, é necessário que duas variáveis sejam especificadas. Desta forma, os graus de liberdade determinados pelo Teorema de Duhem tornam-se explicitamente visíveis por meio das equações de especificação. Caso esteja sendo traçada uma curva de saturação, um  $\beta_{inc}$  será especificado como zero e uma outra variável em meio as variáveis independentes do sistema é especificada. Caso seja desejado calcular um ponto de bifurcação, no qual duas fases são simultaneamente incipientes, os dois  $\beta_{inc}$ 's são especificados. Por último, a presença de duas equações de especificação permite a utilização do algoritmo para realizar também cálculos de *flash*, o que é efetuado por meio da especificação de duas variáveis quaisquer sem a definição de nenhum  $\beta_{inc}$ , ou seja, considerando que todas as fases sejam *bulk*. A Tabela 3.2 apresenta os tipos de cálculo que o algoritmo generalizado permite efetuar com relação às variáveis que devem ser especificadas.

Assim como proposto por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), são utilizados os logaritmos naturais dos  $K$ 's,  $T$  e  $P$  como variáveis independentes, diferentemente dos  $\beta$ 's, cujos valores originais serão utilizados, uma vez que só admitem valores entre zero e um.

Tabela 3.2 Tipos de cálculo realizados pelo algoritmo generalizado de acordo com as variáveis independentes especificadas.

Tipo de Cálculo	Variáveis Independentes Especificadas
Curva de Saturação	$\beta_{inc} + 1$ qualquer
Ponto de Bifurcação	$\beta_{inc1} + \beta_{inc2}$
<i>flash</i>	2 quaisquer

No método de Newton generalizado, a matriz Jacobiana é calculada conforme as Equações 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11. As derivadas da Equação 3.3 em função dos logaritmos da temperatura e da pressão são zero. As duas últimas linhas da matriz Jacobiana representam as derivadas das equações de especificação em função das variáveis independentes. Sendo assim, as duas linhas são formadas por zeros, cada uma delas possuindo apenas um elemento com valor um, referente à variável independente que é especificada pela equação. Nas Equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, as derivadas dos logaritmos naturais dos coeficientes de fugacidade são calculados numericamente.



$$\frac{\partial f_{i+(j-1)C}}{\partial \ln K_m^l} = \frac{x_m^l \beta^l}{z_m} \left( x_m^{ref} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial x_m^{ref}} - x_m^j \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial x_m^j} \right) + \delta_{jl} \left( x_m^l \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial x_m^j} + \delta_{im} \right) \quad 3.6$$

$$\frac{\partial f_{i+(j-1)C}}{\partial \ln T} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial \ln T} \quad 3.7$$

$$\frac{\partial f_{i+(j-1)C}}{\partial \ln P} = \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial \ln P} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial \ln P} \quad 3.8$$

$$\frac{\partial f_{i+(j-1)C}}{\partial \beta^l} = \sum_{m=1}^c \frac{(x_m^l - x_m^{ref})}{z_m} \left( x_m^{ref} \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial x_m^{ref}} - x_m^j \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial x_m^j} \right) \quad 3.9$$

$$\frac{\partial f_{(F-1)C+j}}{\partial \ln K_m^l} = x_m^l \left( \delta_{jl} + \frac{\beta_l}{z_m} (x_m^{ref} - x_m^j) \right) \quad 3.10$$

$$\frac{\partial f_{(F-1)C+j}}{\partial \beta^l} = \sum_{i=1}^c \frac{(x_i^l - x_i^{ref})(x_i^{ref} - x_i^j)}{z_i} \quad 3.11$$

No cálculo das sensibilidades realizado no método da continuação paramétrica, deve-se considerar como variável independente apenas a que não for um  $\beta_{inc}$ , dado que, como será visto no Item 3.4 do Capítulo 3, apenas as curvas de saturação passam pelo cálculo das sensibilidades.

Deve-se ressaltar que em nenhum momento, com exceção ao cálculo da regra de mistura de van der Waals, utilizada no cálculo do coeficiente de fugacidade de mistura, deve-se normalizar as composições. Isto pode gerar instabilidades no método de Newton e convergência falsa, posto que existem equações no método cujo objetivo é justamente garantir que a soma das composições de cada fase seja um.

### 3.2.1.1 - Controle de Passo no Método da Continuação

Como já mencionado no Item 2.3.1 do Capítulo 2, um dos controles de passo que deve ser realizado quanto às estimativas iniciais utilizadas para o próximo ponto da curva traçada tem relação com o número de iteração do método de Newton. Assim, deve-se

escolher uma faixa um um número exato de iterações que sirva de referência para o programa. Se o número de iterações utilizadas no método de Newton for superior ao valor de referência, o passo das variáveis para o próximo ponto deve ser reduzido. Por outro lado, se o número de iterações for inferior à referência, aplica-se um aumento no passo das variáveis para as estimativas do próximo ponto.

DUARTE (2015) sugere que sempre, após o cálculo das estimativas iniciais para o próximo ponto no método da continuação, seja conferido o passo dado na temperatura, limitando-o a no máximo 7°C. De acordo com testes realizados por DUARTE (2015), grandes passos na temperatura podem levar o sistema a divergir.

Foi constatado que curvas de equilíbrio entre sólido incipiente e fase líquida *bulk* apresentam fácil convergência do método de Newton, ocorrendo em poucas iterações e, conseqüentemente, gerado estimativas iniciais para o próximo ponto distantes do ponto atual. Com isso, a curva é gerada a partir de poucos pontos. Tendo em vista que estas curvas são praticamente independentes da temperatura, como será visto mais adiante, pode-se aplicar uma restrição ao passo da pressão visando calcular mais pontos na curva de equilíbrio sólido-líquido e, assim, melhor descrevê-la.

Adicionalmente, nas proximidades do ponto crítico, deve-se controlar o passo aplicado aos fatores de equilíbrio. Assim, estes devem atingir o valor de referência para detecção de ponto crítico sem cruzar o valor zero. Caso isso ocorra, o programa tentará calcular a curva presente do outro lado do ponto crítico sem que tenha sido realizada a atualização das variáveis para o novo equilíbrio sendo calculado.

### 3.2.2 - Análise de Estabilidade

Como já foi citado, o algoritmo apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) é utilizado para sistemas bifásicos. Para que sejam adicionadas novas fases ao sistema, exigindo a aplicação do algoritmo generalizado aqui discutido, é necessária a implementação de uma análise de estabilidade, a qual será responsável por encontrar novas fases durante o cálculo das curvas de saturação.

A análise de estabilidade implementada foi a distância ao plano tangente de Gibbs, apresentada no Item 2.3.2 do Capítulo 2. Foram programadas funções para detectar equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, sendo a distinção básica entre elas o número de fases teste utilizadas e suas formas de inicialização. Uma descrição generalizada dos algoritmos programados para estas análises de estabilidade é ilustrado na Figura 3.3.

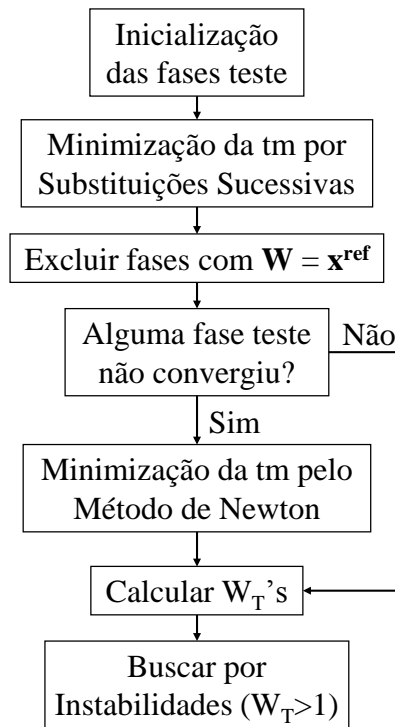


Figura 3.3 Estrutura utilizada na programação da análise de estabilidade para detecção de fases em equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido.

Para a análise de equilíbrio líquido-vapor, é utilizada apenas uma fase teste, cuja composição,  $W$ , é inicializada conforme exibido na Equação 3.12, caso a fase teste seja vapor, e na Equação 3.13, caso a fase teste seja líquida. Após isto, a composição é normalizada.

$$W_i = \frac{1}{iC} \quad 3.12$$

$$W_i = \frac{1}{C(C - i)} \quad 3.13$$

Para detecção de equilíbrio líquido-líquido, o número de fases inicializadas é igual ao número de componentes, sendo a composição de cada fase inicializada com 0,9999 de um componente e o restante dividido entre os demais componentes.

Após serem definidas as composições e o número de fases teste, a distância ao plano tangente modificada é minimizada por meio do método de substituições sucessivas, conforme apresentado no Item 2.3.2 do Capítulo 2, durante dez iterações. Em seguida, as fases que convergiram para a solução trivial são descartadas. Caso algum fase teste não tenha obtido convergência após as dez iterações, é realizada a convergência destas fases

teste por meio do método de Newton, apresentados nas Equações 2.146 e 2.147, por mais dez iterações.

Por fim, calcula-se  $W_T$  para as fases convergidas e realiza-se a análise do resultado conforme explicado na Tabela 2.9. Se o valor de  $W_T$  for superior a um, a *tpd* é negativa e, conseqüentemente, o sistema é instável. Com isso, a fase teste deve ser adicionada no sistema. Esta etapa será melhor discutida no Item 3.4 do Capítulo 3. De forma a levar em conta os erros numéricos e de precisão do computador,  $W_T$  é considerado unitário caso seu valor calculado esteja entre 0,99999 e 1,00001.

### 3.2.3 - Método Híbrido

Em alguns momentos no algoritmo, como será discutido no Item 3.4 do Capítulo 3, será necessária a utilização do método híbrido. Com isso, o método deve ser adaptado de forma a poder ser aplicado a sistemas genéricos com  $F$  fases e  $C$  componentes.

O método híbrido generalizado é inicializado com o cálculo dos  $K$ 's por meio coeficientes de fugacidade da fase de referência e das demais fases, como demonstrado na Equação 3.14. Em seguida é realizado o método de Newton no qual serão resolvidas  $F - 1$  funções resíduo com forma de acordo com o exibido na Equação 3.15. Caso esteja sendo calculada uma curva de saturação, as variáveis calculadas no método de Newton serão a temperatura ou pressão, conforme tenha sido especificado no programa, e os  $\beta_{bulk}$ 's. Se o caso for um ponto de bifurcação, serão calculadas tanto a temperatura quanto a pressão e os  $\beta_{bulk}$ 's no método de Newton. Caso seja realizado um cálculo de *flash*, são calculadas no método de Newton todas as variáveis com exceção aos  $K$ 's e às especificadas. Em outras palavras, se, por exemplo, um *flash* T-P for realizado, cálculo no qual a temperatura e a pressão são especificadas, serão solucionados no método de Newton as variáveis  $\beta_{bulk}$ 's, como exemplificado na Figura 3.4. Dependendo de qual variável será calculada no método de Newton, diferentes tipos de derivadas deverão ser calculadas para gerar a matriz Jacobiana. Os três tipos de derivadas possíveis encontram-se expostos nas Equações 3.16, 3.17 e 3.18. A derivada em função de  $\beta$  é obtida definindo-se as composições por meio das Equações 3.4 e 3.5. De forma a evitar problemas de condicionamento na matriz Jacobiana, são utilizadas como variáveis os logaritmos naturais da temperatura e/ou pressão.

$$\ln K_i^j = \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref}) - \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j) \quad 3.14$$

$$f_j = \sum_{i=1}^c x_i^{ref} K_i^j - 1 \quad 3.15$$

$$\frac{\partial f_j}{\partial \ln T} = T \sum_{i=1}^c x_i^{ref} K_i^j \left[ \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial T} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial T} \right] \quad 3.16$$

$$\frac{\partial f_j}{\partial \ln P} = P \sum_{i=1}^c x_i^{ref} K_i^j \left[ \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref})}{\partial P} - \frac{\partial \ln \hat{\varphi}_i^j(T, P, \mathbf{x}^j)}{\partial P} \right] \quad 3.17$$

$$\frac{\partial f_j}{\partial \beta^l} = \sum_{i=1}^c \frac{x_i^j}{z_i} (x_i^{ref} - x_i^l) \quad 3.18$$

Feito isso é calculado o passo no método de Newton, o qual passa por uma relaxação determinada empiricamente. Para a temperatura e pressão, se o passo for superior a 5% do logaritmo natural das mesmas, a relaxação é aplicada. Caso o número de iterações do método de substituições sucessivas seja igual ou inferior a dez, o passo é reduzido de forma a tornar-se igual a 5% do logaritmo da temperatura ou pressão. Caso contrário, os passos são divididos por vinte. As relaxações nos passos das variáveis  $\beta_{bulk}$  são aplicadas dependendo do número de iterações dadas no método das substituições sucessivas. Caso o número de iterações do método seja inferior ou igual a três e o passo seja superior a 50% do  $\beta$  correspondente, o passo é reduzido de forma a tornar-se igual a 50% do  $\beta$ . Se o número de iterações for inferior ou igual a seis e o passo for superior a 75% do  $\beta$  correspondente, o passo é reduzido de forma a tornar-se igual a 75% do  $\beta$ . Se, o passo amenizado de forma a tornar-se igual a 50% do  $\beta$  correspondente. Caso contrário, nenhuma relaxação é aplicado ao passo dado em  $\beta$ .

Aplicadas as relaxações e dados os passos nas variáveis, deve-se atualizar as composições, conforme as Equações 3.4 e 3.5. Por fim, deve ser avaliado se o passo dado em qualquer uma das variáveis do método de Newton ou nas composições foi superior a uma tolerância estipulada. Se sim, o procedimento é todo realizado novamente. Caso contrário, o algoritmo é finalizado. A generalização do método híbrido, acima discutida, encontra-se ilustrada na Figura 3.4.

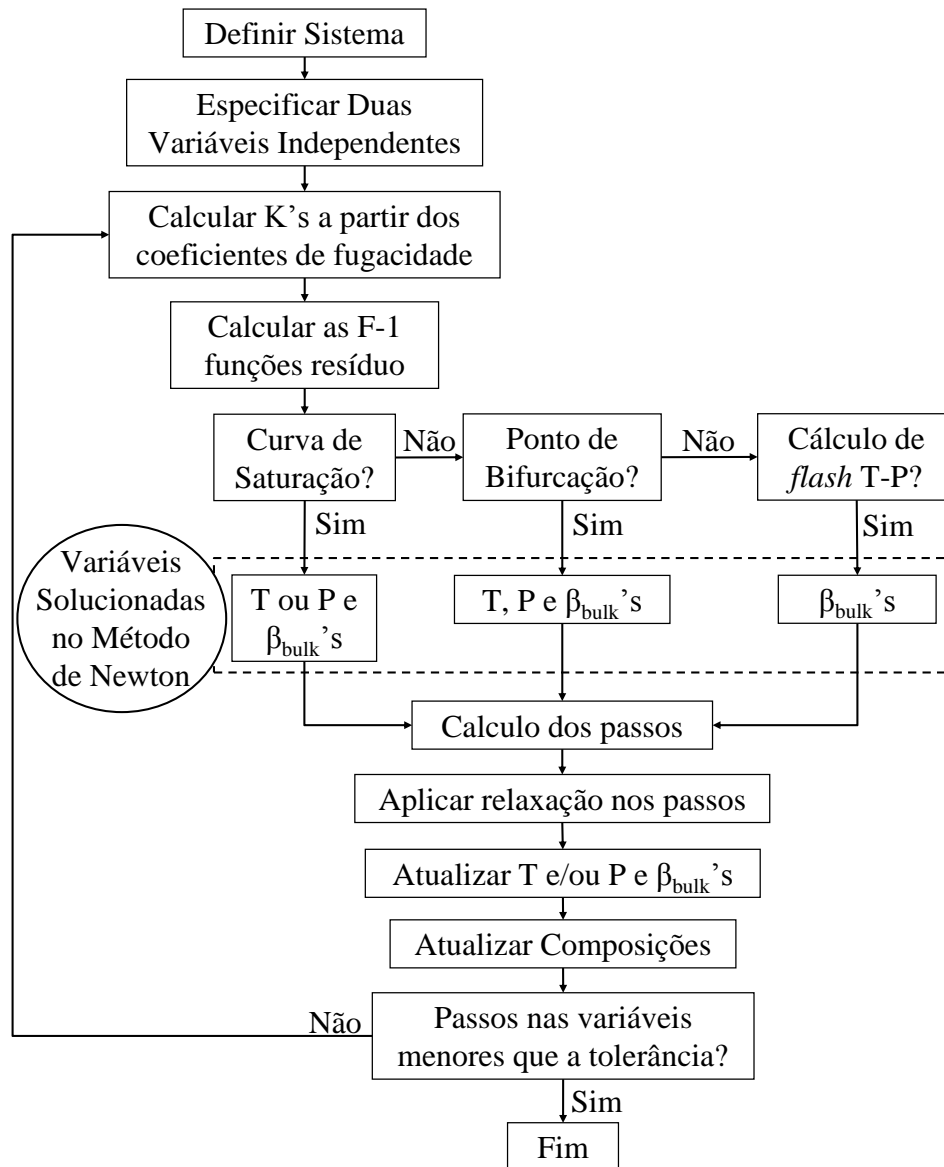


Figura 3.4 Diagrama de blocos do método híbrido generalizado.

### 3.3 - Inclusão da Fase Sólida

A descrição da fase sólida foi realizada por meio do modelo multisólido, desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), no qual as frações precipitam sozinhas em fases sólidas imiscíveis. Com isso, o cálculo do equilíbrio entre a fase sólida e as demais é realizada a partir da fugacidade de sólido puro, a qual é calculada segundo adaptação da Equação 2.105. Os coeficientes de atividade no lado esquerdo da equação são substituídos conforme demonstrado na Equação 3.19 e coloca-se a fugacidade de sólido puro em evidência, chegando-se à Equação 3.20. Na Equação 3.19, o sobrescrito  $F$  refere-se a uma fase genérica,  $fug_i^{F^{puro}}$  é a fugacidade do componente  $i$  puro na fase  $F$  e  $\widehat{fug}_i^F$  é a fugacidade do componente  $i$  na mistura presente na fase  $F$ . Na Equação

3.20, não desprezou-se nenhum termo, tendo o fator de Poynting sido calculado com base na aproximação apresentada na Equação 3.21, na qual é considerado que os volumes são independentes da pressão como sugerido por PAN *et al.* (1997) e NICHITA *et al.* (2001). Em todas as integrais da Equação 3.20, o estado de referência é descrito pela temperatura de fusão do componente  $i$  puro, calculada a partir de correlações, e pela pressão de fusão igual a 1 bar.

$$\gamma_i^F = \frac{\widehat{fug}_i^F}{x_i^F fug_i^{Fpuro}} \quad 3.19$$

$$fug_i^{Spuro} = fug_i^{lpuro} \exp \left( -\frac{\Delta Hf_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{Tf_i} \right) - \frac{\Delta Htr_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{Ttr_i} \right) - \frac{1}{RT} \int_{Tf_i}^T \Delta Cp_i dT + \frac{1}{R} \int_{Tf_i}^T \frac{\Delta Cp_i}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{Pfi}^P \Delta V_i dP \right) \quad 3.20$$

$$\int_{Pfi}^P \Delta V_i dP \approx (V_i^l - V_i^s)(P - Pfi) \quad 3.21$$

Com a utilização do modelo multisólido para descrição do sólido, o algoritmo para o método de Newton generalizado descrito no Item 3.2 do Capítulo 3 pode ser readaptado de forma a poupar esforço computacional. Como cada fase sólida será formada por apenas um componente, sendo as frações molares de todos os outros nela iguais a zero, não é necessário a resolução de  $C$  fatores de equilíbrio para a fase, uma vez que  $C - 1$  serão, por definição, iguais a zero. Com isso, reduz-se o número de variáveis independentes do método de Newton em  $F^s(C - 1)$ , em que  $F^s$  é o número de fases sólidas, restando um total de  $(F - F^s - 1)C + F + F^s + 1$ . Com o número de variáveis reduzido, deve-se reduzir também o número de equações a serem solucionadas no método. Assim, são retiradas do problema as  $F^s(C - 1)$  equações referentes ao equilíbrio dos componentes não presentes nas fases sólidas, representadas pela Equação 3.2. Feito isso, o número de equações torna-se igual ao número de variáveis independente e o sistema pode ser resolvido com um menor custo computacional. Deve-se ressaltar que nenhuma equação com forma da Equação 3.3 deve ser retirada do problema, uma vez que mesmo as fases sólidas sendo formadas por apenas um componente, é preciso assegurar que a fração molar deste seja igual a um.

Para que a fase sólida seja incluída no sistema, assim como para qualquer outra fase, deve-se realizar uma análise de estabilidade, como já citado. No caso do modelo multisólido, a expressão da *tpd* pode ser bem simplificada, como deduzido a seguir. Partindo-se da Equação 2.125, o potencial químico do sólido puro é expresso conforme apresentado na Equação 3.22, que corresponde a uma adaptação da Equação 2.126. O potencial químico da fase de referência prossegue sendo expresso pela Equação 2.126. Como a fase sólida é formada por apenas um componente, o somatório existente em torno do número de componentes da fase teste na Equação 2.125 deixa de existir, uma vez que as frações molares,  $W_i$ , dos demais componentes serão iguais a zero. Com isso, a equação passa a ser expressa apenas para o componente que deseja-se testar se irá precipitar, conforme apresentado na Equação 3.23.

$$\mu_i^{s^{puro}}(T, P) = \mu_i^{gi}(T, P_0) + RT \ln \left( \frac{fug_i^{s^{puro}}(T, P)}{P_0} \right) \quad 3.22$$

$$tpd = \ln \left( fug_i^{s^{puro}}(T, P) \right) - \ln \left( \widehat{fug}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref}) \right) \quad 3.23$$

Como o valor da *tpd* deve ser negativo para que haja instabilidades, como demonstrado na Equação 3.24, passando-se o logaritmo da fugacidade da fase de referência para o outro lado da equação e aplicando a exponencial nos dois lados, obtém-se a Equação 3.25.

$$\ln \left( f_i^{s^{puro}}(T, P) \right) - \ln \left( \widehat{f}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref}) \right) < 0 \quad 3.24$$

$$f_i^{s^{puro}}(T, P) < \widehat{f}_i^{ref}(T, P, \mathbf{x}^{ref}) \quad 3.25$$

Sendo assim, para que a fase sólida seja adicionada ao sistema, a fugacidade de sólido puro do componente  $i$  necessita ser menor que a fugacidade de mistura do mesmo componente na fase de referência. Como a fugacidade da referência é função da composição, sugere-se que o teste seja realizado para os três componentes mais pesados ainda não precipitados, uma vez que a ordem de precipitação, esperada que ocorresse do componente mais pesado para o menos, pode ser alterada por efeitos composicionais.



### 3.4 - Automação do Algoritmo

Para que o programa seja capaz de traçar todas as curvas de saturação e pontos de bifurcação sem necessitar da intervenção do usuário durante a simulação, é preciso a existência de uma estrutura de automação no algoritmo, a qual será descrita a seguir e encontra-se ilustrada na Figura 3.5.

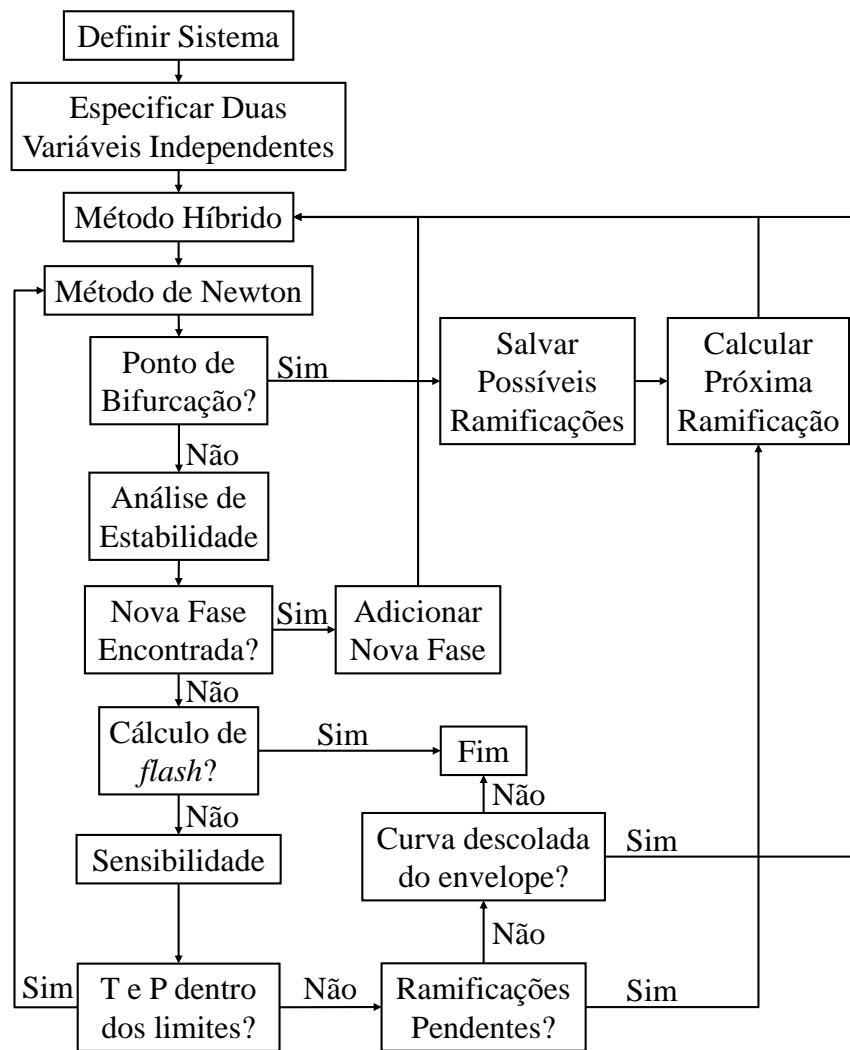


Figura 3.5 Estrutura de automação acoplada ao método de Newton generalizado com método de continuação paramétrica para cálculo de envelopes de fases completos e cálculos de *flash*.

