



DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIBLIOTECA COMPUTACIONAL PARA MODELAGEM PVT DE FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Isaque da Silva Gonçalves

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

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Márcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro
Novembro de 2025

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIBLIOTECA COMPUTACIONAL
PARA MODELAGEM PVT DE FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Isaque da Silva Gonçalves

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

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Márcio Luis Lyra Paredes

Aprovada por: Prof. Argimiro Resende Secchi
Prof. Márcio Luis Lyra Paredes
Prof. Frederico Wanderley Tavares
Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
NOVEMBRO DE 2025

Gonçalves, Isaque da Silva

Desenvolvimento e Aplicação de Biblioteca Computacional para Modelagem PVT de Fluidos de Reservatório / Isaque da Silva Gonçalves – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

xx, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Márcio Luis Lyra Paredes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 104–116.

1. Análise PVT, 2. EPPR78, 3. GC-PPC-SAFT, 4. *Surrogates*, 5. Simulação. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Desenvolvimento e Aplicação de Biblioteca Computacional para Modelagem PVT de Fluidos de Reservatório.

*Então, mantenha a fé
Não deixe ninguém te derrubar, irmão
Apenas mantenha os olhos no objetivo
E os pés firmes no chão*

Michael Jackson

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por ter me dado forças, saúde e determinação para o cumprimento de mais uma etapa dessa jornada acadêmica.

Aos meus pais, Vera Lucia e Francisco, por terem me dado todo o suporte quando, por muitas vezes, me dei por vencido pelo cansaço e pelas adversidades, e pela paciência comigo diante dos desdobramentos causados por todas as instabilidades e fortes emoções que só um mestrado é capaz de proporcionar.

Ao meu irmão, Rafael, por ter vencido a sua batalha pela vida e por ter ressignificado a minha em tantos sentidos.

Aos meus orientadores, Argimiro e Márcio, por aceitarem a aventura de me auxiliar neste trabalho em meio ao desafio que é trabalhar e fazer pesquisa ao mesmo tempo. Agradeço ainda pela paciência de vocês frente à minha clara impaciência nas nossas reuniões “homeopáticas” das terças-feiras no Google Meet.

À equipe do projeto CFC-II, em suas várias formações entre 2022–2025, deixo agradecimentos especiais. À Professora Ana Mehl, pelo carinho e pela fé no meu trabalho, muitas vezes maior do que a minha própria. Ao Professor Paulo Couto, pela confiança e por viabilizar que eu conciliasse as demandas do LRAP⁺ e o mestrado no PEQ. À Shayane, ao Carlos, ao Arthur, à Anete, ao Marcelo, à Mônica e ao Rafael (Merizio vulgo RIBEIRO nesta dissertação), pela condução de todos os experimentos que possibilitaram o presente trabalho. Ao Flávio, pelas inúmeras contribuições com a revisão bibliográfica, pela ajuda com a saga das “100 otimizações” e pelos papos-cabeça sobre o mestrado. Ao Rafael (Santos – nossa, quantos Rafaéis nesse texto!) pelos papos não-tão-cabeça-assim, pela grande parceria nessa aventura e pela ajuda com a saga do coroneno neste trabalho.

Ao Professor Jean-Philippe Passarello, com quem troquei e-mails desde um 2021 pandêmico, pela boa-vontade em me auxiliar no *debug* da minha implementação da GC-PPC-SAFT.

A todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A mim mesmo, por ter sobrevivido.

E a você, a quem desejo uma proveitosa leitura desta dissertação.