Após a convergência do método de Newton, antes do cálculo das sensibilidades, são realizadas as análises de estabilidade de equilíbrio líquido-vapor, caso uma das fases não esteja presente no sistema, equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido. Caso nenhuma instabilidade seja localizada, os valores das variáveis independentes e das composições são salvos em um vetor de variáveis independentes antigas e uma matriz de composições antigas, respectivamente. Após isso, o algoritmo prossegue para o cálculo das

sensibilidades, estimativas iniciais para o próximo ponto, amortecimento nos passos e detecção de pontos críticos, retornando então ao método de Newton.

Caso seja localizada alguma instabilidade, uma nova fase deverá ser adicionada ao sistema. Se mais de uma *tpd* tiver apresentado valor negativo, a fase adicionada ao sistema é a referente à menor *tpd*. O último ponto calculado é descartado e todos os vetores e matrizes que dependem do número de fases do sistema são realocados, de forma a adicionar uma nova fase. As variáveis independentes e as composições referentes às fases já existentes são igualladas aos seus valores salvos referentes ao ponto calculado anteriormente. A composição da nova fase é iguallada à composição encontrada na análise da *tpd*, sendo os  $K$ 's calculados com base nestes valores e na composição da fase de referência. O próximo ponto a ser calculado será um ponto de bifurcação, ou seja, será composto por duas fases incipientes: A nova fase adicionada e a fase que já era incipiente na curva de saturação na qual foi encontrada a instabilidade. Seus  $\beta$ 's, cujos valores são zero, serão as variáveis especificadas para o cálculo do próximo ponto, conforme apontado na Tabela 3.2. A convergência inicial do ponto é realizada pelo método híbrido generalizado, apresentado no Item 3.2.3 do Capítulo 3, e terminada por meio do método de Newton generalizado.

Uma vez calculado o ponto de bifurcação, são estimadas as curvas de saturação que partem dele. Cada ponto de bifurcação dará origem a quatro curvas de saturação. As fases *bulk* do ponto de bifurcação estarão presentes em todas as quatro curvas. A fase incipiente de duas das curvas será a fase adicionada ao sistema após a análise de estabilidade, enquanto a das outras duas curvas será a fase incipiente na curva de saturação percorrida antes de encontrado o ponto de bifurcação. Nestes dois grupos de curvas de saturação, cada um descrito por uma fase incipiente diferente, uma curva irá possuir uma fase a mais que a outra. Em outras palavras, em uma das curvas a fase que é incipiente no outro grupo será *bulk*, enquanto na outra curva esta fase não existirá. Este procedimento pode ser melhor visualizado com o auxílio da Figura 3.6. Deve-se ressaltar que das quatro curvas, apenas três deverão ser traçadas, uma vez que uma delas corresponde à curva que era traçada ao ser encontrado o ponto de bifurcação.

As informações referentes às três curvas de saturação que saem do ponto de bifurcação encontrado e serão traçadas futuramente são armazenadas em matrizes criadas especialmente para alocá-las. Cada ponto de bifurcação que é encontrado é contabilizado

em uma variável inteira responsável por contar o número de bifurcações com curvas de saturação pendentes.

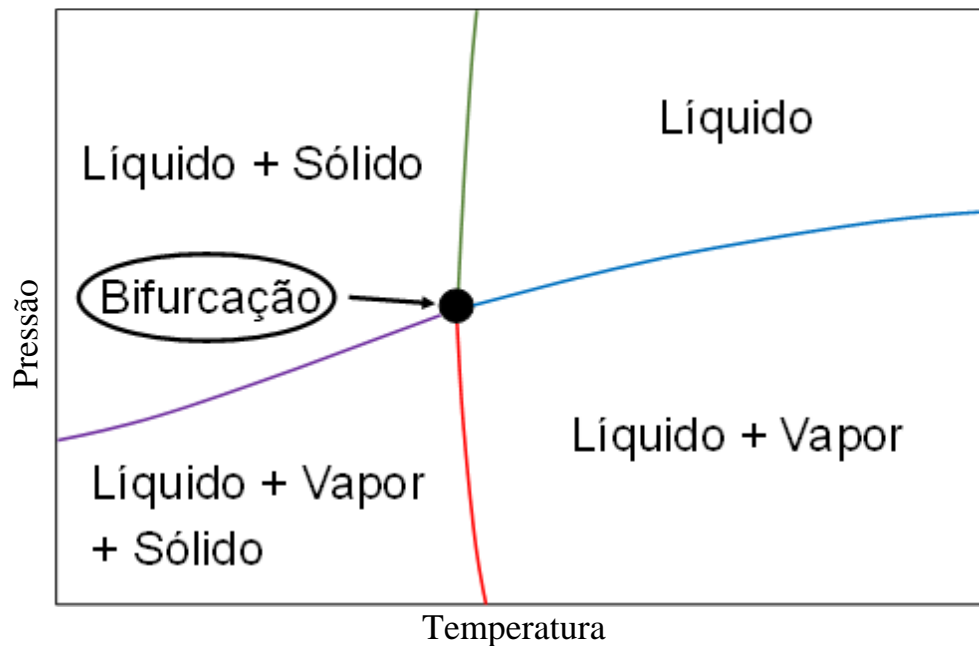


Figura 3.6 Ponto de bifurcação composto por um líquido *bulk*, um vapor incipiente e um sólido incipiente juntamente com as quatro ramificações que se originam nele.

Adicionalmente, existe um vetor que memoriza quantas curvas pendentes ainda restam ser traçadas para cada um dos pontos de bifurcação. Sempre que há alteração no número de pontos de bifurcação com curvas pendentes, seja pelo encontro de um novo ponto ou por ter calculados todas as ramificações provenientes de um, os vetores e matrizes responsáveis por armazenar as informações das bifurcações e suas ramificações são realocados, visando poupar espaço na memória. Caso o espaço não seja um empecilho, pode-se optar por inicializar tais vetores e matrizes com tamanhos muito grandes e simplesmente pular a etapa de realocação de seus tamanhos. Esta alternativa tornará o programa um pouco mais rápido.

Cada vez que o algoritmo for iniciar uma nova curva de saturação, o primeiro ponto, antes de entrar no método de Newton generalizado, deve passar por convergência inicial por meio do método híbrido. As estimativas iniciais são realizadas com base nos dados armazenados acerca da bifurcação de origem. Caso a ramificação possua uma fase *bulk* que na bifurcação era incipiente, seu  $\beta$  é inicializado com o valor de 0,0001. Na nova curva de saturação, utilizam-se como variáveis especificadas a pressão e a fração da fase incipiente, a qual é igual a zero. Como não se sabe inicialmente a direção da pressão para

que a nova curva de saturação está evoluindo, especifica-se como pressão do sistema a pressão da bifurcação de origem acrescida de 0,0005 bar. Após a especificação das variáveis, o sistema passa pelo método híbrido e o resultado de saída do método é analisado para conferir se a pressão estimada condiz com a direção para que a curva caminha. Se a curva analisada corresponde ao caso em que uma das fases incipientes do ponto de bifurcação tornou-se *bulk*, deve-se analisar o  $\beta$  desta fase. Caso ele tenha convergido para um valor negativo, a pressão especificada está no sentido errado da curva. Sendo assim, deve-se subtrair da pressão 0,001 bar, especificar toda as variáveis novamente, conforme executado anteriormente, realizar a convergência inicial pelo método híbrido e prosseguir para o método de Newton generalizado. Caso contrário, basta prosseguir para o método de Newton generalizado. Se a curva a ser calculada consiste no caso em que uma das fases incipientes do ponto de bifurcação não faz parte do sistema, após especificar as variáveis, estimar a pressão e realizar a convergência inicial por meio do método híbrido, conforme realizado anteriormente, deve-se realizar uma análise de estabilidade via *tpd* entre a fase de referência e a fase que não foi incluída no sistema, referente à outra fase incipiente no ponto de bifurcação. Caso a *tpd* obtida seja negativa, deve-se inverter o passo dado na pressão, estimar novamente os valores das variáveis, realizar o método híbrido e então prosseguir para o método de Newton generalizado. Caso a *tpd* convirja para um valor não negativo, basta prosseguir para o método de Newton generalizado. Em todos os casos citados, antes de adentrar no método de Newton generalizado, porém, deve-se assegurar que todas as variáveis utilizadas nele estejam atualizadas, como, por exemplo, os valores das variáveis independentes estarem na forma logarítmica.

Cada uma das curvas de saturação é terminada ou quando é encontrado um ponto de bifurcação ou quando ela atinge os limites da temperatura ou pressão especificados pelo usuário. Como será visto adiante no Capítulo 4, algumas curvas de equilíbrio líquido-sólido podem ser localizadas descoladas do envelope de fases principal dependendo de quais forem os limites impostos como critério de terminação. Neste caso, quando não houver mais nenhum ponto de bifurcação com curvas de saturação pendentes, deve-se realizar uma análise *tpd* para avaliar a possível existência de curvas referentes à precipitação de outros composto ainda não presentes nas fases sólidas. Neste caso, como a *tpd* será analisada nas condições referentes ao último ponto calculado no envelope principal, o valor encontrado será positivo. Deve-se selecionar o componente que

apresentar menor  $tpd$  e realizar as estimativas iniciais. A temperatura é ajustada para a temperatura de fusão do componente cuja curva de precipitação será traçada. A pressão, que será mais uma vez a variável especificada, juntamente com o  $\beta$  da nova fase sólida incipiente, será ajustada para a menor pressão possível dentro do limite imposto para esta variável. Neste caso, é realizada convergência inicial por meio do método híbrido e, caso a temperatura obtida esteja dentro do limite imposto, prossegue-se para o método de Newton generalizado. Para que o algoritmo prossiga no sentido crescente da pressão, é preciso assegurar que o valor atribuído ao parâmetro  $\Delta S$ , utilizado no cálculo das estimativas para os próximos pontos, seja positivo. Além disso, assim como no cálculo de qualquer nova curva de saturação, deve-se realocar todos os vetores e matrizes utilizados no método de Newton generalizado cujos tamanhos sejam função do número de fases.

### 3.5 - Inicialização do Algoritmo

A inicialização do algoritmo é realizada de acordo com o valor de uma *flag*, a qual define se o programa irá inicializar no modo para traçar curvas de saturação ou cálculos de *flash*. Toda a lógica desenvolvida neste capítulo encontra-se ilustrada na Figura 3.7.

Caso seja desejado traçar um envelope de fases, o programa tentará inicializar a curva a partir de um ponto de orvalho a baixa pressão, como 0,5 bar. A estimativa inicial dada para a temperatura é de 350K. É realizada a convergência inicial pelo método híbrido, sendo em seguida testado se o método convergiu para a solução trivial ou não convergiu. Caso o resultado seja negativo, é realizada análise de estabilidade para detectar a presença de fase sólida nas condições para as quais o sistema convergiu, ajustando o valor do passo  $\Delta S$  para 0,1 e prosseguindo para o método de Newton generalizado caso nenhuma instabilidade seja encontrada. Se alguma outra fase for detectada, o programa descarta a o ponto de orvalho e tenta inicializar a partir de um ponto de bolha. Caso a solução encontrada no método híbrido seja trivial ou não tenha havido convergência, o procedimento é realizado novamente, porém com estimativa inicial da temperatura de 150K. Novamente é testado se o método convergiu para a solução trivial. Se negativo, realiza-se uma análise de estabilidade da mesma forma como descrito acima. Se positivo, a inicialização será dada por um ponto de bolha.

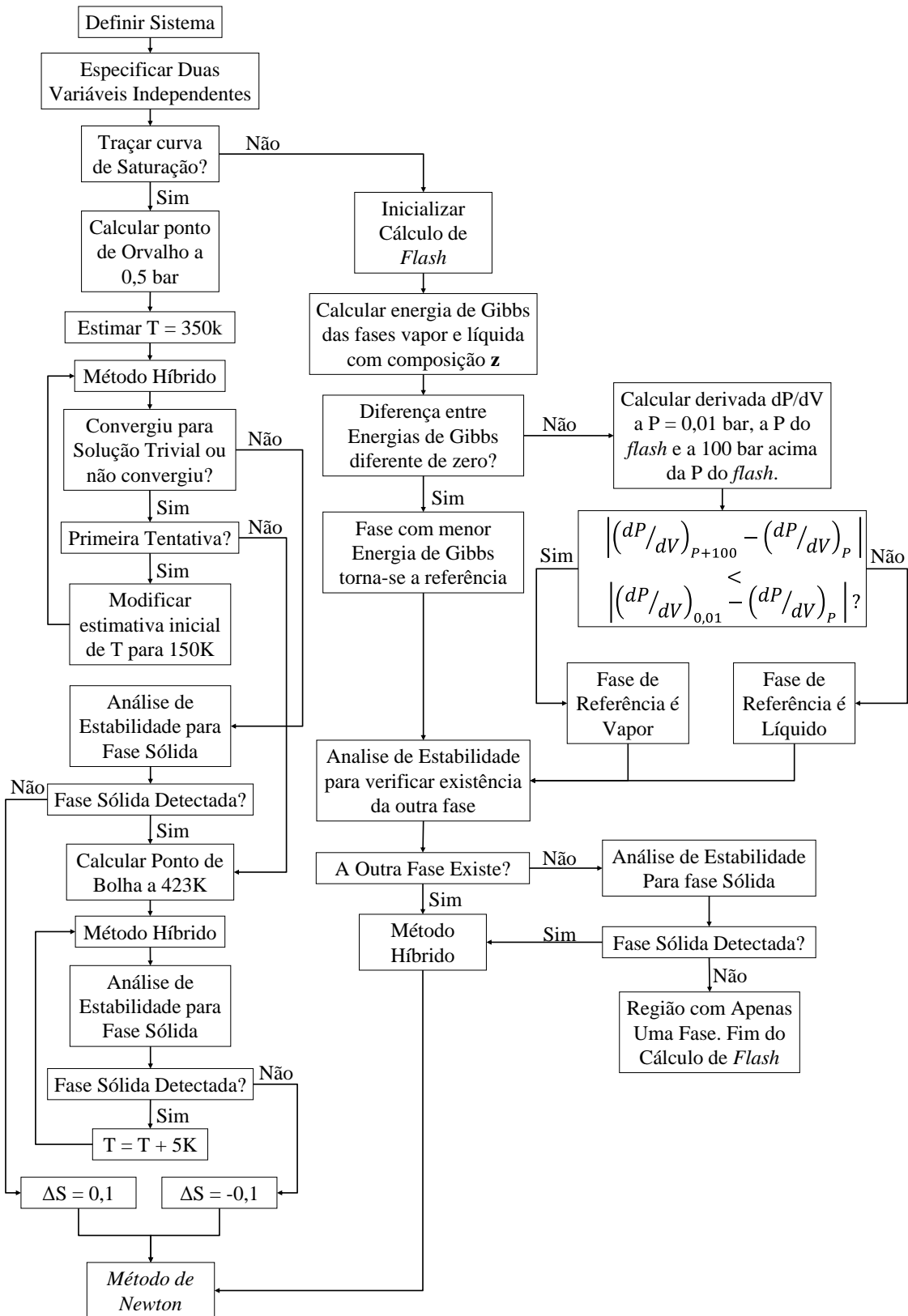


Figura 3.7 Lógica utilizada para inicializar o programa desenvolvido.

O cálculo do ponto de bolha é realizado especificando-se a temperatura em 423K e pressão com estimativa inicial de 0,5 bar. É efetuada a convergência por meio do método

híbrido e em seguida é realizada análise de estabilidade para detecção de fases sólidas. Caso alguma fase sólida seja encontrada, aumenta-se a temperatura especificada em 5K e retorna-se para o método híbrido. O procedimento todo é repetido até que não seja encontrada fase sólida na curva de bolha. Uma vez que não haja instabilidades localizadas, o passo  $\Delta S$ , utilizado no cálculo das estimativas iniciais dos pontos subsequentes, é ajustado para -0,1 e o algoritmo prossegue para o método de Newton generalizado.

Caso o programa seja inicializado no modo de cálculo de *flash*, são especificadas a temperatura e a pressão, conforme pré-indicado pelo usuário, e calcula-se a energia de Gibbs do sistema na composição de entrada para as fases líquida e vapor. A fase com menor energia de Gibbs é tida como fase de referência e realiza-se uma análise de estabilidade para equilíbrio líquido-vapor. Caso a outra fase exista nas dadas condições de  $T$  e  $P$ , as estimativas iniciais de suas composições serão obtidas na análise de estabilidade, prosseguindo-se então para o método híbrido e em seguida para o método de Newton generalizado. Caso contrário, realiza-se a análise de estabilidade para avaliar a existência de equilíbrio com a fase sólida. Caso negativo, o programa é terminado. Se positivo, é realizada convergência inicial por meio do método híbrido e prossegue-se para o método de Newton generalizado. Se a diferença entre as energias de Gibbs obtidas no teste realizado ao início for igual a zero, caso em que o sistema apresenta apenas uma raiz de volume, calcula-se a derivada da pressão com respeito ao volume em três pressões diferentes: A 0,01 bar, na pressão especificada para o cálculo de *flash* e a 100 bar acima da pressão especificada para o *flash*. Considera-se que a inclinação obtida para o primeiro caso é característica do comportamento de líquido e que a obtida no terceiro caso corresponde ao comportamento de vapor. A inclinação que for mais próxima da calculada para a pressão especificada do *flash* indicará a fase existente no sistema. Após isso, é realizada a análise de estabilidade para o equilíbrio líquido-vapor, realizando o método híbrido e em seguida o de Newton generalizado em caso de instabilidade detectada. Caso não haja instabilidade, é testada a estabilidade para o equilíbrio com fase sólida. Se alguma instabilidade for localizada, são realizados os métodos híbrido e de Newton generalizado, nesta ordem. Caso contrário, o algoritmo é terminado.

# Capítulo 4 - Resultados e Discussão

## 4.1 - Seleção de Correlações para Cálculo de Propriedades

As correlações utilizadas para o cálculo de cada uma das propriedades foram escolhidas, em sua maioria, com base nos valores experimentais das próprias propriedades ou em dados experimentais de amostras de óleos em diversas condições de temperatura e pressão.

Para determinação da temperatura crítica e pressão crítica, foi utilizado como critério de escolha a proximidade das predições obtidas pelas correlações com relação aos valores experimentais de tais propriedades para parafinas puras, apresentados por NIKITIN e POPOV (2014).

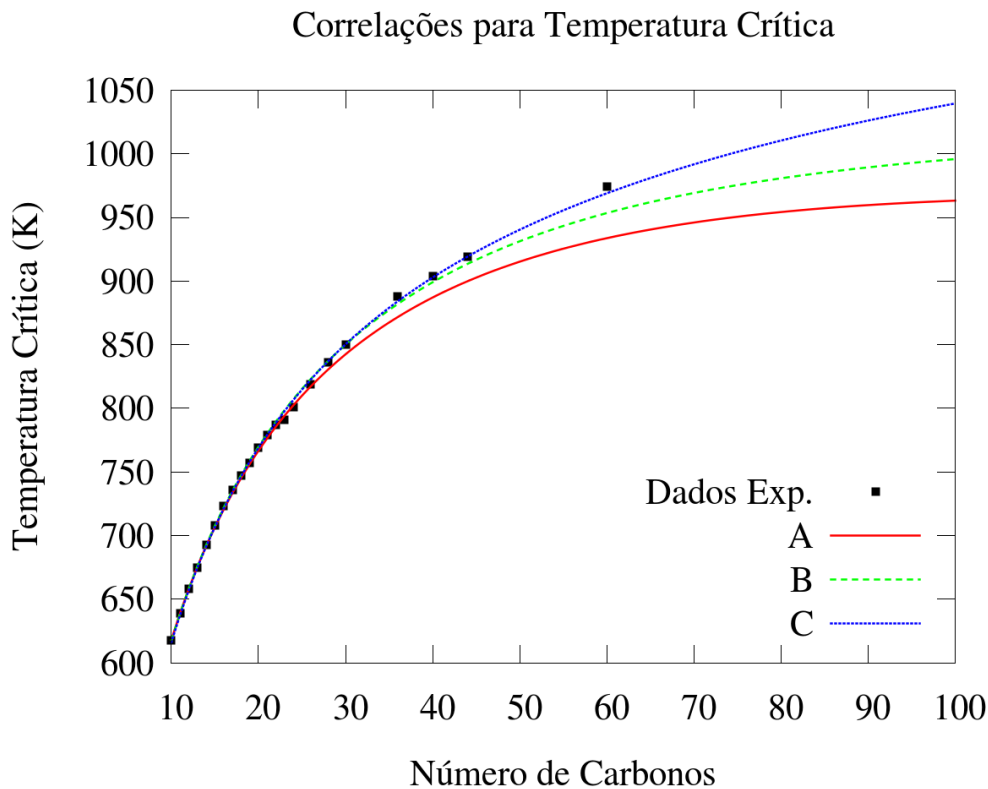


Figura 4.1 Comparação entre dados experimentais e predições obtidas por meio de correlações propostas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), A, dada pela Equação 2.65, por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.63, e por NIKITIN e POPOV (2014), C, dada pela Equação 2.67, para cálculo da temperatura crítica de parafinas.

Para o cálculo da temperatura crítica e da pressão crítica de parafinas, foram testadas as correlações propostas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), MARANO e HOLDER (1997)



e NIKITIN e POPOV (2014). Como pode ser observado na Figura 4.1, a correlação proposta por NIKITIN e POPOV (2014) crítica foi a que mais se aproximou dos dados experimentais para o cálculo da temperatura, sendo a selecionada como *default* do programa desenvolvido. Quanto ao cálculo da pressão crítica, pode-se concluir por meio da Figura 4.2 que a correlação proposta por NIKITIN e POPOV (2014) novamente apresentou a melhor predição, sendo ajustada como *default* do programa. Apesar disso, deve-se notar que, para parafinas com mais de quarenta carbonos na cadeia, os dados experimentais aparentam seguir uma tendência com crescente desvio com relação aos valores preditos pela correlação conforme aumento do número de carbonos.

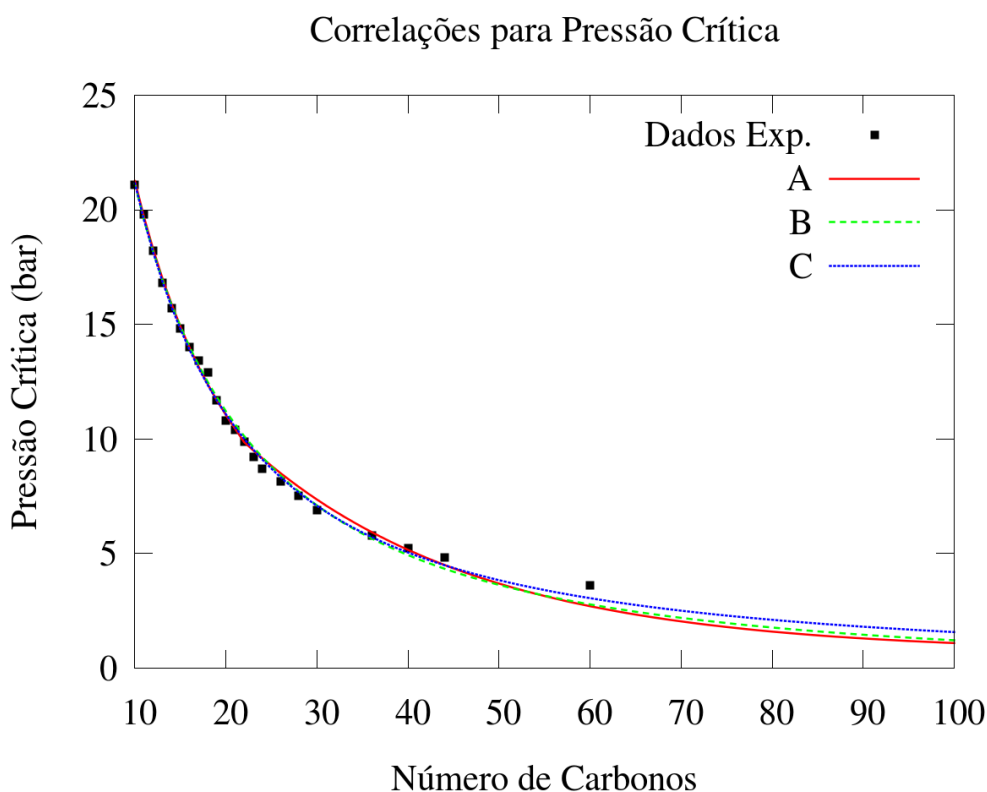


Figura 4.2 Comparação entre dados experimentais e predições obtidas por meio de correlações propostas por RIAZI e AL-SAHHAF (1995), A, dada pelas Equações 2.65 e 2.66, por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.63, e por NIKITIN e POPOV (2014), C, dada pela Equação 2.68, para cálculo da pressão crítica de parafinas.