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

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIBLIOTECA COMPUTACIONAL PARA MODELAGEM PVT DE FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Isaque da Silva Gonçalves

Novembro/2025

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Márcio Luis Lyra Paredes

Programa: Engenharia Química

Diante da transição energética e do avanço das tecnologias de CCUS, modelar o comportamento de fases de fluidos de reservatório se torna mais complexo. Nesse contexto, o uso de modelos preditivos baseados em métodos de contribuição de grupo surge como alternativa para viabilizar simulações termodinâmicas mais ágeis. Este trabalho propõe o desenvolvimento e a aplicação de uma biblioteca computacional em Julia para o planejamento e modelagem de análises PVT, avaliando equações de estado preditivas e estratégias de pseudorização aplicáveis à simulação de fluidos de reservatório. A partir de um óleo do pré-sal brasileiro, prepararam-se dois fluidos sintéticos, diferenciados pela composição gasosa e razão gás-óleo, e realizaram-se medições de densidade em alta pressão e temperatura, expansão a composição constante e liberação diferencial, conduzidos em célula PVT e densímetro HPHT, com análises cromatográficas das fases produzidas. As simulações consistiram em substituir as frações de número único de carbono por um pseudocomponente único e por uma mistura substituta. Determinou-se a quantidade de grupos químicos no pseudocomponente em função do desempenho do modelo ao descrever dados experimentais de densidade, pressão de bolha e razão gás-óleo de *flash*, bem como da distribuição parafínico-naftênico-aromática do pseudocomponente. A abordagem do pseudocomponente único apresentou melhor desempenho geral na descrição das propriedades PVT, enquanto o uso de uma fração *surrogate* se mostrou mais eficaz quando a composição ótima da mistura foi ajustada exclusivamente às propriedades PVT.

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

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE BIBLIOTECA COMPUTACIONAL PARA MODELAGEM PVT DE FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Isaque da Silva Gonçalves

Novembro/2025

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Márcio Luis Lyra Paredes

Department: Chemical Engineering

In the context of the energy transition and the advancement of CCUS technologies, modeling the phase behavior of reservoir fluids has become increasingly complex. In this scenario, the use of predictive models based on group-contribution methods emerges as an alternative to enable faster and more efficient thermodynamic simulations. This work proposes the development and application of a computational library in Julia for the planning and modeling of PVT analyses, evaluating predictive equations of state and pseudization strategies applicable to reservoir fluid simulation. From a Brazilian pre-salt crude oil, two synthetic fluids were prepared, differing in gas composition and gas-oil ratio, and experiments were carried out to measure density at high pressure and temperature, constant composition expansion, and differential liberation, using a PVT cell and HPHT densimeter, along with chromatographic analyses of the produced phases. The simulations consisted of replacing the single carbon number fractions with either a single pseudocomponent or a mixture of surrogates. The number of chemical groups in the pseudocomponent was determined based on the model's ability to reproduce experimental data of density, bubble-point pressure, and flash gas-oil ratio, as well as the paraffinic-naphthenic-aromatic distribution of the pseudocomponent. The single-pseudocomponent approach showed superior overall performance in describing the PVT properties, while the surrogate mixture proved more effective when its optimal composition was adjusted exclusively to PVT properties.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Abreviaturas	xix
1 Introdução	1
1.1 Contextualização e Motivação	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Estrutura da Dissertação	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Fluidos de Reservatório	6
2.1.1 Grau API	6
2.1.2 Razão Gás-Óleo	7
2.1.3 Classificação	7
2.1.3.1 Gás Seco	7
2.1.3.2 Gás Úmido	7
2.1.3.3 Gás Condensado	8
2.1.3.4 Óleo Volátil	8
2.1.3.5 Black Oil	8
2.1.3.6 Óleo Pesado	8
2.2 Análise PVT	9
2.2.1 Expansão a Composição Constante	9
2.2.2 Liberação Diferencial	11
2.2.2.1 Fator Volume de Formação do Óleo	12
2.2.2.2 Razão de Solubilidade	12
2.2.2.3 Fator Volume de Formação do Gás	13
2.2.2.4 Fator Z do Gás	13
2.2.2.5 Gravidade do Gás	13