Para o cálculo do fator acêntrico foram testadas apenas duas correlações, como demonstrado na Figura 4.3, desenvolvidas por PAN *et al.* (1997) e por MARANO e HOLDER (1997). PAN *et al.* (1997) modificou a correlação proposta por RIAZI e AL-SAHHAF (1995) alegando que para hidrocarbonetos com elevado número de carbonos na cadeia, a predição proveniente da correlação superestimava os valores dos fatores

acêntricos de parafinas. Como a correlação proposta por MARANO e HOLDER (1997) prediz valores inferiores dos fatores acêntricos na faixa entre vinte e sessenta carbonos na cadeia e apresenta valores distintos para os fatores acêntricos de compostos com número de carbonos superior a sessenta, porém sem predizer valores exagerados, como ocorre com a correlação de RIAZI e AL-SAHHAF (1995), deu-se preferência por sua utilização.

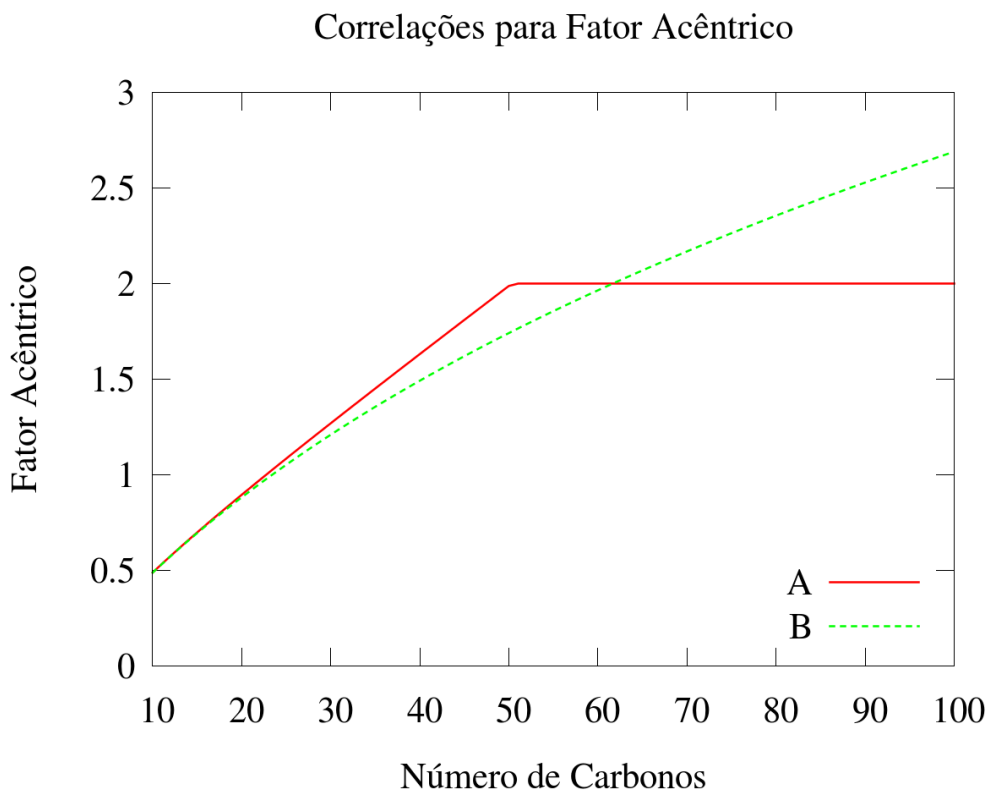


Figura 4.3 Comparação entre predições obtidas por meio das correlações propostas por PAN *et al.* (1997), A, dada pela Equação 2.65, e por MARANO e HOLDER (1997), B, dada pela Equação 2.64, para cálculo do fator acêntrico de parafinas.

Para determinação de quais correlações para cálculo de propriedades de fusão utilizar, foram realizadas simulações a diversas condições de temperatura e pressão visando obter o melhor ajuste possível aos dados experimentais apresentados por METIVAUD *et al.* (1999) e JI *et al.* (2004) para diversos sistemas de hidrocarbonetos. Para o cálculo das entalpias e temperaturas de fusão e de transição cristalina de parafinas foram utilizadas as correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001) e JI *et al.* (2004). Adicionalmente, foi utilizada a correlação proposta por PAN *et al.* (1997) para o cálculo da entalpia de fusão e a proposta por WON (1986) para a temperatura de fusão de parafinas. Pode-se notar por meio da Figura 4.4 que, até hidrocarbonetos com quarenta

carbonos na cadeia, os comportamentos preditos pelas correlações de *JI et al.* (2004) e COUTINHO e DARIDON (2001) são próximos, a não ser pelo fato das correlações propostas por *JI et al.* (2004) diferenciarem parafinas ímpares de pares, o que acarreta em um melhor ajuste aos dados experimentais apresentados por HIMRAN *et al.* (1994). Após esse ponto, as entalpias de fusão calculadas começam a afastar-se dos dados experimentais, sendo que as entalpias de fusão obtidas por meio das correlações propostas por *JI et al.* (2004) e COUTINHO e DARIDON (2001) começam a apresentar diferença crescente em suas predições, enquanto as entalpias de fusão obtidas por meio das correlações de *JI et al.* (2004) e PAN *et al.* (1997) aproximam-se.

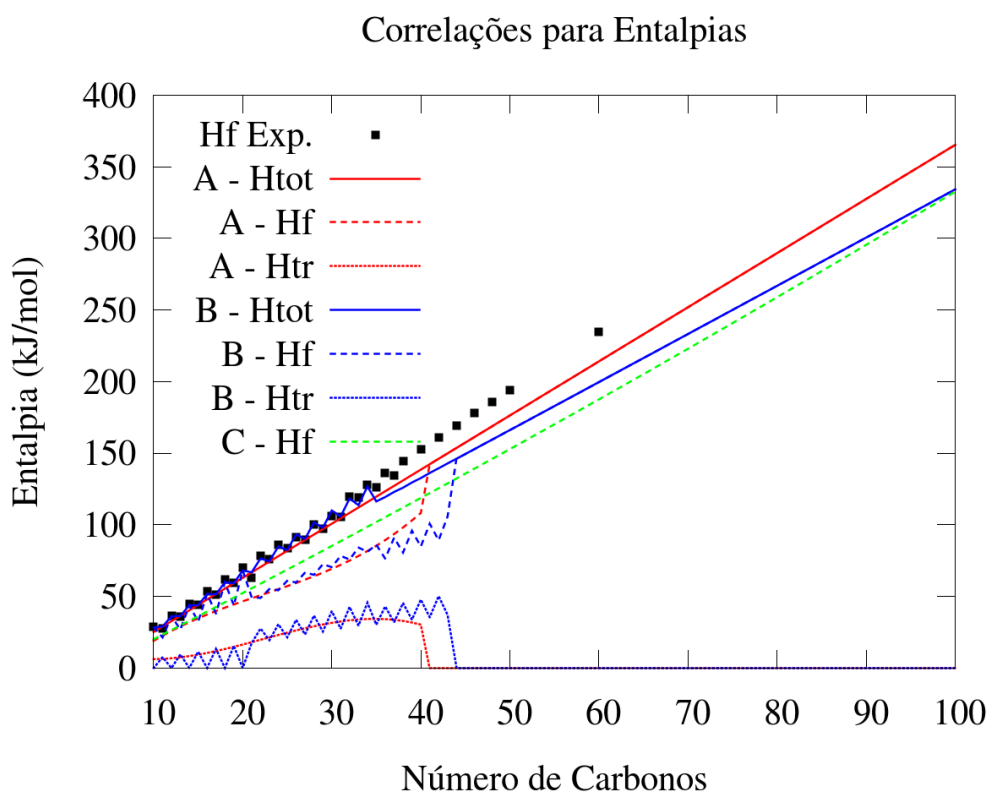


Figura 4.4 Comparação entre dados experimentais de entalpia de fusão, apresentados por HIMRAN *et al.* (1994), e predições obtidas por meio de correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001), A, dadas da Equação 2.86 a 2.88, por *JI et al.* (2004), B, dadas da Equação 2.96 a 2.103, e por PAN *et al.* (1997), C, dada pela Equação 2.80, para cálculo das entalpias de fusão e transição cristalina de parafinas.

Na Figura 4.5, pode ser observar que as predições da temperatura de fusão obtidas por meio das correlações de *JI et al.* (2004) e COUTINHO e DARIDON (2001) são praticamente sobrepostas, diferindo apenas no início da curva e aproximadamente na região de quarenta carbonos de tamanho de cadeia, nas quais a correlação de *JI et al.* (2004) apresentam distinção de predição para parafinas ímpares e pares, ajustando-se

perfeitamente aos dados experimentais. A predição obtida por meio da correlação de WON (1986) assemelha-se muito às demais para tamanhos de cadeia inferiores a aproximadamente setenta carbonos. A partir deste valor, as predições obtidas pelas correlações começam a divergir entre si.

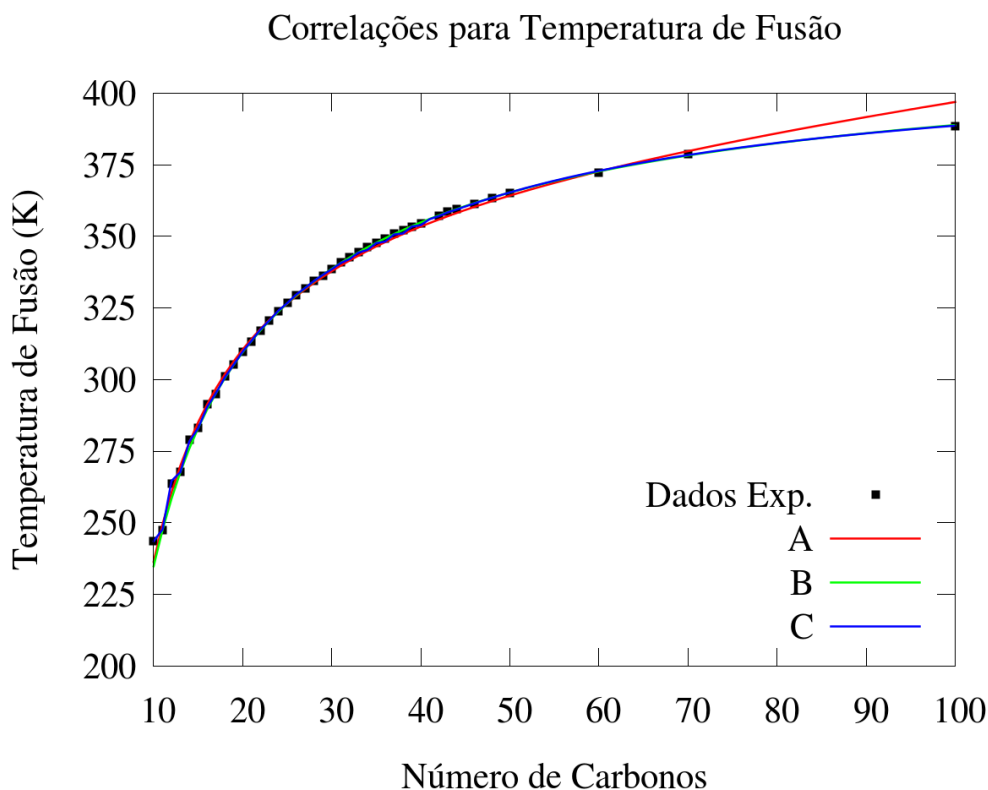


Figura 4.5 Comparação entre predições obtidas por meio de correlações propostas por WON (1986), A, dada pela Equação 2.79, por COUTINHO e DARIDON (2001), B, dada pela Equação 2.84, e por JI *et al.* (2004), C, dada da Equação 2.89 a 2.93, para cálculo da temperatura de fusão de parafinas.

As predições obtidas no cálculo das temperaturas de transição cristalina por meio das correlações de JI *et al.* (2004) e COUTINHO e DARIDON (2001) apresentam predições similares para parafinas ímpares até aproximadamente o tamanho de trinta carbonos na cadeia, como pode ser visualizado na Figura 4.6. Como JI *et al.* (2004) diferenciam o comportamento das parafinas ímpares das pares, as predições obtidas para parafinas pares é diferente do apresentado por COUTINHO e DARIDON (2001). Entre este tamanho de cadeia e aproximadamente quarenta e dois carbonos, as predições apresentadas são praticamente sobrepostas. Após este intervalo, porém, as predições começam a divergir entre si, aparentando apresentar uma diferença aproximadamente fixa para tamanhos de cadeia na faixa de cem carbonos.

As simulações para avaliação da predição das correlações foram realizadas da seguinte forma: Separaram-se as correlações para cálculo de propriedades de fusão em três grupos referentes às correlações utilizadas por PAN *et al.* (1997), às propostas por COUTINHO e DARIDON (2001) e às correlações propostas por JI *et al.* (2004), respectivamente, como apresentado na Tabela 4.1.

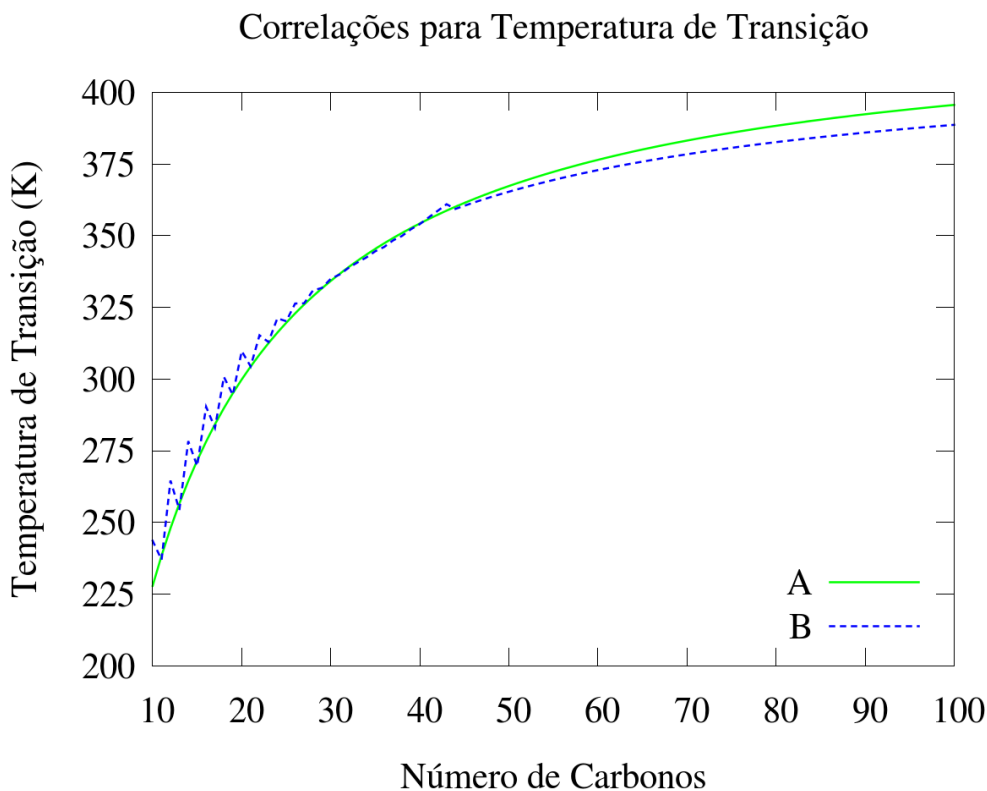


Figura 4.6 Comparação entre predições obtidas por meio das correlações propostas por COUTINHO e DARIDON (2001), A, dada pela Equação 2.85, e por JI *et al.* (2004), B, dada da Equação 2.94 a 2.95, para cálculo da temperatura de transição cristalina de parafinas.

Como não foram encontrados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor envolvendo parafinas com elevado tamanho de cadeia, os parâmetros de interação binária entre hidrocarbonetos,  $k_{ij}$ , foram ajustados juntamente com as propriedades de fusão, de forma a descrever os dados experimentais de temperatura de aparição de cera,  $WAT$ , apresentados por METIVAUD *et al.* (1999) e JI *et al.* (2004). Para o cálculo dos  $k_{ij}$  foram testados o valor zero, o valor constante proposto por JI *et al.* (2004) e a correlação utilizada por PAN *et al.* (1997), os quais são representados por grupos apresentados na Tabela 4.1. Os resultados obtidos nas simulações para os sistemas compostos por tetradecano, pentadecano e hexadecano e por octadecano, nonadecano e eicosano,

apresentados por METIVAUD *et al.* (1999), encontram-se nas Tabelas 4.3 e 4.5, sendo as composições de ambos os sistemas exibidas respectivamente nas Tabelas 4.2 e 4.4.

Tabela 4.1 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre hidrocarbonetos e das propriedades de fusão de parafinas utilizadas nos testes apresentados nas Tabelas 4.3, 4.5 e 4.7.

		Parâmetro de Interação Binária entre hidrocarbonetos		
		$k_{ij} = 0$	JI <i>et al.</i> (2004)	PAN <i>et al.</i> (1997)
Prop. de Fusão	PAN <i>et al.</i> (1997)	1-A	1-B	1-C
	COUTINHO e DARIDON (2001)	2-A	2-B	2-C
	JI <i>et al.</i> (2004)	3-A	3-B	3-C

Tabela 4.2 Composições dos sistemas apresentados por METIVAUD *et al.* (1999) compostos por tetradecano, pentadecano e hexadecano.

n-C <sub>14</sub>	n-C <sub>15</sub>	n-C <sub>16</sub>
0,06	0,57	0,37
0,14	0,23	0,63
0,17	0,06	0,77
0,24	0,33	0,43
0,21	0,56	0,23
0,27	0,66	0,07
0,37	0,05	0,58
0,32	0,24	0,44
0,43	0,33	0,24
0,57	0,17	0,26
0,73	0,14	0,13

Tabela 4.3 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária para os sistemas compostos por tetradecano, pentadecano e hexadecano, apresentados por METIVAUD *et al.* (1999), a pressão de 1 bar.

WAT Exp.	Grupo de propriedades de fusão - Grupo de Coeficiente de Interação Binária								
	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C
283,4	274,7	271,6	282,5	272,8	269,6	279,8	277,2	274,4	283,6
284,6	283,2	281,6	285,3	280,2	278,9	282,0	284,2	283,0	285,8
285,5	286,7	286,1	287,4	283,1	282,6	283,6	286,8	286,4	287,4
282,2	276,6	272,6	281,8	274,9	271,7	279,2	279,2	276,2	283,1
281,2	274,4	271,8	277,3	271,9	269,8	275,6	276,5	274,6	279,6
280,4	277,4	275,8	279,3	274,3	273,0	275,9	278,7	277,6	280,2
282,6	281,7	279,4	284,3	279,1	277,2	281,2	283,1	281,4	285,0
281,5	277,0	273,2	281,7	275,2	272,2	279,1	279,5	276,7	283,0
279,2	266,7	258,6	275,9	267,0	260,9	274,5	271,7	266,2	278,6
278,0	268,0	260,3	276,6	268,1	261,9	275,0	272,7	267,1	279,1
276,3	256,6	244,0	269,4	258,9	249,2	269,2	264,1	255,4	273,5
Erro Médio	6,75	11,00	2,02	8,13	11,63	3,61	4,07	7,08	1,31

Tabela 4.4 Composições dos sistemas apresentados por METIVAUD *et al.* (1999) compostos por octadecano, nonadecano e eicosano.

n-C <sub>18</sub>	n-C <sub>19</sub>	n-C <sub>20</sub>
0,02	0,02	0,96
0,05	0,05	0,90
0,05	0,90	0,05
0,10	0,10	0,80
0,10	0,40	0,50
0,10	0,55	0,35
0,14	0,73	0,13
0,15	0,15	0,70
0,20	0,20	0,60
0,20	0,60	0,20
0,26	0,26	0,48
0,33	0,33	0,34
0,40	0,10	0,50
0,43	0,43	0,14
0,48	0,15	0,37
0,60	0,20	0,20
0,79	0,11	0,10
0,90	0,05	0,05

Tabela 4.5 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária para os sistemas compostos por octadecano, nonadecano e eicosano, apresentados por METIVAUD *et al.* (1999), a pressão de 1 bar.

WAT Exp.	Grupo de propriedades de fusão - Grupo de Coeficiente de Interação Binária								
	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C
309	309,9	309,9	309,9	306,3	306,3	306,3	309,3	309,3	309,3
308,5	308,9	308,8	309,0	305,5	305,4	305,6	308,5	308,4	308,6
304,7	304,7	304,6	304,8	301,1	301,0	301,2	304,1	304,1	304,2
307,5	307,1	306,7	307,4	304,1	303,7	304,3	307,2	306,8	307,4
306,3	300,1	296,8	300,7	298,3	295,6	298,6	301,8	299,3	302,0
305,9	297,0	294,1	300,8	294,8	292,5	297,4	297,7	296,1	300,1
304,4	301,4	300,6	303,1	298,4	297,7	299,3	301,6	301,0	301,8
307,3	305,1	304,1	305,9	302,4	301,6	303,1	305,6	304,9	306,2
306,3	302,8	301,0	304,4	300,5	299,1	301,7	303,8	302,5	304,9
304,9	298,4	296,4	304,5	295,9	294,3	300,4	299,3	297,8	302,9
305,5	299,5	296,4	304,8	297,8	295,3	300,6	301,3	299,0	303,2
304,3	294,4	289,2	304,5	293,7	289,4	300,3	297,4	293,6	302,9
304,6	300,1	297,0	306,1	298,3	295,8	303,3	301,8	299,5	306,4
302,8	293,2	289,0	303,4	291,8	288,3	299,3	295,4	292,2	302,0
303,8	295,6	290,7	304,5	294,7	290,6	302,1	298,4	294,7	305,2
302,3	293,6	291,3	301,2	291,0	289,1	299,4	294,4	292,7	302,6
301,4	298,0	297,4	302,8	294,6	294,1	300,8	297,8	297,3	303,7
300,6	300,2	300,0	301,5	296,3	296,2	299,8	299,4	299,3	302,7
Erro Médio	4,60	6,57	1,36	6,92	8,55	3,70	3,65	5,12	1,69

As simulações realizadas para o sistema formado por hexano, hexadecano e heptadecano, apresentado por *JI et al.* (2004), são expostas na Tabela 4.7, sendo as composições dos sistemas apresentadas na Tabela 4.6. Neste capítulo, os erros médio foram calculados por meio da soma dos módulos das diferenças entre os valores das temperaturas ou pressões experimentais, dependendo do caso, e os calculados e dividindo-se o resultado final pelo número de experimentos, conforme exposto na Equação 4.1, na qual  $\theta_{exp}$  e  $\theta_{calc}$  representam a temperatura ou a pressão experimental e calculada, respectivamente.

$$Erro\ Médio = \frac{1}{N_{exp}} \sum_i^{N_{exp}} |\theta_{exp_i} - \theta_{calc_i}| \quad 4.1$$

Nota-se que, na Tabela 4.3, o grupo de correlações que apresentou menor erro médio foi o 3-C seguido do grupo 1-C. Na Tabela 4.5, o menor erro foi obtido pelos grupos 1-C e 3-C, nesta ordem. Por último, na Tabela 4.7, o grupo 3-C apresentou o menor erro médio de predição, enquanto o segundo menor erro foi apresentado pelo grupo 3-A. Nota-se que nos dois primeiros casos, o grupo 1-C apresentou erros médios tão pequenos quanto os apresentados pelo grupo 3-C. Apesar disso, no último caso, o erro do grupo 1-C foi muito superior ao do grupo 3-C. Isso pode ser justificado pelo fato deste caso ser o único composto por uma parafina ímpar.

Tabela 4.6 Composições dos sistemas apresentados por *JI et al.* (2004) compostos por hexano, hexadecano e heptadecano.

n-C <sub>6</sub>	n-C <sub>16</sub>	n-C <sub>17</sub>
0,911	0,048	0,041
0,905	0,04	0,055
0,794	0,156	0,051

Tabela 4.7 Temperaturas (K) de aparição de cera calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo das propriedades de fusão e dos coeficientes de interação binária para os sistemas compostos por hexano, hexadecano e heptadecano, apresentados por *JI et al.* (2004), a pressão de 1 bar.

WAT Exp.	Grupo de propriedades de fusão - Grupo de Coeficiente de Interação Binária								
	1-A	1-B	1-C	2-A	2-B	2-C	3-A	3-B	3-C
261	248,8	233,3	252,6	253,6	241,9	256,6	259,1	248,6	261,8
263	252,9	238,8	256,0	257,0	246,1	259,4	262,3	252,5	264,5
271	260,5	252,5	263,7	262,0	255,7	264,6	267,0	261,3	269,3
261	248,8	233,3	252,6	253,6	241,9	256,6	259,1	248,6	261,8
Erro Médio	10,92	23,45	7,59	7,46	17,09	4,82	2,19	10,88	1,32



Como o único conjunto de correlações testado que diferencia no cálculo as parafinas ímpares das pares foi o proposto por *JI et al. (2004)*, este conseguiu manter um pequeno erro médio de predição, como apresentado nos outros dois casos. Sendo assim, as correlações utilizadas no grupo 3-C, composto pelas correlações para cálculo de propriedades de fusão propostas por *JI et al. (2004)* e pelas correlações para cálculo dos coeficientes de interação binária utilizadas por *PAN et al. (1997)*, foi ajustado como default do programa para cálculo de tais propriedades.

Para o cálculo dos parâmetros de interação binária entre metano e os demais hidrocarbonetos, foram testados o valor zero e as correlações propostas por *LIRA-GALEANA et al. (1996)*, *KONTOGEORGIS e FOLAS (2010)*, *PAN et al. (1997)* e *NICHITA et al. (2001)*, os quais, por simplicidade, serão representados pelos grupos apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre metano e hidrocarbonetos utilizadas nos testes expostos nas Tabelas 4.10, 4.12, 4.15 e 4.14.