2.2.3	Depleção a Volume Constante	14
2.2.3.1	Fator Z de Duas Fases	14
2.2.3.2	Saturação de Líquido Retrógrado	15
2.3	Caracterização Composicional	15
2.3.1	Funções de Distribuição	16
2.3.1.1	Modelo Exponencial	16
2.3.1.2	Modelo de Distribuição Gama	17
2.3.1.3	Modelo de Distribuição Generalizada	18
2.3.2	Determinação de Pseudocomponentes	18
2.3.2.1	Pseudorização por Quadratura Gaussiana	19
2.3.2.2	Pseudorização por Faixa de Número de Carbonos	19
2.3.3	Determinação de Propriedades	20
2.3.3.1	Predição da Gravidade Específica	20
2.3.3.2	Predição da Temperatura de Ebulição Normal	22
2.3.3.3	Predição da Pressão e Temperatura Críticas	22
2.3.3.4	Predição do Volume Crítico	24
2.3.3.5	Predição do Fator Acêntrico	24
2.3.3.6	Predição por Métodos de Contribuição de Grupos	26
2.4	Equilíbrio de Fases	26
2.4.1	Condição de Isotugacidade	28
2.4.2	Avaliação de Estabilidade	29
2.4.3	Algoritmos de Cálculo	30
2.5	Equações de Estado	31
2.5.1	Equações de Estado Cúbicas	33
2.5.1.1	Peng–Robinson 78 Preditiva Estendida	33
2.5.2	Equações de Estado Moleculares	35
2.5.2.1	PC-SAFT	35
2.5.2.2	GC-PPC-SAFT	36
2.5.3	Simulação PVT	38
3	Metodologia	40
3.1	Amostras	40
3.2	Experimental	41
3.2.1	Procedimento para CCE e Densidade HPHT	42
3.2.2	Procedimento para DL	42
3.3	Computacional	42
3.3.1	Gerenciamento de Fluidos	43
3.3.2	Obtenção de Parâmetros das Equações de Estado	44
3.3.3	Cálculo de Pressão e de Coeficientes de Fugacidade	45

3.3.4	Cálculo de Densidade	46
3.3.5	Avaliação de Estabilidade	48
3.3.6	Construção de Diagrama pxy	49
3.3.7	Construção do Locus Crítico Líquido-Vapor	50
3.3.8	Ponto de Bolha	51
3.3.9	Separação Flash	52
3.3.10	Simulação da Expansão a Composição Constante	52
3.3.11	Simulação da Liberação Diferencial	54
3.4	Abordagens de Caracterização de Fluidos	54
3.4.1	Simulação por Caracterização Composicional	56
3.4.2	Simulação com Pseudocomponente Único	58
3.4.3	Simulação com Fração Substituta (Surrogate)	59
3.4.4	Os Componentes Substitutos (Surrogates)	62
3.4.4.1	Tetralina	62
3.4.4.2	Decalina	63
3.4.4.3	<i>n</i> -Hexadecano	63
3.4.4.4	<i>n</i> -Dodecilbenzeno	64
3.4.4.5	Esqualano	64
3.4.4.6	Coroneno	66
4	Resultados e Discussão	67
4.1	Validação das Implementações	67
4.1.1	EPPR78	67
4.1.1.1	Grupo C ₁ + Grupos de Cadeia Aberta	68
4.1.1.2	Grupo CO ₂ + Grupos de Cadeia Aberta	68
4.1.1.3	Grupo CO ₂ + Grupos Aromáticos	70
4.1.2	GC-PPC-SAFT	70
4.1.2.1	Componente Apolar + Componente Apolar	71
4.1.2.2	Componente Quadrupolar + Componente Apolar	71
4.1.2.3	Componente Quadrupolar + Componente Quadrupolar	72
4.1.3	Experimento de CCE	73
4.2	Simulações com Abordagens de Pseudorização	75
4.2.1	Fluido A	75
4.2.2	Fluido B	84
4.3	Simulações com Fração Substituta (Surrogate)	91
4.3.1	Fluido A	91
4.3.2	Fluido B	92
4.4	Sobre as Abordagens	93

5	Conclusões	102
	Referências Bibliográficas	104
	Apêndice A: Parâmetros de Equação de Estado	117
	Apêndice B: GC-PPC-SAFT	119
B.1	Contribuição de Cadeia Rígida	120
B.2	Contribuição de Dispersão	120
B.3	Contribuição Multipolar	121

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática do teste de expansão a composição constante para (a) amostra de óleo com formação de gás e (b) amostra de gás com formação de condensado, devido ao fenômeno de condensação retrógrada.	9
2.2	Resultados de um teste de expansão a composição constante para amostra de <i>black oil</i> : (a) curva $V_{rel} \times p$ contendo o (■) ponto de saturação e (b) curva do fator- Y	10
2.3	Representação esquemática do teste de liberação diferencial.	12
2.4	Representação esquemática do teste de depleção a volume constante.	14
3.1	Esquemático dos equipamentos utilizados nos experimentos PVT: (1) Célula PVT Chandler Engineering modelo 3000 que inclui a (1A) célula de bombeamento e a (1B) minicélula, (2) densímetro HPHT Anton Paar modelo DMA HPM, (3) banho termostático Polyscience modelo 6700, (4) cilindro de amostra Proserv modelo Prolight e (5) bomba de alta precisão Chandler Engineering modelo Q6000.	41
3.2	Estrutura do objeto <i>Fluid</i> e seus campos.	43
3.3	Fluxograma lógico da função <code>generateParameters</code>	45
3.4	Fluxograma lógico do cálculo de pressão e de coeficientes de fugacidade.	46
3.5	Fluxograma lógico da determinação da estimativa inicial para o cálculo de densidade.	48
3.6	Fluxograma lógico do cálculo de ponto de bolha.	51
3.7	Fluxograma lógico da simulação do experimento de CCE.	53
3.8	Fluxograma lógico da simulação do experimento de DL.	55
3.9	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado da tetralina para a (a) EPPR78 e a (b) GC-PPC-SAFT.	63
3.10	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado da decalina.	64
3.11	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do n -hexadecano.	64

3.12	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do <i>n</i> -dodecilbenzeno para a (a) EPPR78 e a (b) GC-PPC-SAFT.	65
3.13	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do esqualano.	65
3.14	Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do coroneno.	66
4.1	Reprodução da Figura 3(c) de JAUBERT e MUTELET [62] com o sistema metano (1) + <i>n</i> -decano (2).	68
4.2	Reprodução das Figuras 2(a) e 2(b) de VITU <i>et al.</i> [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + propano (2).	69
4.3	Reprodução da Figura 3(e) de VITU <i>et al.</i> [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + <i>n</i> -decano (2).	69
4.4	Reprodução da Figura 6(d) de VITU <i>et al.</i> [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + isopropilbenzeno (2).	70
4.5	Reprodução da Figura 16 de NGUYEN-HUYNH <i>et al.</i> [77] com o sistema etano (1) + <i>n</i> -pentano (2).	71
4.6	Reprodução da Figura 5 de NGUYEN-HUYNH <i>et al.</i> [77] com o sistema dióxido de carbono (1) + propano (2).	72
4.7	Reprodução da Figura 6 de NGUYEN-HUYNH <i>et al.</i> [77] com o sistema dióxido de carbono (1) + <i>n</i> -decano (2).	73
4.8	Reprodução da Figura 3 de NGUYEN-HUYNH <i>et al.</i> [78] com o sistema dióxido de carbono (1) + <i>n</i> -propilbenzeno (2).	73
4.9	Dados experimentais de RIBEIRO [79] e simulações do experimento de CCE para o sistema dióxido de carbono + <i>n</i> -hexano.	74
4.10	Dados oriundos da cromatografia do resíduo de <i>flash</i> do fluido A com a distribuição gama ajustada.	76
4.11	Histogramas de otimização das quantidades de grupos da EPPR78 para o fluido A com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.	79
4.12	Histogramas de otimização das quantidades de grupos da GC-PPC-SAFT para o fluido A com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.	80
4.13	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com diferentes abordagens de pseudorização.	82
4.14	Simulação do experimento de CCE do fluido A a 328,2 K.	83
4.15	Envelopes de fases simulados para o fluido A.	83