Correlação	Nome do Grupo
$k_{ij} = 0$	1
<i>LIRA-GALEANA et al. (1996)</i>	2
<i>KONTOGEORGIS e FOLAS (2010)</i>	3
<i>PAN et al. (1997)</i>	4
<i>NICHITA et al. (2001)</i>	5

Para validar as correlações, foram utilizados dados experimentais de sistemas ternários, formados por metano, hexano e hexatriacontano, e binários, formados por metano e hexatriacontano, apresentados por *HONG et al. (1993)*. Nas Tabelas 4.10 e 4.12, encontram-se os resultados obtidos para o cálculo da pressão do ponto de bolha em sistemas ternários a temperaturas de 343,15K e 347,15K, respectivamente. As composições referentes aos diversos testes apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.12 são exibidas nas Tabelas 4.9 e 4.11, respectivamente. Nas Tabelas 4.14 e 4.15 encontram-se as temperaturas e pressões, respectivamente, obtidas a partir de simulações de pontos de equilíbrio sólido-líquido-vapor dos sistemas binários em comparação com os valores experimentais. Neste caso, tanto a temperatura quanto a pressão são calculadas e têm seus erros com relação aos dados experimentais avaliados. As composições dos sistemas binários utilizados nestes testes são expostos na Tabela 4.13.

Tabela 4.9 Composições dos sistemas apresentados por HONG *et al.* (1993), compostos por metano, hexano e hexatriacontano, utilizados nos testes a 343,15K.

C <sub>1</sub>	n-C <sub>6</sub>	n-C <sub>36</sub>
0.0544	0.4251	0.5205
0.1131	0.3988	0.4881
0.1566	0.3792	0.4642
0.1987	0.3603	0.4410
0.2351	0.3439	0.4210
0.2661	0.3300	0.4039
0.2985	0.3154	0.3861
0.3263	0.3029	0.3708

Tabela 4.10 Pressões (bar) de ponto de bolha calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para os sistemas compostos por metano, hexano e hexatriacontano, apresentados por HONG *et al.* (1993), a temperatura de 343,15K.

P Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária				
	1	2	3	4	5
10.84	9.92	12.61	8.86	12.49	12.51
22.12	20.91	26.98	18.56	26.67	26.71
31.62	29.62	38.59	26.20	38.10	38.15
41.66	38.58	50.75	34.01	50.04	50.09
51.44	46.78	62.12	41.11	61.16	61.20
60.54	54.15	72.53	47.46	71.30	71.34
70.37	62.26	84.22	54.39	82.65	82.67
79.74	69.58	95.02	60.62	93.09	93.08
Erro Médio	4.5671	9.3109	9.6383	8.3964	8.4259

Tabela 4.11 Composições dos sistemas apresentados por HONG *et al.* (1993), compostos por metano, hexano e hexatriacontano, utilizados nos testes a 347,15K.

C <sub>1</sub>	n-C <sub>6</sub>	n-C <sub>36</sub>
0.0515	0.4264	0.5221
0.1011	0.4041	0.4948
0.1522	0.3812	0.4666
0.198	0.3606	0.4414
0.2295	0.3464	0.4241
0.2615	0.3320	0.4065
0.2893	0.3195	0.3912
0.3167	0.3072	0.3761

Na Tabela 4.10, a utilização do valor zero para os coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos apresentou menor erro de predição das pressões de ponto de bolha, seguida pelas correlações de PAN *et al.* (1997) e NICHITA *et al.* (2001), as quais apresentaram erros médios de predição bem próximos. As correlações propostas por PAN *et al.* (1997) e NICHITA *et al.* (2001) apresentaram os menores erros médios

para os sistemas simulados na Tabela 4.12, seguidos pelo erro médio apresentado utilizando-se coeficientes de interação binária iguais a zero.

Tabela 4.12 Pressões (bar) de ponto de bolha calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para os sistemas compostos por metano, hexano e hexatriacontano, apresentados por HONG *et al.* (1993), a temperatura de 347,15K.

P Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária				
	1	2	3	4	5
10.97	9.60	12.12	8.61	12.01	12.02
20.98	18.95	24.25	16.89	23.98	24.02
32.40	29.24	37.84	25.95	37.38	37.42
44.12	39.11	51.15	34.57	50.44	50.49
52.99	46.30	61.02	40.82	60.11	60.15
62.55	53.97	71.74	47.44	70.57	70.60
71.53	60.96	81.70	53.45	80.25	80.27
81.30	68.18	92.18	59.62	90.41	90.40
Erro Médio	6.3162	6.8957	11.1874	6.0385	6.0689

Tabela 4.13 Composições dos sistemas apresentados por HONG *et al.* (1993), compostos por metano e hexatriacontano.

C <sub>1</sub>	n-C <sub>36</sub>
0.0964	0.9036
0.1386	0.8614
0.1841	0.8159
0.2368	0.7632
0.2676	0.7324
0.3032	0.6968
0.3343	0.6657
0.3669	0.6331
0.3848	0.6152

Para o conjunto de sistemas binários, apesar dos erros médios obtidos para as temperaturas, apresentados na Tabela 4.14, terem sido inferiores para as correlações de LIRA-GALEANA *et al.* (1996), PAN *et al.* (1997) e NICHITA *et al.* (2001), os erros médios obtidos para as pressões, exibidos na Tabela 4.15, por meio destas correlações foram muito elevados, sendo superiores a 20 bar. Por outro lado, apesar do erro obtido na temperatura quando considerados os coeficientes de interação iguais a zero ter sido levemente superior aos apresentados pelas correlações, o erro médio da pressão calculada foi muito inferior aos obtidos por meio das correlações apresentadas por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), PAN *et al.* (1997) e NICHITA *et al.* (2001). Com isso, levando-

se em conta o menor erro médio global, optou-se por atribuir o valor zero ao coeficiente de interação binária entre metano e os demais hidrocarbonetos.

Tabela 4.14 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido-vapor calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para sistemas compostos por metano e hexatriacontano em diversas composições apresentados por HONG *et al.* (1993).

T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária				
	1	2	3	4	5
348.47	346.93	347.05	346.88	347.04	347.04
348.23	346.71	346.90	346.63	346.88	346.88
347.87	346.47	346.74	346.36	346.72	346.71
347.49	346.18	346.56	346.03	346.53	346.52
347.22	346.01	346.46	345.83	346.42	346.42
346.88	345.80	346.36	345.58	346.30	346.30
346.63	345.61	346.27	345.36	346.20	346.20
346.41	345.42	346.19	345.12	346.11	346.10
346.27	345.30	346.15	344.98	346.06	346.05
Erro Médio	1.2262	0.7548	1.4093	0.8015	0.8067

Tabela 4.15 Pressões (bar) de ponto de equilíbrio sólido-líquido-vapor calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre metano e hidrocarbonetos para sistemas compostos por metano e hexatriacontano em diversas composições apresentados por HONG *et al.* (1993).

P Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária				
	1	2	3	4	5
13.55	17.05	22.42	14.81	22.02	22.00
19.49	25.18	33.42	21.80	32.78	32.74
28.34	34.48	46.29	29.72	45.32	45.25
37.89	46.05	62.73	39.47	61.26	61.14
45.14	53.24	73.24	45.48	71.41	71.24
53.63	62.02	86.39	52.75	84.04	83.79
62.45	70.13	98.87	59.41	95.96	95.64
71.11	79.13	113.14	66.72	109.51	109.08
77.70	84.30	121.57	70.89	117.47	116.97
Erro Médio	6.9193	27.6408	2.4445	25.6080	25.3948

Por último, selecionou-se a melhor correlação para cálculo do coeficiente de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, utilizando-se como critério de validação os resultados obtidos em simulações de curvas de equilíbrio sólido-líquido em sistemas ternários compostos por CO<sub>2</sub>, decano e octacosano, apresentados por LEE *et al.* (1997). As Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam as temperaturas calculadas utilizando-se coeficientes de interação iguais a zero e calculados por meio das correlações propostas

por PAN *et al.* (1997) e KONTOGEORGIS e FOLAS (2010), conforme nomenclatura exposta na Tabela 4.16, para as pressões e composições estipuladas.

Tabela 4.16 Nomenclatura dos grupos formados pelas correlações para cálculo dos parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos utilizadas nos testes expostos nas Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19.

Correlação	Nome do Grupo
$k_{CO_2j} = 0$	1
PAN <i>et al.</i> (1997)	2
KONTOGEORGIS e FOLAS (2010)	3

Tabela 4.17 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO<sub>2</sub>, decano e octacosano, apresentados por LEE *et al.* (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 15,64.

0,283 CO <sub>2</sub> + 0,674 n-C <sub>10</sub> + 0,043 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
28.60	305.00	305.65	305.22	308.56
62.40	305.70	306.25	305.81	309.15
108.00	306.50	307.04	306.59	309.93
135.00	307.10	307.50	307.04	310.38
183.00	308.30	308.30	307.83	311.18
220.00	309.10	308.91	308.43	311.78
Erro Médio		0.3878	0.2689	3.2130
0,505 CO <sub>2</sub> + 0,465 n-C <sub>10</sub> + 0,030 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
78.90	304.30	304.01	304.26	312.25
123.00	305.20	304.85	305.06	313.05
180.00	306.30	305.90	306.06	314.06
219.00	307.20	306.61	306.74	314.74
Erro Médio		0.4081	0.2184	7.7759

Para os sistemas apresentados nas Tabelas 4.17 e 4.19 e para o segundo sistema da Tabela 4.18, os menores erros médios foram obtidos por meio da correlação proposta por PAN *et al.* (1997). Para o primeiro sistema da Tabela 4.18, o menor erro médio foi apresentado para valores de interação binária iguais a zero. Com isso, foi ajustado como padrão do programa a utilização da correlação apresentada por PAN *et al.* (1997) para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos.

Deve-se notar que não foi realizado o ajuste de nenhuma correlação direcionada a naftênicos ou aromáticos, o que se deve à falta de dados experimentais e correlações disponíveis na literatura. Com isso, para o cálculo de propriedades de fusão e críticas e

dos coeficientes de interação binária de compostos naftênicos e aromáticos, foi utilizada a metodologia completa sugerida por PAN *et al.* (1997).

Tabela 4.18 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO<sub>2</sub>, decano e octacosano, apresentados por LEE *et al.* (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 11,2.

0,292 CO <sub>2</sub> + 0,650 n-C <sub>10</sub> + 0,058 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
42.70	307.80	308.34	307.98	311.22
88.60	308.80	309.12	308.75	311.99
151.00	310.20	310.16	309.77	313.01
189.00	311.00	310.78	310.38	313.62
251.00	312.30	311.78	311.36	314.60
Erro Médio		0.3290	0.4427	2.8668
0,500 CO <sub>2</sub> + 0,459 n-C <sub>10</sub> + 0,041 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
54.10	306.20	305.99	306.29	313.65
106.50	307.30	306.96	307.21	314.57
160.00	308.40	307.93	308.13	315.50
213.00	309.50	308.87	309.03	316.39
Erro Médio		0.4123	0.2304	7.1771

Tabela 4.19 Temperaturas (K) de ponto de equilíbrio sólido-líquido a diversas pressões (bar) calculadas variando-se as correlações utilizadas para o cálculo dos coeficientes de interação binária entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos para sistemas compostos por CO<sub>2</sub>, decano e octacosano, apresentados por LEE *et al.* (1997), com razões entre as frações molares de decano e octacosano constantes e iguais a 8,31.

0,294 CO <sub>2</sub> + 0,630 n-C <sub>10</sub> + 0,076 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
33.40	309.80	310.41	310.11	313.13
52.00	310.20	310.72	310.42	313.43
96.80	311.20	311.46	311.15	314.16
153.00	312.50	312.36	312.04	315.06
218.00	313.90	313.39	313.05	316.07
Erro Médio		0.4043	0.3782	2.8497
0,517 CO <sub>2</sub> + 0,431 n-C <sub>10</sub> + 0,052 n-C <sub>28</sub>				
P Exp.	T Exp.	Grupo de Coeficiente de Interação Binária		
		1	2	3
63.80	308.40	308.06	308.54	315.82
134.00	309.70	309.31	309.72	317.00
184.00	310.60	310.18	310.55	317.83
222.00	311.30	310.84	311.17	318.45
Erro Médio		0.4021	0.0856	7.2757

## 4.2 - Ajuste do Fator de Poynting

Como demonstrado na Equação 3.21, o fator de Poynting foi simplificado, uma vez suposto que a diferença entre os volumes molares das fases líquida e sólida sejam praticamente independentes da pressão. Atribuindo-se à pressão de fusão, utilizada como referência, o valor de 1 bar, foi realizado ajuste dos  $\Delta V$ 's a dados experimentais de equilíbrio líquido-sólido de Eicosano, tetracosano, triacontano, tetracontano (MACHADO *et al.*, 2008), hexadecano (MILHET *et al.*, 2005; DOMANSKA e MORAWSKI, 2005), octadecano (DOMANSKA e MORAWSKI, 2005) e tetradecano (MILHET *et al.*, 2005) puros.

O ajuste do  $\Delta V$  foi realizado individualmente para cada condição de temperatura e pressão de cada componente. Ao analisar conjuntamente os valores de  $\Delta V$  de um mesmo componente e as respectivas temperaturas nas quais foram calculados, foi possível notar que a variação de  $\Delta V$  é aproximadamente linear com a temperatura. Com isso, reuniu-se todas as retas obtidas para cada um dos compostos testados e tentou-se desenvolver uma correlação capaz de calcular os coeficientes angulares e lineares de cada uma das retas com base no número de carbonos na cadeia do composto. A correlação desenvolvida foi dividida em três segmentos, uma vez que ambos os coeficientes que descrevem as retas apresentaram descontinuidades quando traçados em função do número de carbonos. As descontinuidades são obtidas devido à utilização de diferentes correlações, de acordo com o número de carbonos da parafina, para o cálculo das entalpias e temperaturas de fusão e de transição, como proposto por JI *et al.* (2004). Sendo assim, o cálculo de  $\Delta V$  é realizado por meio da Equação 4.2, cujos coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $e$  são exibidos na Tabela 4.20 de acordo com a faixa de número de carbonos que devem ser utilizados. Na Equação 4.2,  $n_i$  é o número de carbonos do componente de índice  $i$ .

$$\Delta V_i = -(an_i + b)T + (cn_i + e) \quad 4.2$$

Tabela 4.20 Coeficientes utilizados na correlação desenvolvida para o cálculo da diferença entre o volume de líquido e o de sólido,  $\Delta V$ , apresentada na Equação 4.2, em função do número de carbonos da parafina.

$n_i$	$a$	$b$	$c$	$e$
$\leq 20$	-0,05359702	1,37946361	-11,92772402	390,86109841
$\geq 20 \ \& \ \leq 34$	0,00010981	0.05667426	1.65715239	11.81282730
$> 34$	0,00010981	0.95076333	1.65715239	348.05910146

A correlação desenvolvida foi testada por meio de simulações de sistemas binários compostos por decano e octacosano, apresentados por LEE *et al.* (1997), e de sistemas compostos por misturas sintéticas de diversas parafinas, apresentados por JI *et al.* (2004). Os resultados obtidos pela correlação desenvolvida foram comparados com os obtidos a partir de outras quatro metodologias: Na primeira, desprezou-se o fator de Poynting, ou seja, atribuiu-se ao termo  $\Delta V$  o valor zero. Na segunda, calculou-se o volume de líquido por meio da equação de estado de Peng-Robinson e o volume de sólido, em  $\text{m}^3/\text{mol}$ , a partir da correlação proposta por NICHITA *et al.* (2001), exposta na Equação 4.3. Nas demais metodologias, admitiu-se a pressão do sistema como pressão de referência, o que faz com que o fator de Poynting desapareça. Com isso, a temperatura de fusão foi atualizada para a pressão do sistema conforme as expressões propostas por JI *et al.* (2004) e por GHANAEI *et al.* (2007), apresentadas nas Equações 4.4 e 4.5, respectivamente. Uma vez que a temperatura de fusão tenha sido atualizada, as entalpias, dependentes da temperatura de fusão, também deverão ser recalculadas.

$$V_i^s = \frac{MW_i/1000}{(836,93317 + 0,01446MW_i - 1,56856 \cdot 10^4/MW_i)} \quad 4.3$$

$$Tf_i(P) = Tf_i(P = 1 \text{ bar}) + 0,2(P - 1) \quad 4.4$$

$$Tf_i(P) = 0,34977MW_i^{-0,0753}(P - 0,1)^{0,98873} + Tf_i(P = 1 \text{ bar}) \quad 4.5$$

Os resultados obtidos por cada uma das metodologias são apresentados na Tabela 4.22 para os sistemas binários apresentados por LEE *et al.* (1996) e na Tabela 4.24 para as misturas sintéticas apresentadas por JI *et al.* (2004), sendo as composições destas misturas expostas na Tabela 4.23. Por fins de simplicidade, são atribuídas nomenclaturas especiais às metodologias utilizadas conforme apresentado na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Nomenclatura atribuída às metodologias utilizadas para cálculo do fator de Poynting nos testes expostos nas Tabelas 4.22 e 4.24.

Metodologia	Nomenclatura
Correlação Proposta Neste Trabalho	1
$\Delta V = 0$	2
$V^l$ (Peng-Robinson) e $V^s$ (NICHITA <i>et al.</i> , 2001)	3
JI <i>et al.</i> (2004)	4
GHANAEI <i>et al.</i> (2007)	5



Tabela 4.22 Comparação entre metodologias para cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas com base nas curvas de equilíbrio sólido-líquido de três sistemas binários compostos por decano e octacosano, apresentado por LEE *et al.* (1997), em diversas temperaturas (K) e pressões (bar).

0,9399 n-C <sub>10</sub> + 0,0601 n-C <sub>28</sub>						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
4,510	308,0	307,86	307,81	308,09	307,86	307,86
8,720	309,0	307,93	307,83	308,44	307,92	307,93
14,340	310,4	308,02	307,85	308,91	308,00	308,02
20,510	311,9	308,12	307,87	309,41	308,10	308,12
22,440	312,5	308,15	307,88	309,57	308,13	308,15
Erro Médio		2,34	2,51	1,51	2,36	2,34
0,9180 n-C <sub>10</sub> + 0,0820 n-C <sub>28</sub>						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
1,792	310,3	310,45	310,44	310,50	310,44	310,45
4,580	311,0	310,50	310,45	310,73	310,47	310,50
9,680	312,2	310,58	310,47	311,16	310,52	310,58
15,470	313,4	310,67	310,48	311,63	310,57	310,67
19,540	314,4	310,73	310,50	311,97	310,60	310,74
21,230	314,7	310,76	310,50	312,11	310,62	310,76
Erro Médio		2,10	2,24	1,38	2,18	2,10
0,8926 n-C <sub>10</sub> + 0,1074 n-C <sub>28</sub>						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
1,103	312,7	312,77	312,77	312,78	312,77	312,77
4,510	313,5	312,83	312,78	313,06	312,80	312,83
8,930	314,4	312,90	312,79	313,43	312,84	312,90
12,580	315,3	312,95	312,80	313,73	312,87	312,96
16,920	316,3	313,02	312,82	314,09	312,91	313,02
21,610	317,4	313,09	312,83	314,47	312,95	313,10
Erro Médio		2,03	2,16	1,37	2,10	2,03

Tabela 4.23 Composições dos três sistemas sintéticos apresentados por JI *et al.* (2004) utilizados para validação das metodologias de cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas.

Componente	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3
n-C <sub>7</sub>	0,5104	0,0000	0,4745
n-C <sub>10</sub>	0,4449	0,8004	0,3776
n-C <sub>13</sub>	0,0159	0,0000	0,0000
n-C <sub>16</sub>	0,0212	0,0000	0,0644
n-C <sub>18</sub>	0,0033	0,0000	0,0240
n-C <sub>20</sub>	0,0000	0,0643	0,0323
n-C <sub>21</sub>	0,0000	0,0439	0,0181
n-C <sub>22</sub>	0,0017	0,0299	0,0022
n-C <sub>23</sub>	0,0000	0,0206	0,0030
n-C <sub>24</sub>	0,0019	0,0234	0,0000
n-C <sub>28</sub>	0,0000	0,0141	0,0021
n-C <sub>30</sub>	0,0000	0,0034	0,0018
n-C <sub>36</sub>	0,0008	0,0000	0,0000

Nos testes apresentados na Tabela 4.22, a metodologia 3, referente aos cálculos dos volumes molares de sólido e de líquido por meio, respectivamente, da correlação sugerida por NICHITA *et al.* (2001) e pela equação de estado, apresentou os menores erros médios. Apesar disso, os erros obtidos foram bem próximo, uma vez que os maiores erros médios apresentaram valores aproximadamente superiores aos menores erros médios em 1K. Deve-se notar também que os testes apresentados na Tabela 4.22 não são realizados a pressões muito elevadas, uma vez que as maiores pressões aproximam-se de 20 bar.

Tabela 4.24 Comparação entre metodologias para cálculo da influência da pressão na precipitação de parafinas com base nas curvas de equilíbrio sólido-líquido de três misturas sintéticas, apresentadas por JI *et al.* (2004), em diversas temperaturas (K) e pressões (bar).

Sistema 1						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
1,40	301,94	290,39	290,38	290,42	290,38	290,38
27,93	301,98	291,62	290,64	293,72	290,77	290,94
93,58	302,97	294,52	291,23	301,70	291,71	292,25
170,39	303,99	297,71	291,84	310,71	292,73	293,72
241,62	305,96	300,49	292,36	318,81	293,62	295,02
335,89	308,96	303,94	292,97	329,19	294,73	296,67
409,22	309,94	306,47	293,41	337,03	295,55	297,90
Erro Médio		7,2288	13,2757	12,5621	12,3238	11,2684
Sistema 2						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
1,40	298,00	296,28	296,28	296,31	296,28	296,28
21,65	296,98	296,59	296,33	297,94	296,44	296,58
95,67	298,95	297,72	296,49	303,79	297,02	297,63
159,92	299,97	298,67	296,62	308,74	297,50	298,52
236,03	301,98	299,79	296,76	314,45	298,06	299,56
315,64	303,99	300,93	296,88	320,29	298,63	300,63
384,08	304,98	301,90	296,98	325,21	299,11	301,54
Erro Médio		1,8536	4,0747	9,3233	3,1172	2,0162
Sistema 3						
P Exp.	WAT Exp.	1	2	3	4	5
1,40	288,98	288,51	288,50	288,54	288,51	288,51
101,26	290,95	290,25	288,95	297,08	289,47	290,08
179,47	291,97	291,55	289,25	303,53	290,18	291,25
334,50	295,95	294,04	289,76	315,84	291,51	293,48
412,71	296,98	295,25	289,98	321,84	292,14	294,57
Erro Médio		1,0476	3,6770	12,5748	2,6048	1,3879

Nos testes apresentados na Tabela 4.24, os quais alcançam pressões bem mais elevadas, chegando a superar 400 bar, os menores erros médios foram obtidos pela metodologia 1, referente ao cálculo de  $\Delta V$  por meio da correlação desenvolvida neste trabalho. A metodologia 3, que apresentou os menores erros médios nos testes realizados na Tabela 4.22, apresentou agora os maiores erros médios, o que se deve ao fato da equação de estado subestimar o valor do volume molar de líquido a elevadas pressões. Isto se pronunciou nos testes apresentados na Tabela 4.24 devido às maiores pressões utilizadas. Com isso, levando-se em conta todos os resultados obtidos, a correlação desenvolvida neste trabalho mostrou apresentar em média as melhores previsões, sendo então utilizada no programa para o cálculo do fator de Poynting e desenvolvimento dos demais resultados a serem exibidos nos capítulos seguintes.

### 4.3 - Análise das Técnicas de *Splitting*

Como já citado no Item 3.1 do Capítulo 3, o algoritmo foi programado de forma a pausar após a realização do *splitting*, mostrar na tela um gráfico apresentando a distribuição resultante do método e possibilitar a modificação deste, o que viabiliza comparar as distribuições obtidas por diferentes métodos sem que seja necessário parar o programa.