4.16	Dados oriundos da cromatografia do resíduo de <i>flash</i> do fluido B com a distribuição gama ajustada.	84
4.17	Histogramas de otimização das quantidades de grupos da EPPR78 para o fluido B com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.	86
4.18	Histogramas de otimização das quantidades de grupos da GC-PPC-SAFT para o fluido B com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.	87
4.19	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com diferentes abordagens de pseudorização.	89
4.20	Simulação do experimento de CCE do fluido B a 78 °C.	90
4.21	Envelopes de fases simulados para o fluido B.	90
4.22	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com fração substituta.	93
4.23	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com fração substituta.	95
4.24	Dados experimentais e predições de (a) densidade HPHT e (b) pressões de saturação do <i>n</i> -dodecilbenzeno.	97
4.25	Dados experimentais e predições de (a) densidade HPHT e (b) pressões de saturação do esqualano.	97
4.26	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com a nova fração substituta. .	100
4.27	Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com a nova fração substituta. .	101

Lista de Tabelas

3.1	Composição molar dos óleos vivos.	40
3.2	Parâmetros de interação binária utilizados na simulação por caracterização composicional.	57
4.1	Desvios percentuais absolutos por temperatura da pressão de bolha nas simulações do experimento de CCE do sistema dióxido de carbono + <i>n</i> -hexano.	75
4.2	Pseudocomponentes utilizados na simulação por caracterização composicional do fluido A e suas propriedades.	76
4.3	Quantidades dos grupos constituintes do pseudocomponente único do fluido A para cada EdE.	77
4.4	Sensibilidade da função objetivo em relação ao conjuntos ótimos de quantidades de grupos para o fluido A para cada EdE.	78
4.5	Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT incluídas no ajuste da quantidade de grupos para o fluido A.	83
4.6	Pseudocomponentes utilizados na simulação por caracterização composicional do fluido B e suas propriedades.	85
4.7	Quantidades dos grupos constituintes do pseudocomponente único do fluido B para cada EdE.	88
4.8	Sensibilidade da função objetivo em relação ao conjuntos ótimos de quantidades de grupos para o fluido B para cada EdE.	88
4.9	Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT incluídas no ajuste da quantidade de grupos para o fluido B.	89
4.10	Composição percentual molar da fração substituta do fluido A para cada EdE.	92
4.11	Parâmetros médios da fração substituta do fluido A para cada EdE.	92
4.12	Composição percentual molar da fração substituta do fluido B para cada EdE.	94
4.13	Parâmetros médios da fração substituta do fluido B para cada EdE.	94
4.14	Preço aproximado por quilograma de cada componente substituto.	98

4.15	Composição percentual molar da fração substituta dos fluidos A e B para a GC-PPC-SAFT com ajuste de propriedades PVT.	99
4.16	Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT com as novas frações substitutas utilizando a GC-PPC-SAFT.	99
A.1	Parâmetros da EPPR78 dos compostos abordados na verificação da implementação da EdE.	117
A.2	Parâmetros da GC-PPC-SAFT dos compostos abordados na verificação da implementação da EdE.	117
A.3	Parâmetros de EdE dos compostos discretizados na cromatografia. . .	118
A.4	Parâmetros de EdE dos componentes substitutos.	118

Lista de Símbolos

LETRAS LATINAS

a	Energia livre de Helmholtz molar	J mol^{-1}
B	Fator volume de formação	
f	Fugacidade	MPa
G	Energia livre de Gibbs	J
g	Energia livre de Gibbs molar	J mol^{-1}
J	Energia de pseudoionização	eV
K	Constante de equilíbrio líquido-vapor	
M	Massa molar	g mol^{-1}
m	Número de segmentos	
n	Quantidade de mols	mol
p	Pressão	MPa
Q	Momento de quadrupolo	B
q	Vazão volumétrica	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
T	Temperatura	K
V	Volume	m^3
v	Volume molar	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
x	Fração molar na fase líquida	
y	Fração molar na fase vapor	
Z	Fator de compressibilidade	
z	Fração molar global	