Apesar disso, foram realizadas comparações entre os resultados obtidos a partir de cada um dos métodos de *splitting* implementados a fim de notificar se algum dos métodos apresenta, em média, melhores resultados que os demais. Para isso, foram utilizados os óleos 1, 2, 3 e 4, apresentados por PEDERSEN *et al.* (1991) e PEDERSEN *et al.* (1992), os quais foram caracterizados em laboratório até a fração  $C_{80+}$ . Utilizando-se as Equações 2.1 e 2.2, calculou-se a fração  $C_{12+}$ , representativa de toda a distribuição fornecida para cada um dos óleos entre as frações  $C_{12}$  e  $C_{80+}$ . Os métodos de *splitting* foram aplicados à fração  $C_{12+}$  de forma a expandi-la e gerar distribuições que seriam comparadas à experimental. Como a partir da fração  $C_{40}$  as distribuições experimentais foram dadas em grupos contendo hidrocarbonetos com cinco diferentes tamanhos de cadeia, os testes foram realizados de forma a comparar os valores calculados aos experimentais apenas até a fração  $C_{40}$ . Os resultados obtidos para os óleos 1, 2, 3 e 4 são expostos nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

### Comparação entre Métodos de Splitting - Óleo 1

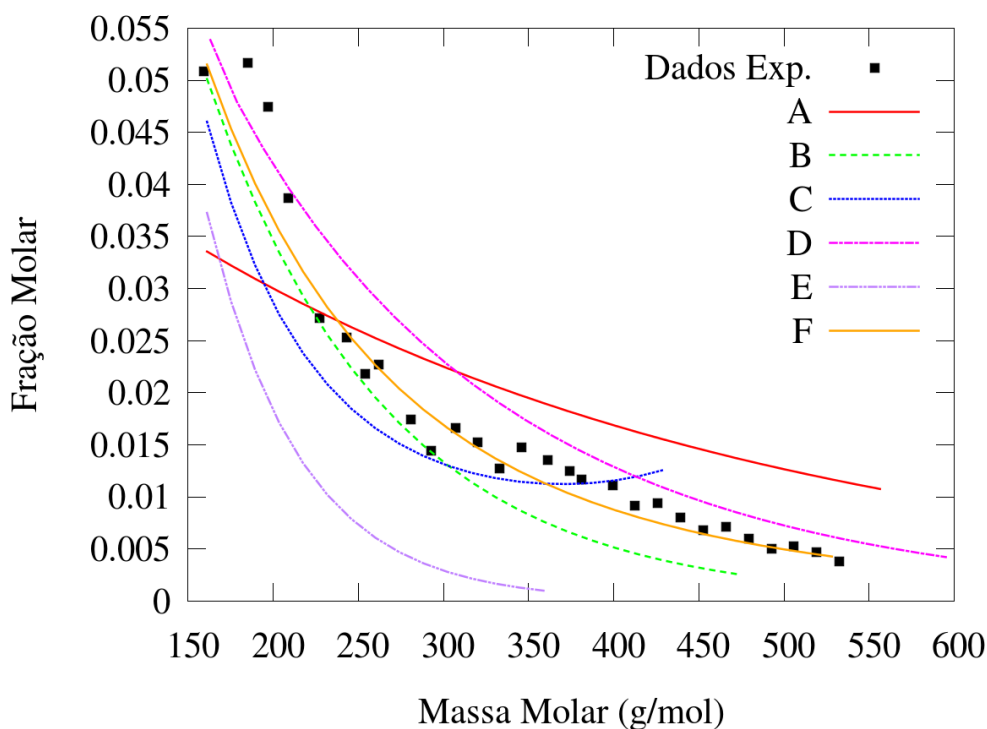


Figura 4.7 Comparação entre os métodos de *splitting* de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ *et al.* (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED *et al.* (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C<sub>12</sub> e C<sub>40</sub> do óleo 1 apresentado por PEDERSEN *et al.* (1992).

Optou-se por comparar os métodos por meios de gráficos por dois motivos: Primeiramente, alguns dos métodos, em alguns casos, não foram capazes de gerar a distribuição até a fração C<sub>40</sub>, o que ocorre devido às restrições de massa molar e fração molar que são impostas durante a geração das novas frações no *splitting*. Segundo, o método de WHITSON (1983) gera massas molares diferentes das utilizadas nos demais métodos.

A partir dos resultados obtidos, pode-se notar que o método de KATZ (1983) e as duas variações do método de PEDERSEN *et al.* (1982), em geral, não apresentaram boas predições. Esperava-se que o método de PEDERSEN *et al.* (1982) com parâmetros estimados por meio de ajuste aos dados experimentais apresentasse bons resultados, sendo possível que as fracas predições tenham sido desencadeadas pela flutuação dos dados experimentais.

### Comparação entre Métodos de Splitting - Óleo 2

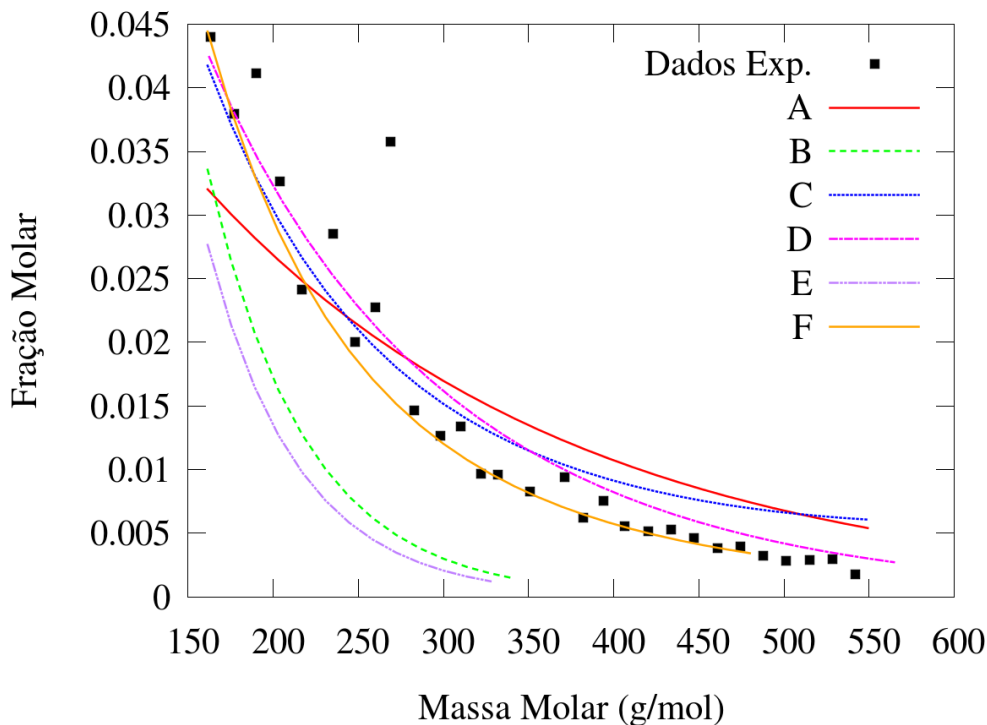


Figura 4.8 Comparação entre os métodos de *splitting* de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ *et al.* (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED *et al.* (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C<sub>12</sub> e C<sub>40</sub> do óleo 2 apresentado por PEDERSEN *et al.* (1992).

Para os óleos 2 e 3, o método de LOHRENZ *et al.* (1964) apresentou resultados razoáveis, apesar de, para os óleos 1 e 4, ter apresentado previsões ruins, sendo possível notar até mesmo inversão do comportamento esperado para massas molares acima de aproximadamente 350 g/mol, ocorrendo crescimento da fração molar com o aumento da massa molar. O método de AHMED *et al.* (1985) foi o que apresentou os melhores resultados, ajustando-se bem aos dados experimentais nos quatro casos testados. O método de WHITSON (1983) ajusta-se bem às primeiras frações experimentais, porém, tende a superestimar as frações molares conforme aumento da massa molar, como observado nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.10. No caso do óleo 3, o método de WHITSON (1983) apresentou uma inversão no comportamento apresentado quando aplicado aos demais óleos, subestimando as frações molares de compostos com baixas massas molares e ajustando-se melhor aos dados experimentais conforme aumento da massa molar.

### Comparação entre Métodos de Splitting - Óleo 3

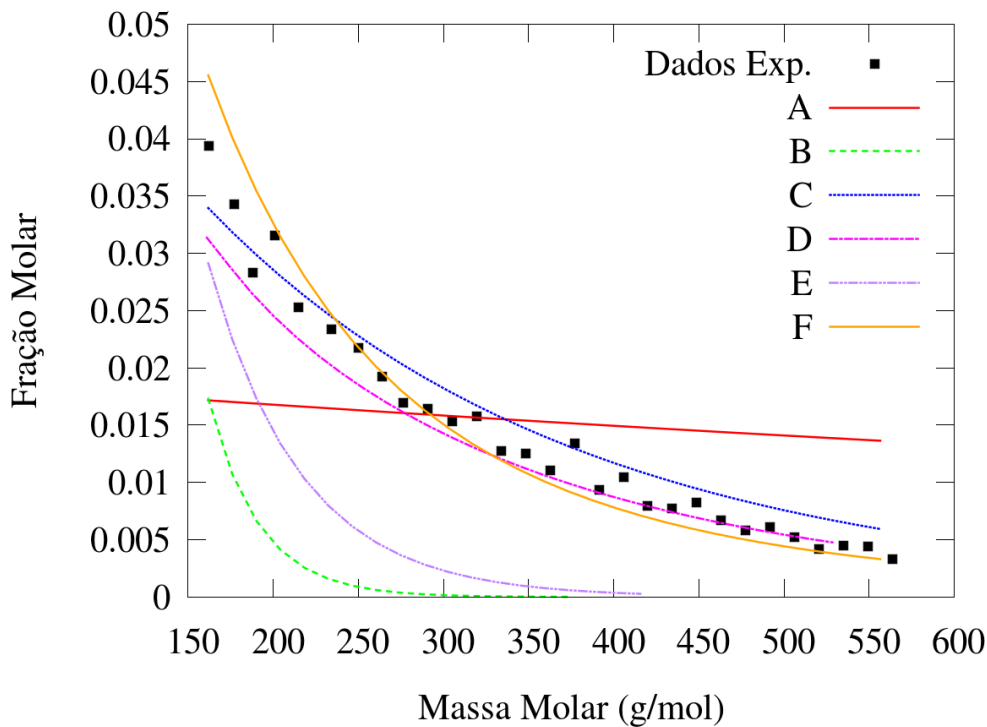


Figura 4.9 Comparação entre os métodos de *splitting* de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ *et al.* (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED *et al.* (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C<sub>12</sub> e C<sub>40</sub> do óleo 3 apresentado por PEDERSEN *et al.* (1992).

Além de se obter uma boa predição da distribuição, é necessário que esta seja calculada por toda a extensão desejada. Nos testes realizados, diversos métodos não foram capazes de gerar a distribuição até a fração C<sub>40</sub> por desrespeitar a restrição de somatório das frações molares ou de massas molares. Isso é ilustrado por meio de curvas, nas Figuras 4.7 a 4.10, que são bem mais curtas que as demais, não alcançando uma faixa de massa molar próxima ao dado experimental da fração mais pesada. Assim, é preciso realizar uma ponderação entre grau de ajuste aos dados experimentais e extensão da distribuição gerada. O método de PEDERSEN *et al.* (1982), por exemplo, com ajuste às restrições garante que estas serão obedecidas, porém demonstrou apresentar ajustes de má qualidade aos dados experimentais. Já o método de WHITSON (1983) apresenta predição relativamente boa da distribuição experimental e garantia de que as restrições serão obedecidas. Por outro lado, o controle das massas molares é mais complexo, uma vez que estas são calculadas durante o método, diferentemente dos demais métodos, nos quais as massas molares são pré-fixadas.

### Comparação entre Métodos de Splitting - Óleo 4

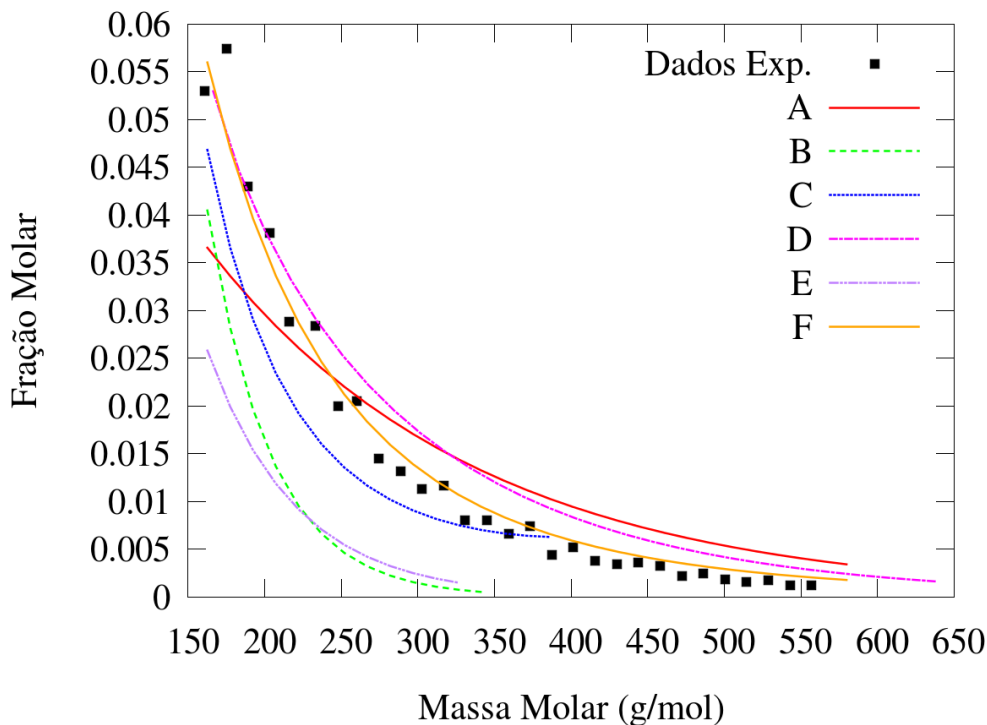


Figura 4.10 Comparação entre os métodos de *splitting* de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste às restrições de massa molar e fração molar, A, de PEDERSEN *et al.* (1982) com ajuste aos dados experimentais, B, de LOHRENZ *et al.* (1964), C, de WHITSON (1983), D, de KATZ (1983), E, e de AHMED *et al.* (1985), F, para cálculo da distribuição presente entre as frações C<sub>12</sub> e C<sub>40</sub> do óleo 4 apresentado por PEDERSEN *et al.* (1992).

#### 4.4 - Análise das Demais Etapas da Caracterização

Após a etapa de *splitting*, discutida no Item 4.3 do atual capítulo, são realizadas as etapas de *lumping*, regras de mistura, análise PNA e cálculo de propriedades. Neste item, serão realizados testes utilizando-se os métodos de *lumping* propostos por WHITSON (1983), DANESH *et al.* (1992) e MONTEL E GOUEL (1984), as regras de mistura de LEE *et al.* (1979) e HONG (1982), a análise PNA desenvolvida por RIAZI e DAUBERT (1986) e as correlações para cálculo de propriedades previamente selecionadas no Item 4.1 do Capítulo 4. Adicionalmente, será testada qual estrutura de caracterização é capaz de gerar melhores resultados, realizando-se o *lumping* e as regras de mistura ao final da caracterização ou realizando-se a análise PNA e o cálculo das propriedades a partir dos pseudocomponentes, como apresentado no final do Item 3.1 do Capítulo 3.

Foram permutados cada um dos três métodos de *lumping* com os dois tipos de regras de mistura e os dois tipos de estrutura de caracterização, todos citados no parágrafo

anterior, totalizando doze formas diferentes de caracterização. Para validar os métodos, foram realizados cálculos de *flash* referentes aos dados experimentais de precipitação de parafinas dos óleos 2 e 3 apresentados por PAN *et al.* (1997) e dos óleos 3 e 4 apresentados por PEDERSEN *et al.* (1991). Apesar dos quatro óleos serem utilizados como critério de validação, será conferido maior peso aos resultados obtidos para as simulações dos óleos apresentados por PAN *et al.* (1997), pois, de acordo com COUTINHO e DARIDON (2001), o método de ressonância magnética nuclear, utilizado por PEDERSEN *et al.* (1991), não é um método muito preciso para cálculo de precipitação de parafinas, o que implica em erros consideráveis nos dados apresentados. Os erros médios das temperaturas obtidos nas simulações envolvendo cálculos de *flash* dos quatro óleos encontram-se expostos na Tabela 4.26. Para fins práticos, diversos grupos são criados e nomeados a partir dos métodos de *lumping*, das regras de mistura e das estruturas de caracterização conforme exposto na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 Nomenclatura dos grupos formados pelas metodologias de *lumping* e regra de mistura e estruturas de caracterização utilizadas nos testes apresentados nas Tabelas 4.26 e 4.27.

			Regra de Mistura		
			LEE <i>et al.</i> (1979)	HONG (1982)	
Estrutura de Caracterização	Análise PNA após <i>Splitting</i>	Lumping	WHITSON (1983)	1-1-1	1-2-2
			DANESH <i>et al.</i> (1992)	2-1-1	2-2-2
			MONTEL e GOUEL (1984)	3-1-1	3-2-2
	Análise PNA após <i>Lumping</i>	Lumping	WHITSON (1983)	1-1-1	1-2-2
			DANESH <i>et al.</i> (1992)	2-1-1	2-2-2
			MONTEL e GOUEL (1984)	3-1-1	3-2-2

Como pode ser observado na Tabela 4.26, os conjuntos 1 – 1 – 2 e 1 – 2 – 2 apresentaram os menores erros médios para as simulações dos óleos 2 e 3 de PAN *et al.* (1997). Para o Óleo 4 de PEDERSEN *et al.* (1991), apesar dos dois conjuntos citados não terem apresentado as melhores performances, os erros apresentados por eles foram satisfatórios, sendo inferiores a 1,5. Por outro lado, seus erros obtidos para o óleo 3 de PEDERSEN *et al.* (1991) foram os piores dentre os conjuntos de métodos utilizados.



Contudo, como já foi citado, os óleos apresentados por PEDERSEN *et al.* (1991) serão apenas utilizados como informação auxiliar.

Tabela 4.26 Erros médios das temperaturas obtidos por meio de cálculos de *flash* a diferentes pressões pré-fixadas dos óleos 2 e 3 apresentados por PAN *et al.* (1997), A, e dos óleos 3 e 4 apresentados por PEDERSEN *et al.* (1991), B, para comparação das diversas metodologias possíveis de caracterização.

<i>Lumping</i> – Regra de Mistura – Estrutura	Óleo 2 - A	Óleo 3 - A	Óleo 3 - B	Óleo 4 - B
1 – 1 – 2	0,9155	2,1938	3,5722	1,2213
2 – 1 – 2	3,2916	3,9090	1,1684	4,4325
3 – 1 – 2	1,1727	2,5696	3,2403	0,6715
1 – 2 – 2	0,9994	2,2245	3,7326	1,3524
2 – 2 – 2	2,7370	3,8487	1,1248	1,9522
3 – 2 – 2	1,2136	2,5655	3,2190	0,7524
1 – 1 – 1	1,3847	5,7658	3,0473	7,8137
2 – 1 – 1	1,4317	2,5394	2,7526	1,3855
3 – 1 – 1	1,3338	2,6119	2,7951	1,2252
1 – 2 – 1	1,4848	5,8021	3,1520	7,8309
2 – 2 – 1	1,5164	2,5538	2,7365	1,3478
3 – 2 – 1	1,4370	2,6077	2,8829	1,3288

De forma a não excluir precocemente da análise os conjuntos que envolvem a utilização da estrutura de caracterização formada pela realização da análise PNA logo após o *splitting*, os conjuntos 2 – 1 – 1 e 2 – 2 – 1 foram também selecionados. Para os óleos 3 de PAN *et al.* (1997) e 3 de PEDERSEN *et al.* (1991), estes conjuntos apresentaram os quarto e quinto melhores desempenhos, perdendo apenas para dois conjuntos cuja outra estrutura de caracterização foi utilizada. Para os óleos 2 de PAN *et al.* (1997) e 4 de PEDERSEN *et al.* (1991), os dois conjuntos apresentaram erros médios razoáveis, inferiores a 1,6, apesar de não terem sido os conjuntos com a estrutura de caracterização em questão com os melhores desempenhos.

É possível notar que, nos conjuntos selecionados, os métodos de *lumping* de WHITSON (1983) e de DANESH *et al.* (1992) apresentaram os melhores resultados, em média, para os tipos de estrutura de caracterização 2 e 1, respectivamente. Foi constatado que o método de WHITSON (1983) tendeu a repartir os componentes de forma mais igual nos pseudocomponentes, enquanto o método de DANESH *et al.* (1992) tendeu a agrupar as frações mais leves, até aproximadamente C<sub>30</sub>, em um número maior de pseudocomponentes e as frações mais pesadas em um único pseudocomponente. Pode-se concluir que a realização da análise PNA e dos cálculos de propriedades diretamente nas frações geradas no *splitting* geraram componentes pesados mais bem caracterizados. Com

isso, foi possível que estes fossem agrupados em maior número em um único pseudocomponente, o qual apresentaria características suficientes para gerar bons resultados nas simulações. O método de WHITSON (1983) pode não ter apresentado resultados tão bons quando acoplado a este tipo de estrutura de caracterização por misturar componentes com tamanho de cadeia média com componentes mais pesados, o que pode fazer com que, após aplicação das regras de mistura, as propriedades médias não sejam capazes de descrever o comportamento médio dos componentes que precipitam no sistema real. Por outro lado, se calculadas as propriedades diretamente com base nos pseudocomponentes, a utilização do método de WHITSON (1983) mostra-se mais eficiente, como observado nos resultados da Tabela 4.26. Adicionalmente, deve-se notar que em ambos os conjuntos selecionados para os dois tipos de estrutura de caracterização a única diferença consiste na regra de mistura aplicada, o que sugere que alternar entre as duas regras de misturas utilizadas não oferece diferenças expressivas nos resultados.

A última análise realizada na parte de caracterização diz respeito ao número de pseudocomponentes utilizado. Nas simulações realizadas para gerar os resultados da Tabela 4.26, foram utilizados seis pseudocomponentes. Para que seja possível estudar o efeito desta variável, foram realizados cálculos de *flash* referentes aos óleos 2 e 3 de PAN *et al.* (1997) e ao óleo 3 de PEDERSEN *et al.* (1991) utilizando-se os quatro conjuntos de metodologias selecionados a partir dos resultados apresentados na Tabela 4.26 e quatro diferentes números de pseudocomponentes: Quatro, seis, oito e dez. Os resultados destas simulações são exibidos na Tabela 4.27.

Os melhores resultados para os óleos 2 e 3 de PAN *et al.* (1997) foram obtidos por meio dos conjuntos 1 – 1 – 2 e 1 – 2 – 2, com oito pseudocomponentes para o óleo 2 e quatro para o óleo 3. Os conjuntos 2 – 1 – 1 e 2 – 2 – 1, apesar de não terem exibido resultados tão bons quanto os outros dois, apresentaram erros médios na ordem de 1,2 e 1,5 quando utilizados dez e seis pseudocomponentes, respectivamente, para o óleo 2 de PAN *et al.* (1997), enquanto que para o óleo 3 os erros médios destes dois conjuntos mantiveram-se entre 2,5 e 3,0, tendo os menores erros sido alcançados quando utilizados seis pseudocomponentes. Para o óleo 3 de PEDERSEN *et al.* (1991), os erros apresentados pelos quatro conjuntos não apresentaram grandes variações, com exceção ao conjunto 1 – 1 – 2 com quatro pseudocomponentes, cujo erro médio foi consideravelmente grande. De forma geral, os erros para este óleo apresentaram um valor médio em torno de 3,0.

Tabela 4.27 Erros médios obtidos por meio de cálculos de *flash* dos óleos 2 e 3 apresentados por PAN *et al.* (1997), A, e dos óleos 3 e 4 apresentados por PEDERSEN *et al.* (1991), B, para análise do efeito do número de pseudocomponentes em quatro conjuntos de metodologias de caracterização.

<i>Lumping</i> – Regra de Mistura – Estrutura	Pseudocomponentes	Óleo 2 - A	Óleo 3 - A	Óleo 3 - B
1 – 1 – 2	4	1,7103	2,1452	4,7928
	6	0,9155	2,1938	3,5722
	8	0,6324	2,3762	3,2842
	10	0,9485	2,4681	3,2609
1 – 2 – 2	4	1,6689	1,8515	3,7122
	6	0,9994	2,2245	3,7326
	8	0,6437	2,3277	3,3876
	10	0,9533	2,4557	3,3318
2 – 1 – 1	4	2,0267	2,8510	3,1432
	6	1,4317	2,5394	2,7526
	8	1,7561	2,8598	2,6722
	10	1,2355	2,9354	2,3949
2 – 2 – 1	4	2,1018	2,8003	3,1477
	6	1,5164	2,5538	2,7365
	8	1,8083	2,9420	2,6113
	10	1,2269	2,9797	2,3606

Tendo em vista os resultados apresentados para a variação do número de pseudocomponentes, pode-se dizer que a utilização de seis pseudocomponentes é capaz de apresentar resultados satisfatórios, uma vez que nos casos em que número superiores de pseudocomponentes apresentaram melhores desempenhos, a diferença entre os erros obtidos não foi muito grande em relação aos obtidos utilizados seis pseudocomponentes. Adicionalmente, deve-se levar em conta que um maior número de pseudocomponentes exige um maior custo computacional, o que contribui para a escolha da utilização de um menor número de pseudocomponentes às custas de leve perda na precisão.

## 4.5 - Envelopes de Fases

Como já discutido no Item 2.3.1 do Capítulo 2, o algoritmo apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) foi destinado ao cálculo de equilíbrios bifásicos líquido-vapor e, em alguns casos, líquido-líquido. Um exemplo de envelope de fases gerado por este algoritmo é exposto na Figura 4.11, na qual um sistema composto por 58% de octano e 42% de dodecano apresenta uma região de apenas uma fase líquida, uma de apenas uma fase vapor e uma de equilíbrio líquido-vapor. Como o ponto crítico é “saltado” pelo algoritmo, este é calculado por meio de interpolação entre o último ponto

calculado antes do salto e o primeiro ponto calculado após iniciar a nova curva de saturação.

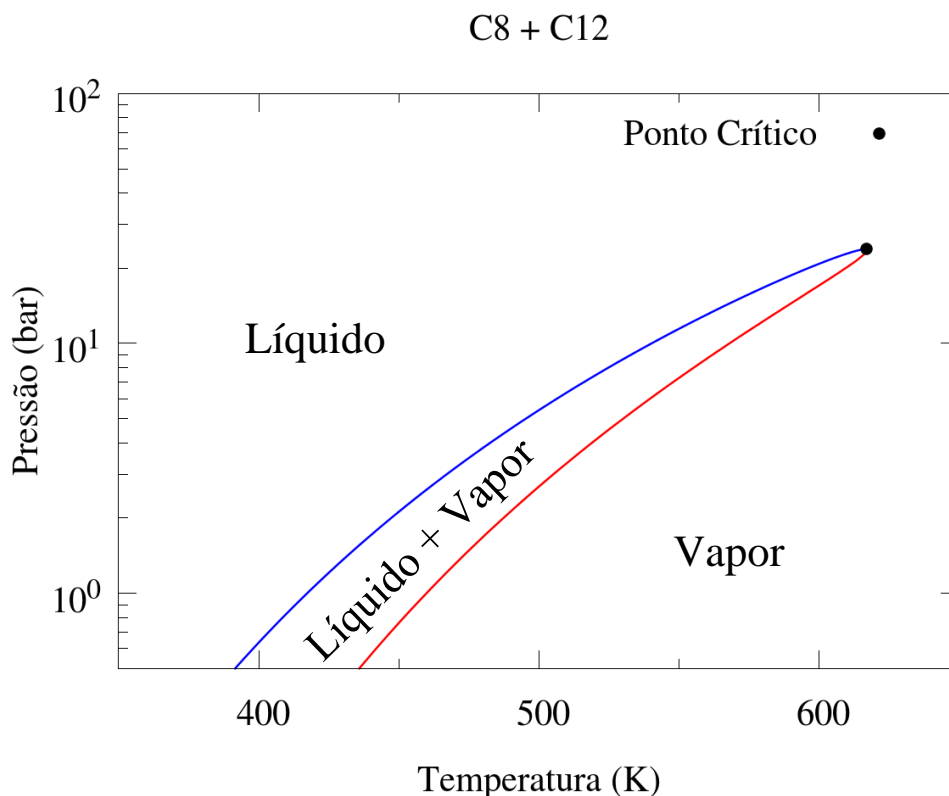


Figura 4.11 Envelope de fases do sistema composto por 58% de octano e 42% de dodecano.

Um clássico teste de *benchmark* realizado para analisar a formação de equilíbrios com mais de duas fases consiste no sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano. Neste sistema, a 203,08K e 52,13 bar, ocorre a formação de um pequeno envelope de equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor. Caso este teste seja realizado sem a implementação da análise de estabilidade, o equilíbrio trifásico não é detectado, como pode ser visualizado na Figura 4.12 e na Figura 4.13, que representa uma ampliação na região em que deveria aparecer o envelope trifásico. No momento em que o algoritmo caminha na região trifásica com ausência de análise de estabilidade, inicia-se uma sequência de falsas convergências até que a composição do vapor incipiente de antes da instabilidade alcance a composição do vapor incipiente subsequente à instabilidade. Com isso, o algoritmo retorna ao seu comportamento normal. Isso ocorre pois, um pouco antes de chegar no ponto de equilíbrio trifásico com duas fases incipientes, o vapor passa a se comportar como um líquido, apesar da equação de estado cúbica permanecer fornecendo

apenas uma raiz real positiva, comportamento o qual também é observado na região imediatamente posterior ao ponto trifásico.

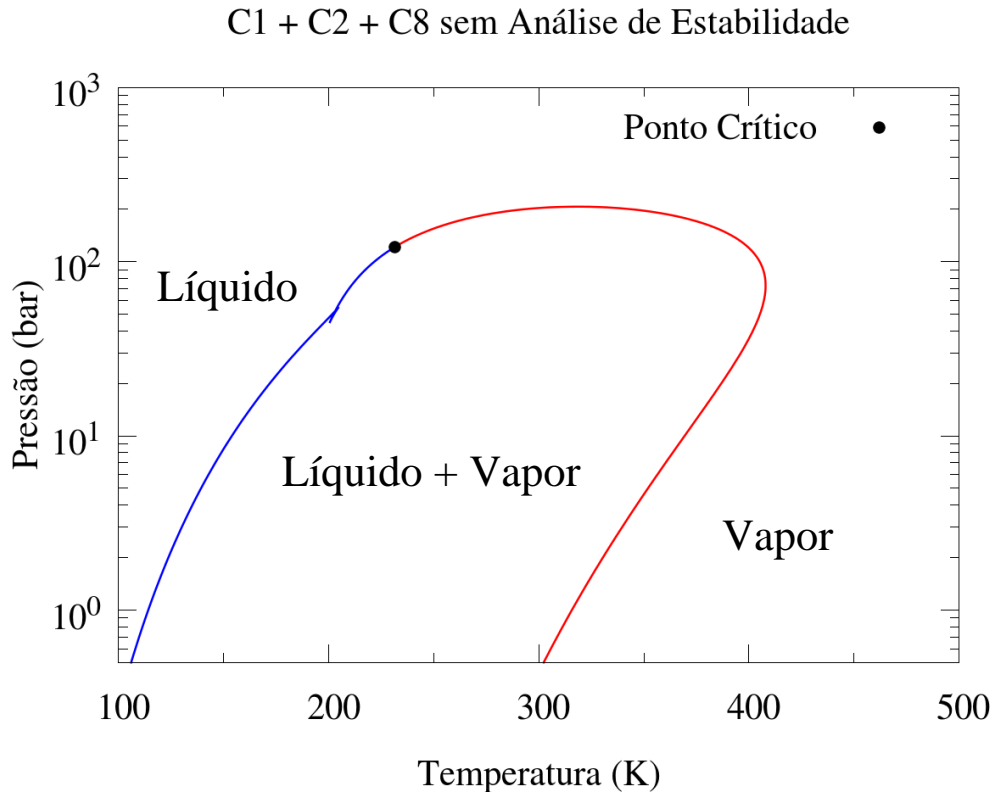


Figura 4.12 Envelope de fases do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano sem a implementação de análise de estabilidade.

Ao adentrar no envelope trifásico, a equação de estado começa a retornar duas raízes reais positivas, cuja energia de Gibbs da fase líquida é inferior à da fase vapor. Graças a este comportamento indefinido da fase vapor com característica de líquido que ocorre anteriormente e imediatamente após ao ponto trifásico é que o algoritmo sem análise de estabilidade consegue retornar à normalidade após alguns passos de falsas convergências.

Nas Figuras 4.14 e 4.15, correspondentes às versões das Figuras 4.12 e 4.13 com análise de estabilidade e parte da automatização do algoritmo já implementadas, é possível observar a aparição da região trifásica e a transição da fase vapor para a líquida pouco antes da região trifásica. Este cálculo não é apontado pela cor das linhas de saturação, uma vez que estas são determinadas ao início de seus cálculos e a transição da fase vapor para a líquida é detectada apenas por medição da energia de Gibbs utilizando-se as raízes retornadas pela equação de estado durante o cálculo da curva de saturação.

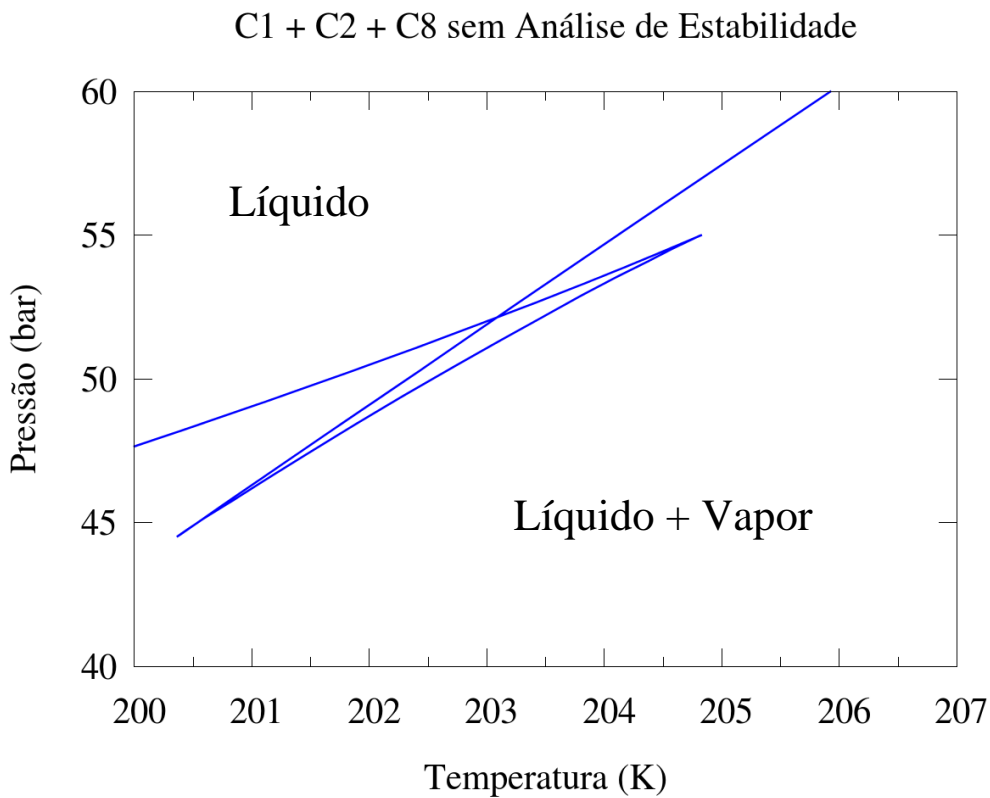


Figura 4.13 Zoom na região em que deveria haver presença de envelope trifásico no sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano sem a implementação de análise de estabilidade.

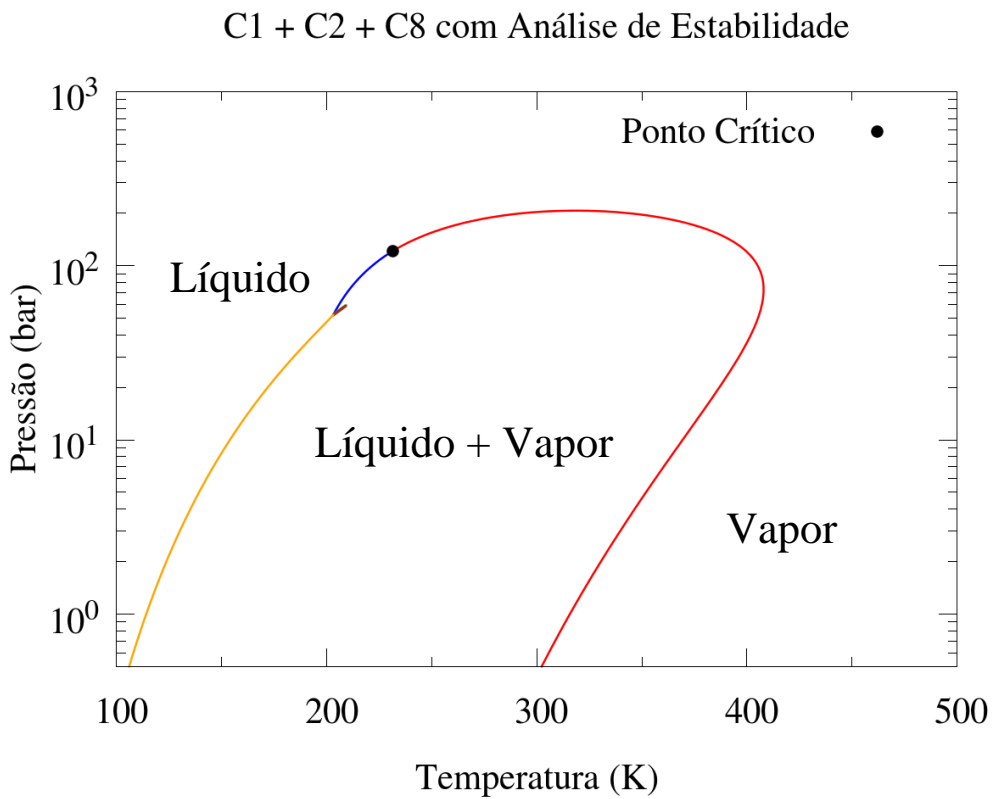


Figura 4.14 Envelope de fases do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano com a implementação de análise de estabilidade e parte da automatização do algoritmo.

Na Figura 4.15, deveria haver um ponto crítico na união das duas curvas de saturação que iniciam-se no ponto trifásico com duas fases incipientes e delimitam a região trifásica. Próximo a este ponto crítico, diferentemente dos demais calculados neste trabalho, a convergência torna-se muito lenta bem antes da razão entre os  $K$ 's das fases tornar-se unitária, apesar da distância entre as curvas na temperatura e na pressão já ser bem pequena. Quando tentado ampliar o passo dado de um ponto para o próximo, o algoritmo começou a apresentar uma série de falsas convergência até que fosse atingida a divergência. Sendo assim, foi necessário implementar um controle para detecção deste tipo de comportamento, decretando assim a finalização do cálculo da curva de saturação.

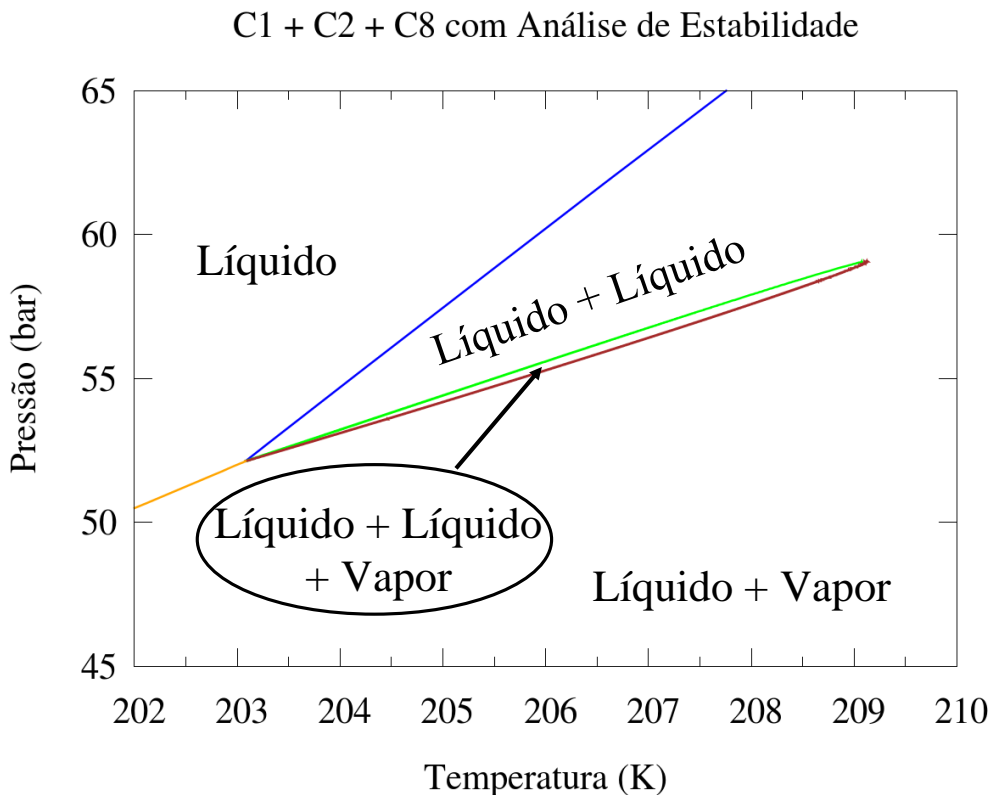


Figura 4.15 Zoom na região de equilíbrio trifásico do sistema composto por 80% de metano, 15% de etano e 5% de octano com a implementação de análise de estabilidade e parte da automatização do algoritmo.

Adicionalmente, tentou-se simular outras sistemas ricos em metano, nos quais a análise de estabilidade líquido-líquido apontou presença de regiões trifásicas. Foi encontrado um problema com a convergência da  $tpd$  para o equilíbrio líquido-líquido, no qual os passos dados pelos métodos durante a minimização tornam-se muito pequenos, o que faz com que a tolerância seja atingida antes que a minimização seja completada. Desta

forma, a *tpd* permanece apontando instabilidades em regiões trifásicas em situações nas quais, claramente, a minimização estava caminhando para uma solução trivial e foi parada precocemente. Sendo o equilíbrio líquido-líquido importante em diversas áreas da ciência, este é um tópico que deverá receber maior foco futuramente, uma vez que o presente trabalho visa o cálculo da predição de fases sólidas.

Após incluída a descrição da fase sólida no algoritmo, foi possível calcular envelopes de fases apresentando equilíbrios sólido-líquido e sólido-líquido-vapor, como apresentado na Figura 4.16, que representa um sistema composto por 30% de n-butano, 30% de n-pentano, 30% de decano e 10% de octacosano.

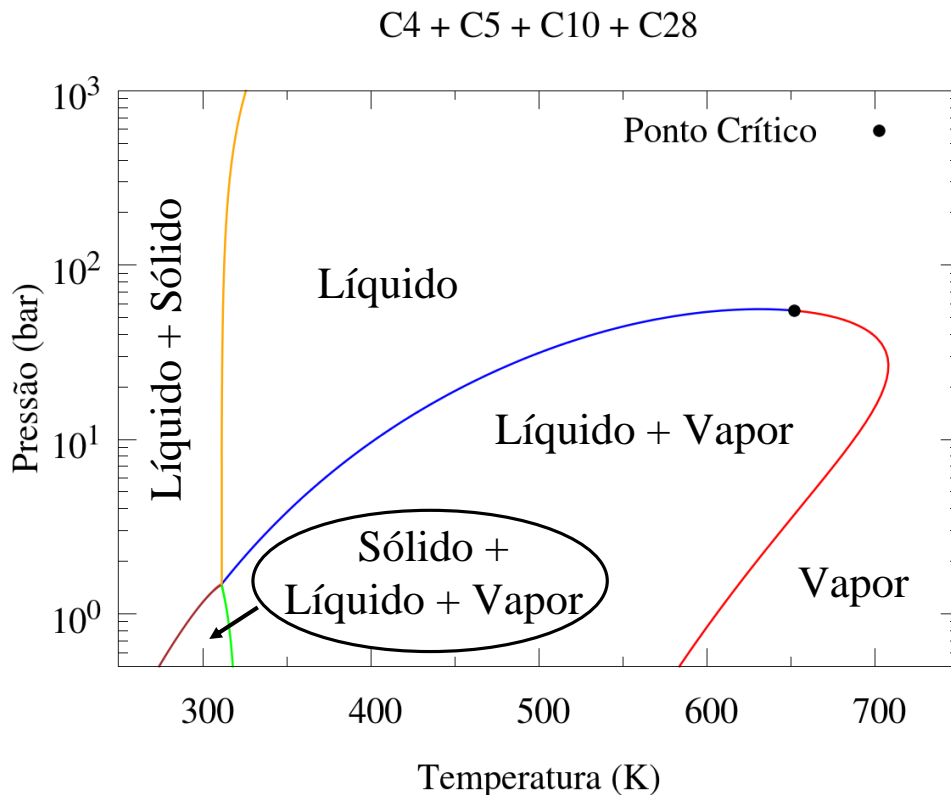


Figura 4.16 Envelope de fases do sistema composto por 30% de n-C<sub>4</sub>, 30% de n-C<sub>5</sub>, 30% de n-C<sub>10</sub> e 10% de n-C<sub>28</sub>.

Neste envelope de fases, porém, não há a presença de curvas de saturação descoladas do envelope principal. Isto ocorre quando a junção entre uma curva de saturação ao envelope ocorre a pressões muito baixas, inferiores ao limite estipulado para parada do cálculo da curva. Levando-se em conta esta possibilidade, e completando a automatização do algoritmo, como explicado no Item 3.4 do Capítulo 3, torna-se possível traçar envelopes de fases com curvas de saturação descoladas do envelope principal,



como apresentado na Figura 4.17. Em geral, nas simulações de envelopes de fases realizadas, o limite inferior da pressão foi ajustado para 0,4 bar. Foi constatado que os cálculos da curva de equilíbrio sólido-líquido-vapor com vapor incipiente e da curva com mesmo equilíbrio, porém com sólido incipiente, tornam-se muito lentos a baixas pressões. Isso provavelmente ocorre pois, a pressões muito baixas, a curva com vapor incipiente começa a se aproximar consideravelmente da curva com líquido incipiente, porção a qual não é apresentada em nenhuma das figuras deste trabalho. No caso apresentado na Figura 4.15, a convergência das curvas que delimitam a região trifásica também é bem lenta devido à proximidade entre elas. Diferentemente do que ocorre com o ponto crítico não encontrado da Figura 4.15, a continuação do cálculo de curvas muito próximas entre si, de forma a encontrar o ponto de conexão de curvas de equilíbrio sólido-líquido descoladas do envelope principal, seria possível, porém elevaria o custo computacional substancialmente.

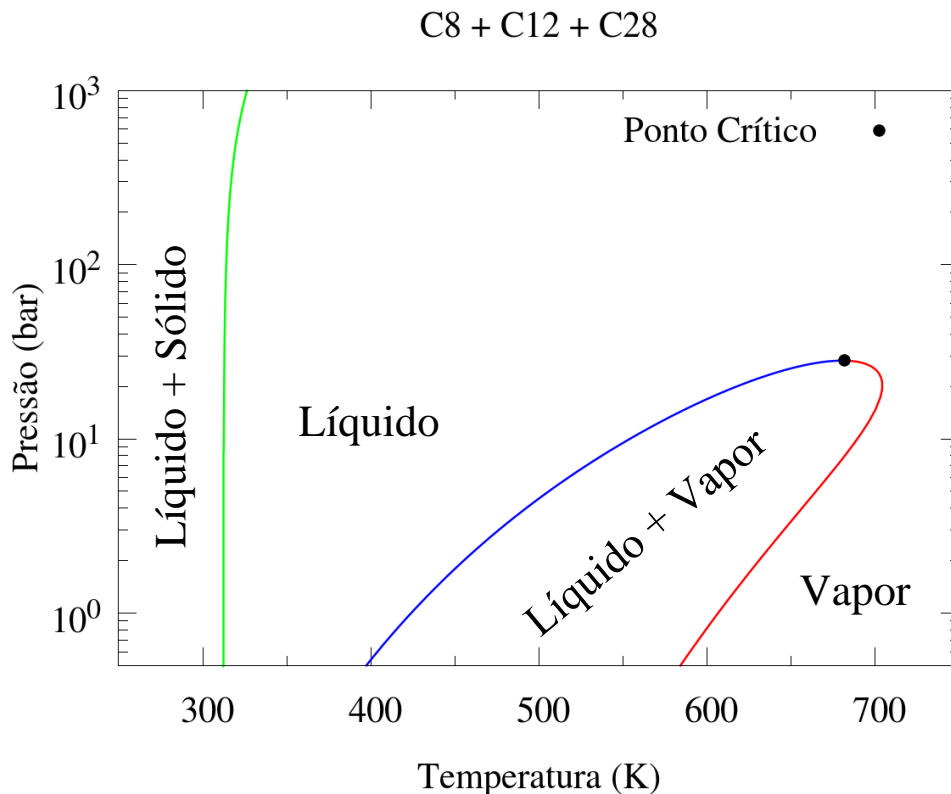


Figura 4.17 Envelope de fases do sistema composto por 50% de n-C<sub>8</sub>, 40% de n-C<sub>12</sub> e 10% de n-C<sub>28</sub>.

Na Figura 4.18, o algoritmo desenvolvido neste trabalho foi aplicado a uma amostra real de óleo. Foi utilizado o óleo 3, apresentado por PAN *et al.* (1997), o método de

*splitting* de AHMED *et al.* (1985), o método de *lumping* de WHITSON (1983), a regra de mistura de LEE *et al.* (1979) e a estrutura cujo cálculo das propriedades é realizado a partir dos pseudocomponentes. O *splitting* foi realizado até a fração C<sub>40</sub> e foram gerados no *lumping* seis pseudocomponentes. Esta configuração foi ajustada de acordo com os resultados obtidos no Item 4.4 do Capítulo 4.

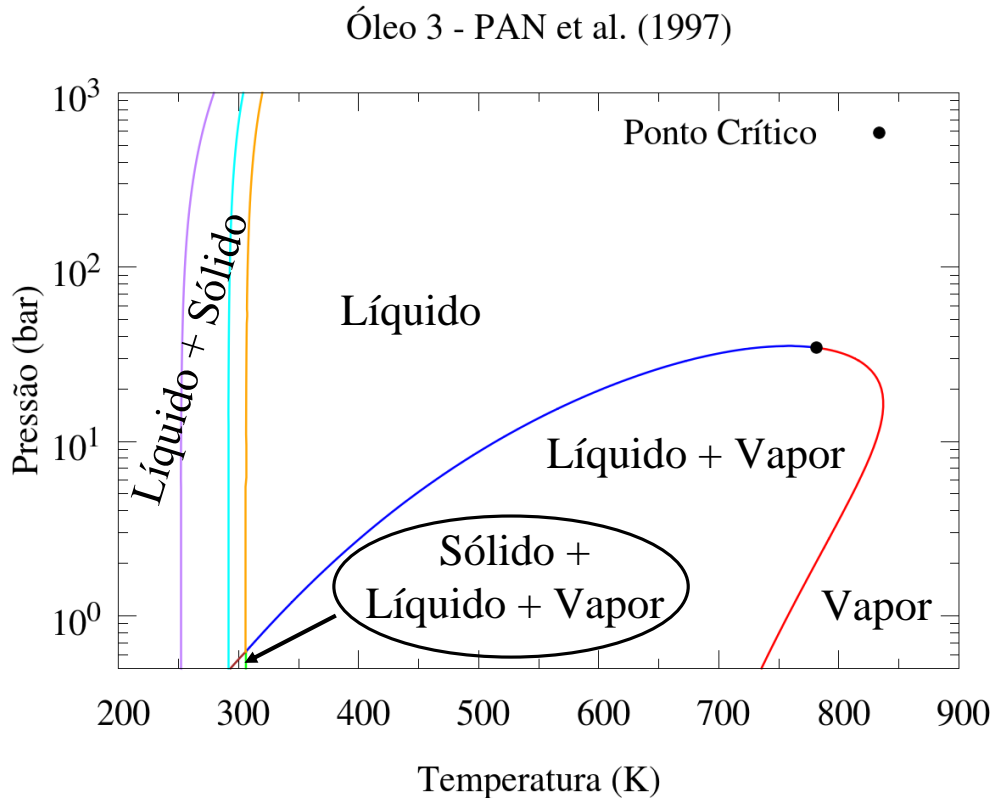


Figura 4.18 Envelope de fases do óleo 3 morto apresentado por PAN *et al.* (1997).

É possível notar na Figura 4.18 que a região de equilíbrio sólido-líquido-vapor é bem pequena. Isso ocorre pois a amostra utilizada foi de um óleo morto, ou seja, os componentes leves já se volatilizaram, deixando a amostra. Nota-se também que existem três curvas de equilíbrio sólido-líquido. Cada vez que cruza-se uma destas curvas, no sentido da maior temperatura para a menor, uma nova fase sólida composta apenas por uma fração é formada. Sendo assim, após a terceira curva de equilíbrio sólido-líquido, da direita para a esquerda, existem três fases sólidas imiscíveis, cada uma formada por sólido puro, e uma fase líquida.

## 4.6 - Efeito da Adição de CO<sub>2</sub> e da Variação da Pressão

Em uma região de equilíbrio sólido-líquido, para uma temperatura constante, quanto maior a pressão, maior será a quantidade de cera precipitada. É constatado na literatura que a adição de compostos leves, como CO<sub>2</sub>, metano e etano são capazes de fazer a temperatura de aparição de cera, *WAT*, reduzir para uma mesma pressão (PAN *et al.*, 1997). Com isso, foi simulado um sistema hipotético, formado por 30% de butano, 30% de pentano, 20% de decano, 10% de octacosano e 10% de dotriacontano, e adicionou-se 5% de CO<sub>2</sub> ao sistema e 10%, sendo traçados um total de três envelopes de fases sobrepostos, conforme apresentado na Figura 4.19.

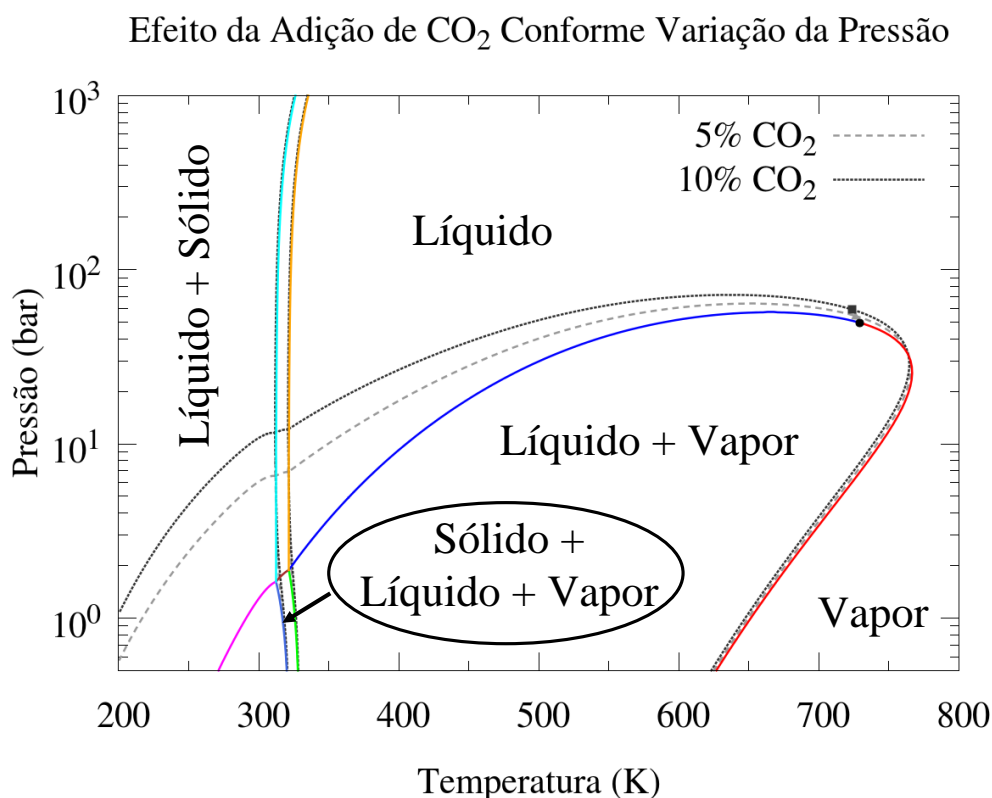


Figura 4.19 Comparação entre envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C<sub>4</sub>, 30% de n-C<sub>5</sub>, 20% de n-C<sub>10</sub>, 10% de n-C<sub>28</sub> e 10% de n-C<sub>32</sub>, e so mesmo sistema com adição de 5% e 10% de CO<sub>2</sub>.

É possível notar, na Figura 4.19, que a curva com vapor incipiente tende a abranger uma região maior conforme maior a adição de CO<sub>2</sub> e o ponto crítico é levemente deslocado para temperaturas menores e pressões superiores. A curva de orvalho não apresentou modificações expressivas. As curvas de equilíbrio sólido-líquido aparentam estar iguais para os três sistemas, porém, uma ampliação em torno de 320K, como exposto na Figura 4.20, mostra que as curvas apresentam comportamentos diferentes.

### Efeito da Adição de CO<sub>2</sub> Conforme Variação da Pressão

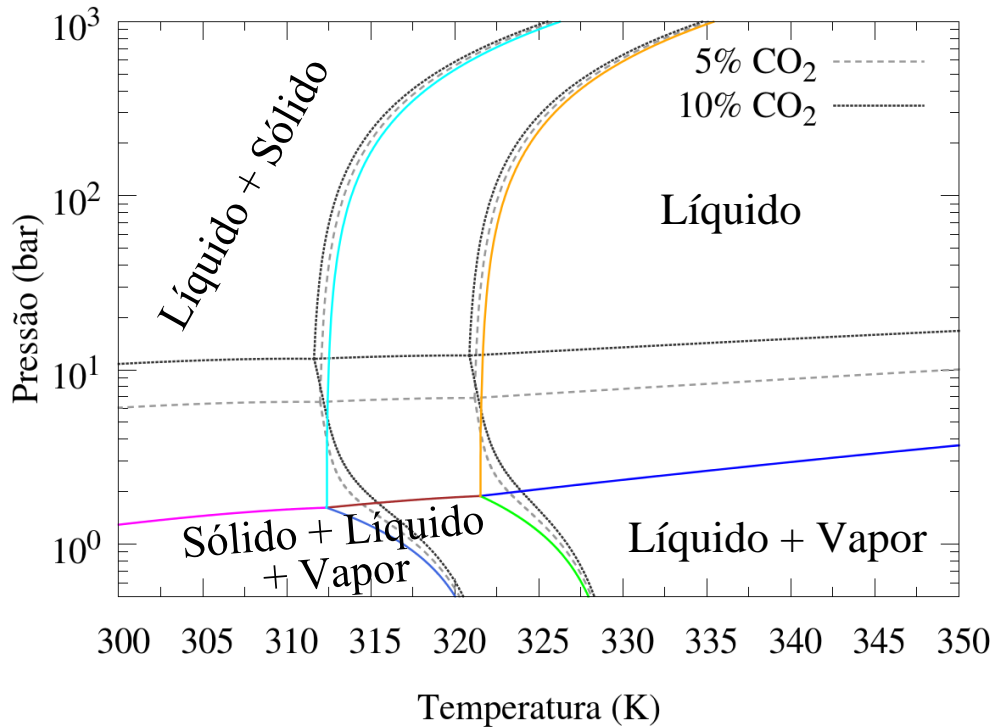


Figura 4.20 Zoom na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C<sub>4</sub>, 30% de n-C<sub>5</sub>, 20% de n-C<sub>10</sub>, 10% de n-C<sub>28</sub> e 10% de n-C<sub>32</sub>, e so mesmo sistema com adição de 5% e 10% de CO<sub>2</sub>.

Iniciando-se pela menor pressão apresentada na Figura 4.20, as curvas de equilíbrio sólido-líquido com adição de CO<sub>2</sub> tendem a apresentar *WAT* cerca de 1K superior à do sistema com ausência do gás, efeito não desejado, visto que a precipitação de cera ocorrerá a temperaturas maiores. Com o aumento da pressão, nota-se que essa diferença na *WAT* tende a aumentar, chegando a um máximo de aproximadamente 5K quando cruzada a curva de vapor incipiente do sistema com ausência de CO<sub>2</sub>. Após esse ponto, a diferença na *WAT* tende a diminuir, até que o efeito é revertido, entre 6 e 7 bar, e a *WAT* passa a ser inferior para os sistemas com adição de CO<sub>2</sub>, sendo mais intensificado quanto maior a quantidade de CO<sub>2</sub>. O efeito é amplificado, atingindo um máximo de cerca de 2K nas curvas de vapor incipiente dos sistemas com CO<sub>2</sub>. Passadas estas cruvas, a diferença na *WAT* entre os sistemas com e sem CO<sub>2</sub> tendem a decrescer, até que, a pressões muito elevadas, como 1000 bar, tornem-se aproximadamente iguais. Este efeito ocorre pois quando há adição de compostos leves, a baixas pressões estes tendem a migrar para a fase vapor, levando consigo outros compostos e reduzindo assim a afinidade dos compostos mais pesados pela fase líquida, o que causa o aumento na *WAT* a baixas pressões.

Conforme a pressão é elevada, os leves tendem a solubilizar-se na fase líquida, o que faz com que a afinidade dos compostos pesados por esta aumente, fazendo com que a *WAT* reduza. Este efeito é observado até que todo o vapor migre para a fase líquida. Após este ponto, qualquer aumento na pressão irá apenas fazer com que os compostos pesados tendam a migrar para a fase sólida, conforme visualizado na Figura 4.20.

Na Figura 4.21, é apresentado o efeito da adição de compostos leves aplicada a um caso real. São exibidos os comportamentos do óleo 3, apresentado por PAN *et al.* (1997), morto, no qual todos os leves já se volatilizaram e deixaram a amostra, e vivo, com a presença dos leves. Deve-se ressaltar que, enquanto o óleo morto possui menos que 0,4% de metano e etano somados, o óleo vivo em questão apresenta aproximadamente 26% de metano, 4% de etano, 0,03% de CO<sub>2</sub> e 0,25% de N<sub>2</sub>. É possível notar na Figura 4.21 que, quando comparado o óleo vivo ao morto, a curva de orvalho do sofre um desvio na direção de menores temperaturas e é aumentada no sentido de maiores pressões, sendo o ponto crítico deslocado em cerca de menos 50K e mais 40 bar.

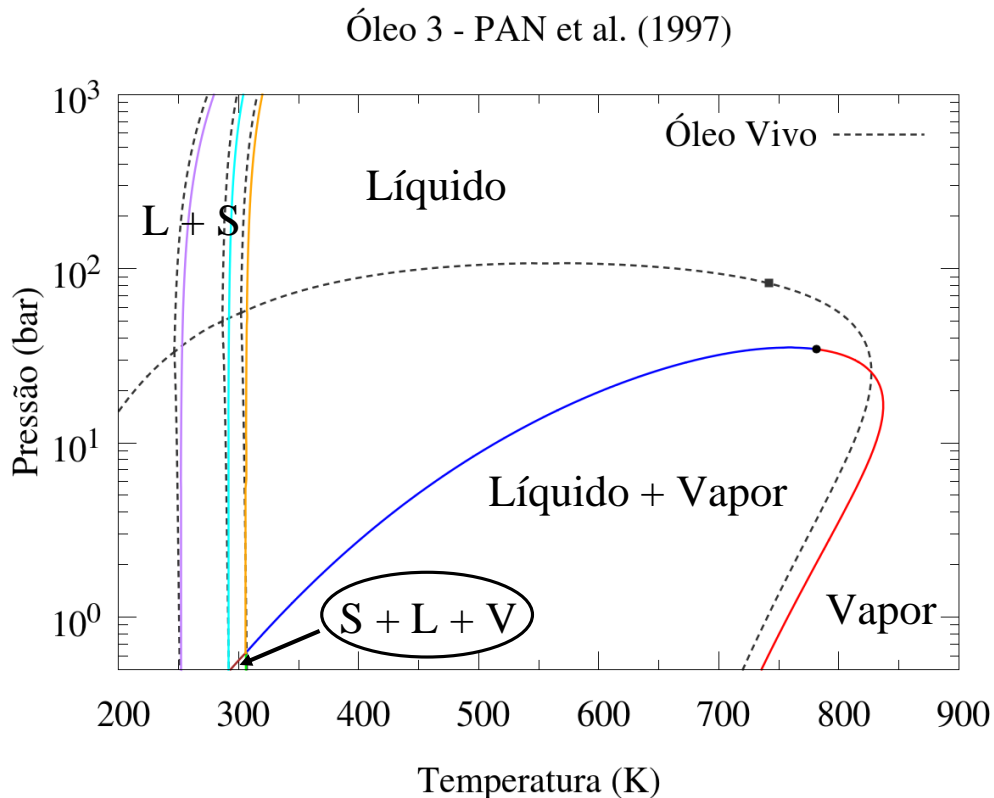


Figura 4.21 Comparação entre envelopes de fases do óleo 3 morto, representado pelas linhas coloridas, e vivo, representado pelas linhas tracejadas cinzas, apresentado por PAN *et al.* (1997).

Com isso, a região retrógrada torna-se consideravelmente maior. A região com presença de sólido e vapor, que no óleo morto corresponde à pequena região apontada na Figura 4.21, sofre um enorme crescimento, estendendo-se até temperaturas inferiores a 200K e pressão de cerca de 55 bar. Diferentemente da Figura 4.19, na qual o efeito do CO<sub>2</sub> nas curvas de equilíbrio sólido-líquido é praticamente invisível sem o *zoom*, na Figura 4.21 é possível notar que existe uma diferença visível entre os comportamentos dos óleos morto e vivo, o que pode ser atribuído ao fato de no primeiro caso ter sido adicionada uma quantidade máxima de CO<sub>2</sub> de 10%, enquanto o óleo 3 vivo apresenta cerca de 30% a mais de compostos leves que o óleo 3 morto.

Efetuada-se uma ampliação na região de equilíbrio sólido-líquido da Figura 4.21, como apresentado na Figura 4.22, é possível notar que o efeito indesejado de aumento da *WAT* ocorre, para as duas frações sólidas mais pesadas, representadas pelas duas curvas de equilíbrio sólido-líquido da direita, apenas até aproximadamente a pressão de 1 bar.

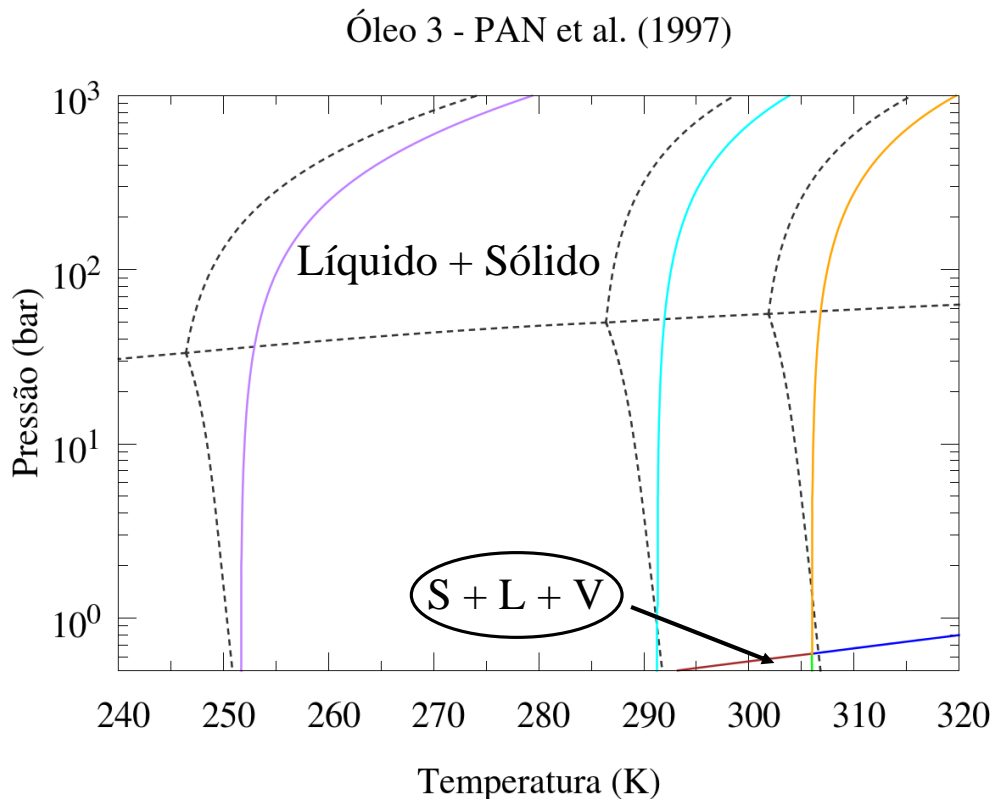


Figura 4.22 *Zoom* na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do óleos 3 morto, representado pelas linhas coloridas sólidas, e vivo, representados pelas linhas tracejadas cinzas, apresentado por PAN *et al.* (1997).

Após este ponto, ocorre o efeito de redução da *WAT* até aproximadamente 30 bar, pressão na qual a curva de vapor incipiente é atravessada pelas curvas de formação de sólido.

Neste ponto, as  $WAT$ 's do óleo vivo tornam-se cerca de 6K inferiores às apresentadas pelo óleo morto. Sendo assim, pode-se concluir que o aumento demasiado de compostos leves não faz com que a  $WAT$  sofra redução abrupta, sendo esta sempre em torno de 5K. Por outro lado, pode-se afirmar que quanto maior o aumento na quantidade de compostos leves, menor será a pressão em que o efeito de redução da  $WAT$  será iniciado, reduzindo assim o tamanho da região de efeito indesejado de aumento da  $WAT$ .

#### 4.7 - Efeito do Fator de Poynting no Equilíbrio Sólido-Líquido

Muitos autores desconsideram a influência do fator de Poynting durante os cálculos de precipitação de parafinas (WON, 1986; PEDERSEN *et al.*, 1991; LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Por outro lado, alguns autores discutem a influência do fator de Poynting na precipitação de parafinas a altas pressões, alegando sua importância no cálculo (PAN *et al.*, 1997; NICHITA *et al.*, 2001). Estes fatos motivam a análise da verdadeira importância do fator de Poynting no cálculo de precipitação de parafinas. Com isso, utilizando-se o sistema hipotético composto por 30% de butano, 30% de pentano, 20% de decano, 10% de octacosano e 10% de dotriacontano, traçou-se seu envelope de fases considerando-se a influência do fator de Poynting no cálculo da fugacidade de sólido puro e excluindo o fator de Poynting da expressão. O resultado pode ser observado na Figura 4.23, na qual é apresentada uma ampliação da região de equilíbrio sólido-líquido do envelope de fases.

É possível observar na Figura 4.23 que a pressões inferiores a aproximadamente 10 bar, região na qual ainda há presença de vapor, o fator de Poynting influencia muito pouco na curva de saturação calculada. Por outro lado, quando todo o vapor migra para a fase líquida, a pressão passa a ter papel muito mais importante no cálculo da curva de equilíbrio sólido-líquido, fenômeno que é incluído nos cálculos por meio do fator de Poynting.

De forma a ilustrar numericamente a importância do fator de Poynting na precipitação de parafinas a elevadas pressões, na Tabela 4.28 é apresentado o percentual de influência que os termos dentro da exponencial da Equação 3.20 tem na modificação da fugacidade de líquido puro para calcular a fugacidade de sólido puro em diferentes pontos das curva de equilíbrio sólido-líquido e sólido-líquido-vapor presente na porção de maior temperatura da Figura 4.23. Para isso, a exponencial foi separada em quatro termos, sendo que as duas integrais de  $\Delta C_p$  foram aglutinadas no mesmo termo.

### Efeito do Fator de Poynting

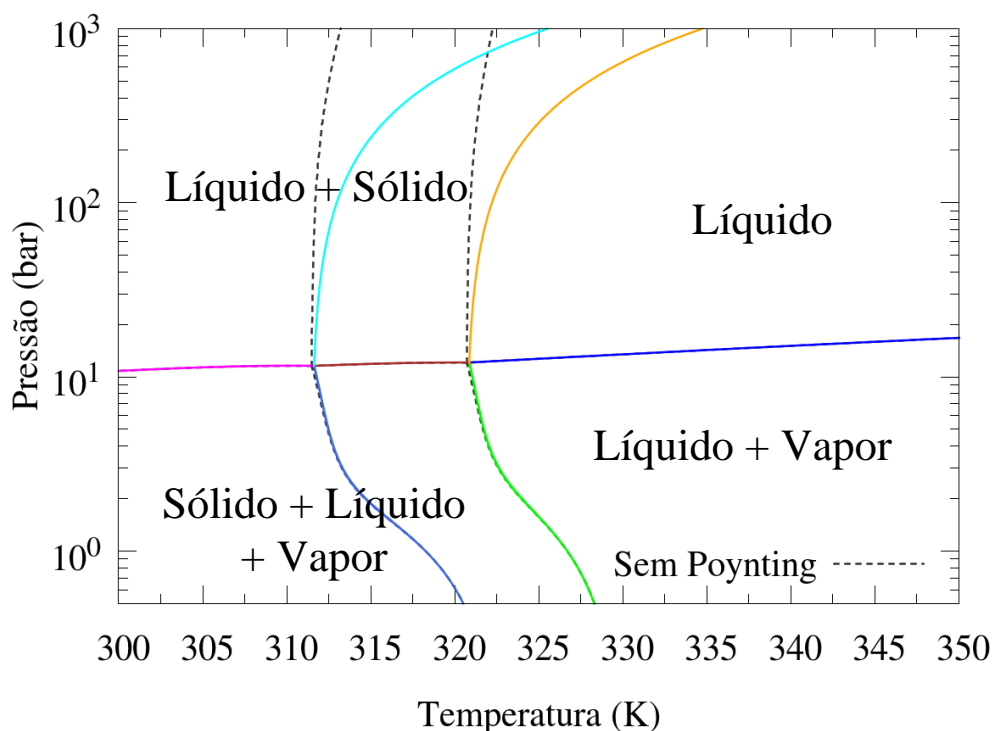


Figura 4.23 Zoom na região de equilíbrio sólido-líquido dos envelopes de fases do sistema composto por 30% de n-C<sub>4</sub>, 30% de n-C<sub>5</sub>, 20% de n-C<sub>10</sub>, 10% de n-C<sub>28</sub> e 10% de n-C<sub>32</sub> com e sem a incorporação do fator de Poynting na expressão para o cálculo da fugacidade de sólido puro.

Tabela 4.28 Influência de cada um dos termos presentes na exponencial da Equação 3.20 no cálculo do equilíbrio sólido-líquido da curva presente na região de maior temperatura da Figura 4.23.

Temperatura	Pressão	Termo de $\Delta H_f$	Termo de $\Delta H_{tr}$	Integrais de $\Delta C_p$	Fator de Poynting
327,95	0,50	61,65%	35,51%	2,76%	0,07%
325,82	1,00	59,85%	36,80%	3,34%	0,00%
321,56	5,05	56,48%	38,37%	4,68%	0,47%
321,64	10,01	56,20%	38,12%	4,63%	1,05%
322,26	50,55	54,12%	36,24%	4,22%	5,41%
323,00	99,77	51,92%	34,22%	3,79%	10,07%
324,51	201,46	48,21%	30,68%	3,06%	18,05%
325,98	302,95	45,29%	27,72%	2,49%	24,50%
327,39	402,18	42,90%	25,17%	2,04%	29,89%
328,78	501,66	40,79%	22,81%	1,66%	34,74%
330,15	601,39	38,82%	20,52%	1,35%	39,31%
331,49	700,82	36,90%	18,22%	1,08%	43,80%
332,85	802,92	34,86%	15,77%	0,84%	48,53%
334,15	901,82	32,71%	13,19%	0,64%	53,46%
335,41	998,66	30,31%	10,38%	0,48%	58,83%



Calculou-se a exponencial de cada um dos termos separadamente, subtraindo-as então do valor um, valor o qual não implica em nenhuma variação na fugacidade de sólido puro. Feito isso, foram calculados os módulos dos resultados. Os resultados foram somados e então cada um deles foi dividido por esta soma, resultando assim no percentual de influência de cada um dos termos. Em outras palavras, quanto mais as exponências dos termos diferirem de um, maior será a modificação implicada à fugacidade de líquido puro e, conseqüentemente, mais diferente desta será a fugacidade de sólido puro.

Na Tabela 4.28, nota-se que, quanto maior a pressão, maior a influência do fator de Poynting, sendo nula na pressão de referência de 1 bar. O fator de Poynting começa a ter influência relevante, no sistema estudado, na região em torno de 100 bar, chegando a ser responsável por aproximadamente 60% do valor da fugacidade de sólido puro na pressão de 998,66 bar. Deve-se notar também que os termos referentes às integrais de  $\Delta C_p$  apresentam pouca influência no equilíbrio sólido-líquido, enquanto o termo referente à entalpia de fusão possui grande influência no equilíbrio em toda a faixa de pressão. Sendo assim, erros nos cálculos da temperatura e da entalpia de fusão podem desencadear erros consideráveis nas curvas de equilíbrio sólido-líquido.

## Capítulo 5 - Conclusão

Tendo em vista o persistente problema encontrado pela indústria petroleira causado pela precipitação de parafinas em tubulações e equipamentos, foi desenvolvido um programa capaz de traçar envelopes de fases completos e realizar cálculos de *flash*, visando simular o comportamento termodinâmico de diferentes óleos e, assim, tentar amenizar os problemas causados pela deposição de parafinas.

O programa teve como base o algoritmo apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), o qual foi generalizado, de forma a tornar-se capaz de calcular equilíbrios formados por mais de duas fases, por meio da implementação da análise de estabilidade da distância ao plano tangente de Gibbs, sugerida também por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), e da análise dos graus de liberdade e das variáveis independentes e funções resíduo a serem resolvidas no sistema. Para que seja possível a simulação de formação de parafinas sólidas, o modelo multisólido (LIRA-GALEANA *et al.*, 1996) foi utilizado e acoplado ao programa. Adicionalmente, de forma a tornar o programa mais simples ao usuário, foi desenvolvida toda uma lógica de automatização do mesmo, o que possibilita que todo o envelope de fases da amostra de óleo seja traçado sem que o usuário necessite intervir no programa.

Para que os resultados obtidos pelo programa sejam condizentes com a realidade, foi dada bastante atenção à etapa de caracterização do óleo, na qual são realizados o *splitting*, o *lumping*, a regra de mistura, a análise PNA e o cálculo de propriedades. Foram realizados testes envolvendo amostras de óleos apresentadas na literatura (PAN *et al.*, 1997; PEDERSEN *et al.*, 1991), mostrando-se que os métodos de *splitting* de WHITSON (1983) e AHMED *et al.* (1985) tendem a gerar melhores previsões e que a utilização dos métodos de *lumping* de WHITSON (1983) e de DANESH *et al.* (1992), independentemente da regra de mistura, em conjunto com a estrutura de caracterização na qual as propriedades são calculadas a partir dos pseudocomponentes e na qual estas são calculadas a partir das frações geradas no *splitting*, respectivamente, tendem a gerar melhores resultados. Adicionalmente, levando-se em consideração a preditividade e o custo computacional necessário à simulação, constatou-se que a utilização de seis pseudocomponentes pode ser, a fim de resultados preliminares, a melhor opção.

Demonstrou-se a capacidade do programa em gerar de forma automatizada diversos envelopes de fases para sistemas hipotéticos e uma amostra de óleo real, sendo possível visualizar regiões de equilíbrio líquido-vapor, sólido-líquido-vapor e sólido-líquido, com

formação de divesos sólidos. Além disso, mostrou-se que o algoritmo está preparado para realizar cálculos a baixas e elevadas pressões e com pequenas e elevadas concentrações de compostos leves sem que ocorra problemas de convergência.

Analisou-se também a influência da adição de compostos leves, como CO<sub>2</sub>, no comportamento termodinâmico de óleos. Os resultados mostram que a *WAT* pode ser reduzida em aproximadamente 5K e que quanto maior a adição de leves, menor o efeito indesejado gerado na *WAT*. Além disso, pôde-se observar que, em alguns casos, a presença de leves é capaz de aumentar consideravelmente a região de condensação retrógrada.

Por fim, foi realizada uma análise da importância do fator de Poynting na predição de precipitação de parafinas a altas pressões, mostrando-se que este apresenta maior importância a pressões acima de 100 bar. Adicionalmente, foi demonstrado que, a pressão de 0,5 bar, o fator de Poynting é responsável por menos de 0,1% do valor da fugacidade de sólido puro. Por outro lado, a pressão de aproximadamente 1000 bar, sua influência aproxima-se de 60% do valor da fugacidade de sólido puro.

## 5.1 - Sugestões para Trabalhos Futuros

De forma a obter melhores resultados por meio do algoritmo desenvolvido, reduzir o tempo computacional, expandir sua utilização para além da precipitação de parafinas e ampliar o conhecimento, o qual poderá ser utilizado para o desenvolvimento de trabalhos em outras áreas, os seguintes itens são sugeridos:

- Implementação de uma única rotina de cálculo da *tpd*, responsável por realizar a análise de estabilidade para os equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido, visando maior simplicidade do algoritmo e menor custo computacional;
- Implementação da aceleração de passo do método de substituições sucessivas sugerida por MICHELSEN e MOLLERUP (2007) visando melhorar a convergência do método e, conseqüentemente, o resultado obtido no cálculo da *tpd*. Esta modificação pode ser especialmente útil no estudo do equilíbrio líquido-líquido, no qual foram encontrados problemas de convergência na minimização da *tpd*;
- Implantação do modelo de múltiplas soluções para predição de fases sólidas de parafinas (COUTINHO, 1998) e comparação com o modelo multisólido

(LIRA-GALEANA *et al.*, 1996), atualmente empregado. Para isso, deverão ser programados o modelo UNIQUAC modificado para cálculo dos coeficientes de atividade das fases sólidas e os modelos de Flory-Huggins e UNIFAC para descrever a fase líquida. Além disso, tanto a rotina para realização da análise de estabilidade de equilíbrio sólido-líquido quanto o algoritmo generalizado deverão ser atualizados de forma que as fases sólidas sejam descritas por meio de soluções;

- Buscar por dados de equilíbrio líquido-vapor de alcanos de cadeia longa de forma a possibilitar o desenvolvimento de correlações para o cálculo dos parâmetros de interação binária e validar os resultados obtidos no programa para este tipo de equilíbrio;
- Buscar por dados experimentais de volume de sólido e volume de líquido, objetivando melhorar a descrição de sistemas a médias e elevadas pressões a partir de melhor ajuste do fator de Poynting e das equações de estado por meio da utilização de uma técnica de *volume shift*;

# Referência Bibliográficas

Ahmed, T., (2007); **Characterizing Hydrocarbon Plus Fraction**. Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, pp. 59–134.

Ahmed, T., Cady, G., Story, A., (1985); **A generalized correlation for characterizing the hydrocarbon heavy fractions**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Las Vegas: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–6.

Al-Meshari, A.A., (2004); **New strategic method to tune equation-of-state to match experimental data for compositional simulation**. Texas A&M University.

Behrens, R., Sandler, S., (1988); **The use of semicontinuous description to model the C7+ fraction in equation of state calculations**, SPE reservoir engineering, 3(3), pp. 1041–1047.

Coutinho, A.P., Daridon, J., (2001); **Low-Pressure Modeling of Wax Formation in Crude Oils**, Energy & Fuels, 15(13), pp. 1454–1460.

Coutinho, J., (1998); **Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures**, Industrial & engineering chemistry research, 37(3), pp. 4870–4875.

Coutinho, J. a. P., Stenby, E.H., (1996); **Predictive Local Composition Models for Solid / Liquid Equilibrium in n -Alkane Systems: Wilson Equation for Multicomponent Systems**, Ind. Eng. Chem. Res., 35(3), pp. 918–925.

Coutinho, J., Mirante, F., Pauly, J., (2006); **A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids**, Fluid phase equilibria, 247(1-2), pp. 8–17.

Danesh, A., Xu, D., Todd, A.C., (1992); **A grouping method to optimize oil description for compositional simulation of gas-injection processes**, SPE reservoir engineering, 7(3), pp. 343–348.

Daridon, J.L., Dauphin, C., (1999); **Measurement of pressure effect on wax content in partially frozen paraffinic systems**, Meas. Sci. Technol., 10(12), pp. 1309–1314.

Domańska, U., Morawski, P., (2005); **Influence of size and shape effects on the high-pressure solubility of n-alkanes: Experimental data, correlation and prediction**, The Journal of Chemical Thermodynamics, 37(12), pp. 1276–1287.

Dorset, D., (1990); **Chain length and the cosolubility of n-paraffins in the solid state**, Macromolecules, 23(2), pp. 623–633.

Duan, J., Wang, W., Liu, H., Gong, J., (2013); **Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function**, Fluid Phase Equilibria, 345, pp. 1–10.

Duarte, M.C., (2015); **Termodinámica de Fluidos para la Industria Petrolera**, Córdoba, Argentina, 4-8 Maio.

Erickson, D.D., Niesen, V.G., Brown, T.S., (1993); **Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: Society of Petroleum Engineers, pp. 933–948.

Ghanaei, E., Esmailzadeh, F., Kaljahi, J.F., (2007); **A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition**, Fluid Phase Equilibria, 254(1-2), pp. 126–137.

Hansen, A.B., Larsen, E., Pedersen, W.B., Nielsen, A.B., (1991); **Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry**, Energy & Fuels, 5(6), pp. 914–923.

Hansen, J.H., Fredenslund, A., Pedersen, K.S., Ronningsen, H.P., (1988); **A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils**, AIChE Journal, 34(12), pp. 1937–1942.

Himran, S., Suwono, A., Mansoori, G.A., (1994); **Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium**, Energy Sources, 16(1), pp. 117–128.

Hoda, M.F., (2002); **The Engineering of Petroleum Streams**. Norwegian University of Science and Technology.

Hong, K.C., (1982); **Lumped-component characterization of crude oils for compositional simulation**. SPE Enhanced Oil Recovery Symposium. Tulsa: Society of Petroleum Engineers, pp. 241–245.

Hong, S.-P., Green, K. a., Luks, K.D., (1993); **Phase equilibria of the mixtures methane + n-hexane + n-hexatriacontane, methane + toluene + naphthalene, and methane + n-hexane + naphthalene**, Fluid Phase Equilibria, 87(2), pp. 255–272.

Hosein, R., McCain Jr, W.D., Jagai, T., (2012); **A four coefficient model for extending the heptanes-plus fraction for gas condensate systems**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 100, pp. 59–70.

Ji, H.-Y., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., (2004); **Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach**, Fluid Phase Equilibria, 216(2), pp. 201–217.

Katz, D.L., (1983); **Overview of Phase Behavior in Oil and Gas Production**, Journal of Petroleum Technology, 35(6), pp. 1205–1214.

Katz, D.L., Firoozabadi, A., (1978); **Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients**, Journal of Petroleum Technology, 30(11), pp. 1649–1655.

Kontogerogis, G.M., Folas, G.K., (2010); **Thermodynamic models for industrial applications – from classical and advanced mixing rules to association theories**; Chippenham, Wiley.

Lee, H.G., Schenewerk, P.A., Wolcott, J., Groves Jr., F.R., (1997); **Effect of Pressure on Solid-Liquid Equilibrium for the System Carbon Dioxide/n-Decane/n-Octacosane**, Fluid Phase Equilibria, 128(1-2), pp. 229–240.

Lee, S.T., Jacoby, R.H., Chen, W.H., Culham, W.E., (1981); **Experimental and Theoretical Studies on the Fluid Properties Required for Simulation of Thermal Processes**, SPE Journal, 21(5), pp. 535–550.

Li, Y.-K., Nghiem, L.X., Siu, A., (1985); **PHASE BEHAVIOUR COMPUTATIONS FOR RESERVOIR FLUIDS : EFFECT OF PSEUDO-COMPONENTS ON PHASE DIAGRAMS AND SIMULATION RESULTS** Phase behaviour computations for reservoir fluids : effect of pseudo-components on phase diagrams and simulation results, Journal of Canadian Petroleum Technology, 24(6), pp. 29–36.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M., (1996); **Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures**, AIChE Journal, 42(1), pp. 239–248.

Lohrenz, J., Bray, B., Clark, C., (1964); **Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions**, Journal of Petroleum Technology, 16(10), pp. 1171–1176.

Machado, J.J.B., de Loos, T.W., Ihmels, E.C., Fischer, K., et al., (2008); **High pressure solid–solid and solid–liquid transition data for long chain alkanes**, The Journal of Chemical Thermodynamics, 40(12), pp. 1632–1637.

Marano, J.J., Holder, G.D., (1997); **General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n-Paraffins, n-Olefins and Other Homologous Series. 2. Asymptotic Behavior Correlations for PVT Properties**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 36(5), pp. 1895–1907.

Mehra, R.K., Heidemann, R.A., Aziz, K., Donnelly, J.K., (1982); **A Statistical Approach for Combining Reservoir Fluids Into Pseudo Components for Compositional Model Studies**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–5.

Metivaud, V., Rajabalee, F., Oonk, H.A.J., Mondieig, D., et al., (1999); **Complete determination of the solid (RI)–liquid equilibria of four consecutive n-alkane ternary systems in the range C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>-C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> using only binary data**, Can. J. Chem., 77(3), pp. 332–339.

Michelsen, M., Mollerup, J., (2007); **Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects**; Copenhagen, Tie-Line.

Michelsen, M.L., (1986); **Some aspects of multiphase calculations**, Fluid Phase Equilibria, 30, pp. 15–29.

Michelsen, M.L., (1982a); **The isothermal flash problem. part I. stability**, Fluid Phase Equilibria, 9, pp. 1–19.

Michelsen, M.L., (1982b); **The isothermal flash problem. part ii. phase-split calculation**, Fluid Phase Equilibria, 9, pp. 21–40.

Milhet, M., Pauly, J., Coutinho, J. a. P., Dirand, M., et al., (2005); **Liquid–solid equilibria under high pressure of tetradecane+pentadecane and tetradecane+hexadecane binary systems**, Fluid Phase Equilibria, 235(2), pp. 173–181.

Moghadamzadeh, H., Maghsoodloorad, H., Zarabpour, A., Hemmati, A., et al., (2013); **Impact of Lumping Techniques for Fluid Characterization in Gas Condensate Reservoir**, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 7(1), pp. 320–333.

Montel, F., Gouel, P.L., (1984); **A New Lumping Scheme of Analytical Data for Compositional Studies**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–5.

Naji, H.S., (2006); **A polynomial fit to the continuous distribution function for C7+ characterization**, Emirates Journal for Engineering Research, 11(2), pp. 73–79.

Naji, H.S., (2011); **Comparative Study of the C7+ Characterization Methods: An Object-Oriented Approach**, Arabian Journal for Science and Engineering, 36(7), pp. 1423–1446.

Nichita, D.V., Goual, L., Firoozabadi, A., (2001); **Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures**, SPE Production & Facilities, 16(4), pp. 250–259.

Nikitin, E.D., Popov, A.P., (2014); **Critical temperatures and pressures of C40, C44, and C60 normal alkanes measured by the pulse-heating technique**, Fluid Phase Equilibria, 379, pp. 191–195.

OPEC, (2016); **Brief History**. Disponível em: <[www.opec.org/opec\\_web/en/about\\_us/24.htm](http://www.opec.org/opec_web/en/about_us/24.htm)>. Acessado em: 28 de Jan. 2016.

Pan, H., Firoozabadi, A., Fotland, P., (1997); **Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results**, SPE Production & Facilities, 12(4), pp. 250–258.

Pedersen, K.S., Blilie, A.L., Meisingset, K.K., (1992); **PVT Calculations on Petroleum Reservoir Fluids Using Measured and Estimated Compositional Data for the Plus Fraction**, Ind. Eng. Chem. Res., 31(5), pp. 1378–1384.

Pedersen, K.S., Skovborg, P., Ronningsen, H.P., (1991); **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling**, Energy & Fuels, 5(6), pp. 924–932.

Pedersen, K.S., Thomassen, P., Fredenslund, A., (1984a); **Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23(1), pp. 163–170.



Pedersen, K.S., Thomassen, P., Fredenslund, A., (1984b); **Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 2. Flash and PVT Calculations with the SRK Equation of State**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23(3), pp. 566–573.

Pedersen, W.B., Hansen, A.B., Larsen, E., Nielsen, A.B., et al., (1991); **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils . 2 . Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR**, Energy & Fuels, 5(6), pp. 908–913.

Philp, R.P., (1994); **High temperature gas chromatography for the analysis of fossil fuels: A review**, Journal of High Resolution Chromatography, 17(6), pp. 398–406.

Riazi, M.R., Al-Sahhaf, T. a., (1995); **Physical Properties of n-Alkanes and n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 34(11), pp. 4145–4148.

Riazi, M.R., Daubert, T.E., (1987); **Characterization Parameters for Petroleum Fractions**, Ind. Eng. Chem. Res., 26(4), pp. 755–759.

Riazi, M.R., Daubert, T.E., (1986); **Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25(4), pp. 1009–1015.

Riazi, M.R., Daubert, T.E., (1980); **Prediction of the composition of petroleum fractions**, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 19(2), pp. 289–294.

Rodríguez, I., Hamouda, A.A., (2008); **An Approach for Characterization and Lumping of Plus Fractions of Heavy Oil**. SPE international Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Calgary: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–20.

Sancet, G.F., (2007); **Heavy Fraction C7+ Characterization for PR-EOS**. International Student Paper Contest. Anaheim: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–10.

Snyder, R.G., Srivatsavoy, V.J.P., Strauss, H.L., Dorset, D., (1992); **Measurement of the Growth Kinetics of Microdomains In Binary n-Alkane Solid Solutions by Infrared Spectroscopy**, J. Phys. Chem., 96(24), pp. 10008–10019.

Twu, C.H., (1984); **An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids**, Fluid Phase Equilibria, 16(2), pp. 137–150.

Wang, W., Duan, J., Liu, H., Zhang, S., et al., (2013); **Improved characterization of the plus fraction for wax precipitation from petroleum fluids**, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 8(6), pp. 819–829.

Watson, K.M., Nelson, E.F., Murphy, G.B., (1935); **Characterization of Petroleum Fractions**, Industrial & Engineering Chemistry, 27(12), pp. 1460–1464.

Weingarten, J.S., Euchner, J.A., (1988); **Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition**, SPE Production Engineering, 3(February), pp. 121–126.

Whitson, C.H., (1983); **Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions**, SPE Journal, 23(4), pp. 683–694.

Whitson, C.H., Brulé, M.R., (2000); **Phase Behavior**. Phase Behavior. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, pp. 233.

Won, K.W., (1986); **Thermodynamics for Solid-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures**, Fluid Phase Equilibria, 30, pp. 265–279.

Wu, R.S., Batycky, J.P., (1988); **Pseudocomponent Characterization for Hydrocarbon Miscible Displacement**, SPE reservoir engineering, 3(3), pp. 875–883.

Yarborough, L., (1979); **Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids**. Equations of State in Engineering and Research. Washington, DC: American Chemical Society, pp. 385–439.

Zuo, J.Y., Zhang, D., (2000); **Plus Fraction Characterization and PVT Data Regression for Reservoir Fluids near Critical Conditions**. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Brisbane: Society of Petroleum Engineers, pp. 1–12.

# Apendice A

Este apêndice tem como objetivo demonstrar o algebrismo e as considerações utilizadas para transformar a expressão da *tpd*, Equação 2.131, na da *tm*, Equação 2.137. Como MICHELSEN e MOLLERUP (2007) não apresentam esta dedução e a mesma não foi encontrada em nenhum trabalho pesquisado na literatura, os passos e considerações demonstrado adiante neste apêndice são de autoria própria.

A expressão da *tpd* pode ser minimizada por meio de uma equação de Lagrange, na qual é incluída a restrição de somatório das frações molares, conforme exposto na Equação 2.132. Com isso, o sistema a ser resolvido é composto por  $C + 1$  variáveis, sendo  $C$  variáveis de composição,  $w_i$ , e o multiplicador de Lagrange,  $\lambda$ . A modificação da *tpd* pela *tm* é realizada de forma a reduzir o número de variáveis a serem incluídas no problema de minimização, como já citado no Item 2.3.2 do Capítulo 2. Desta forma, o operador de Lagrange anteriormente utilizado, responsável pela estabilidade do sistema, é aglutinado às variáveis de composição, fazendo com que o sistema a ser minimizado seja composto por  $C$  variáveis que simulam a composição e também possuem papel de estabilidade, as quais são nomeadas  $W_i$ . Assim, pode-se representar as variáveis  $W_i$  em função das variáveis de composição  $w_i$  e de uma função do operador de Lagrange à princípio desconhecida,  $f(\lambda)$ , conforme exposto na Equação A.1.

$$W_i = w_i f(\lambda) \tag{A.1}$$

Se for aplicado o somatório em ambos os lados da Equação A.1 englobando todos os componentes do sistema, obtém-se a Equação A.2, uma vez que o somatório de  $w_i$  em todos os componentes é unitário e  $f(\lambda)$  independe do número de componentes. Como pode ser observado, a função do operador de Lagrange é igual ao somatório das variáveis  $W_i$  ao longo de todos os componentes. Como  $W_i$  simula a composição, pode-se renomear a função do operador de Lagrange para  $W_T$ , a qual simula o somatório das composições.

$$f(\lambda) = \sum_i^C W_i = W_T \tag{A.2}$$

O primeiro passo para gerar a expressão da *tm* é multiplicar a Equação 2.131 dos dois lados por  $W_T$  e, dentro do somatório, adicionar os termos  $+\ln(W_T)$  e  $-\ln(W_T)$ . Feito

isso, obtém-se a Equação A.3. Aplicando-se a Equação A.1 à Equação A.3, obtém-se a Equação A.4. Retirando o termo  $-\ln(W_T)$  de dentro do somatório e passando-o para o outro lado da Equação A.4, chega-se à Equação A.5, que relaciona a  $tpd$  à  $tm$ .

$$tpd(\mathbf{w}) = \sum_{i=1}^c w_i W_T \{ \ln(w_i) + \ln(W_T) - \ln(W_T) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} \quad A.3$$

$$tpd(\mathbf{w}) = \sum_{i=1}^c W_i \{ \ln(W_i) - \ln(W_T) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} \quad A.4$$

$$tpd(\mathbf{w}) + W_T \ln(W_T) = \sum_{i=1}^c W_i \{ \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} = tm \quad A.5$$

Nota-se que a expressão obtida não é igual à Equação 2.137. Apesar disso, o desenvolvimento deve ser precedido como se fosse desejado minimizar a  $tm$ . Assim, calcula-se o gradiente da Equação A.5 em função das variáveis  $W_i$ , conforme exposto na Equação A.6. Sabendo-se que no ponto estacionário o gradiente é igual a zero, substituiu-se o gradiente na Equação A.5, obtendo-se a expressão para a  $tm$  no ponto estacionário,  $tm^{pe}$ , dada pela Equação A.7. Substituindo-se a Equação A.7 na Equação A.5, obtém-se a relação entre a  $tpd$  e  $W_T$  no ponto estacionário, como exposto na Equação A.8.

$$\frac{\partial tm(\mathbf{W})}{\partial W_i} = \ln(W_i) + 1 + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \quad A.6$$

$$tm^{pe} = -W_T \quad A.7$$

$$tpd^{pe} = -1 - \ln(W_T) \quad A.8$$

Consequentemente, com base na Equação A.8, o critério de estabilidade de um sistema, ou seja, que a  $tpd$  seja maior ou igual a zero, reflete em  $W_T \geq \exp(-1)$ . Uma vez que  $W_T$  é definido como o somatório de  $W_i$ , como apresentado na Equação A.2, não é conveniente que o valor de referência no ponto estacionário seja  $\exp(-1)$ . Uma alternativa seria forçar o valor de referência a ser unitário. Com isso, na solução trivial,  $W_T$  seria unitário e as variáveis  $W_i$  assumiriam o valor exato da composição da fase de

referência. Assim, é conveniente que a relação entre a  $tpd^{pe}$  e  $W_T$  seja dada conforme apresentado na Equação A.9.

$$tpd^{pe} = -\ln(W_T) \quad A.9$$

Para que a Equação A.9 seja verdadeira, é necessário adicionar um termo à Equação A.5, conforme representado na Equação A.10 pelo termo  $\xi$ . Resolvendo-se esta equação, chega-se ao valor de  $\xi$ , dado pela Equação A.11. Com isso, relação entre a  $tpd$  e a  $tm$  passa a ser regida pela Equação A.12.

$$\xi + tpdW_T + W_T \ln(W_T) = tm \quad A.10$$

$$\xi = -W_T \quad A.11$$

$$tpdW_T + W_T \ln(W_T) - W_T = tm \quad A.12$$

Como foi adicionado o termo  $-W_T$  ao lado esquerdo da expressão, quando comparando-se a Equação A.12 à Equação A.5, o mesmo termo deve também ser adicionado à expressão da  $tm$ . Assim, a  $tm$  passa a ser calculada conforme exposto na Equação A.13. Passando o termo  $W_T$  para dentro do somatório, obtém-se a Equação A.14.

$$tm(\mathbf{W}) = \sum_{i=1}^c W_i \{ \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i \} - W_T \quad A.13$$

$$tm(\mathbf{W}) = \sum_{i=1}^c W_i \{ \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i - 1 \} \quad A.14$$

Ao calcular o gradiente da Equação A.14, obtém-se a mesma expressão apresentada na Equação 2.138. Novamente, sabendo-se que o gradiente no ponto estacionário é igual a zero, substitui-se a Equação 2.138 na Equação A.14, obtendo-se expressão para a  $tm^{pe}$  similar a exposta na Equação A.7. Assim, substituindo-se esta esta expressão na Equação A.12, chega-se novamente à expressão da  $tpd^{pe}$  dada pela Equação A.9.

Por último, analisando-se a Equação A.12, nota-se que, quando a  $tpd$  for zero e, conseqüentemente,  $W_T$  for unitário, a  $tm$  será  $-1$ . É conveniente que um mínimo

negativo da  $tpd$  também seja um mínimo negativo da  $tm$ . Para que isso ocorra, pode-se adicionar um ao lado esquerdo da Equação A.12, chegando-se à Equação A.15. Adicionando-se o mesmo valor também à expressão da  $tm$ , Equação A.14, obtém-se a expressão final da  $tm$ , dada pela Equação A.16, a qual é similar à expressão utilizada por MICHELSEN e MOLLERUP (2007), dada pela Equação 2.137.

$$1 + tpdW_T + W_T \ln(W_T) - W_T = tm \quad \text{A.15}$$

$$tm(\mathbf{W}) = 1 + \sum_{i=1}^c W_i \{ \ln(W_i) + \ln(\hat{\varphi}_i(T, P, \mathbf{w})) - d_i - 1 \} \quad \text{A.16}$$