LETRAS GREGAS

β	Fração de vapor	
ϵ	Profundidade do potencial de poço quadrado	J
ϕ	Coefficiente de fugacidade	
μ	Potencial químico	J mol^{-1}
ρ	Densidade molar	mol m^{-3}
σ	Diâmetro de segmento independente da temperatura	Å
ω	Fator acêntrico	

SOBRESCRITOS

ARO	Grupo de cadeia aromática
CAD	Grupo de cadeia aberta saturada
CIC	Grupo de cadeia fechada saturada
EdE	Dado proveniente de cálculo com equação de estado
exp	Dado experimental
l	Propriedade de fase líquida
psd	Propriedade referente ao pseudocomponente único
srg	Propriedade referente à fração substituta (<i>surrogate</i>)
v	Propriedade de fase vapor

SUBSCRITOS

b	Propriedade no ponto de bolha
c	Propriedade crítica
eb	Ebulição
g	Propriedade do gás
<i>m</i>	Propriedade mássica
<i>N</i>	Propriedade numérica de moléculas
o	Propriedade do óleo
r	Propriedade reduzida pela propriedade no ponto crítico
rel	Propriedade relativa ao ponto de saturação
sat	Propriedade no ponto de saturação
T	Propriedade isotérmica
w	Propriedade da água

Lista de Abreviaturas

BIP	Parâmetro de interação binária <i>Binary Interaction Parameter</i>
CCE	Expansão a composição constante <i>Constant Composition Expansion</i>
CCUS	Captura, utilização e armazenamento de carbono <i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
DL	Liberação diferencial <i>Differential Liberation</i>
DPA	Desvio percentual absoluto
DPAM	Desvio percentual absoluto médio
EdE	Equação de estado
EP78	Peng–Robinson 78 Preditiva Estendida
FVF	Fator volume de formação
GC-PPC-SAFT	PC-SAFT Polar de Contribuição de Grupo <i>Group Contribution Polar PC-SAFT</i>
HPHT	Alta pressão e alta temperatura <i>High Pressure, High Temperature</i>
PC-SAFT	Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada <i>Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>

PR78	Peng–Robinson 78
PVT	Pressão–volume–temperatura
RGO	Razão gás–óleo
SCN	Número de carbono único <i>Single Carbon Number</i>
tpd	Distância do plano tangente <i>tangent plane distance</i>
tpdm	Distância do plano tangente modificada

Capítulo 1

Introdução

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E MOTIVAÇÃO

A sociedade contemporânea é uma civilização alicerçada no petróleo. O primeiro registro histórico de poços de petróleo data de 450 AEC, quando Heródoto descreveu poços de petróleo nas proximidades da Babilônia. Em cerca de 100 EC, Plutarco descreveu que óleo borbulhava do solo em terras que hoje compõem o atual Iraque. Posteriormente, a perfuração de poços já era realizada de forma artesanal pelos chineses, utilizando-se bambu para a extração de óleo em 347 EC. No ano de 1846, no campo de Bibi Heybat, foi perfurado um poço de cerca 21 m, apontado como o primeiro poço de petróleo do mundo. Em 1958, o poço perfurado em Ontário deu a vantagem no desenvolvimento da tecnologia de extração de óleo aos canadenses. Tal vantagem foi breve tendo em vista que os Estados Unidos tiveram seu primeiro poço de petróleo perfurado por Edwin Drake no estado da Pensilvânia no ano seguinte. Assim, com a descoberta da obtenção de produtos rentáveis a partir da destilação do petróleo, iniciou-se um crescimento exponencial da indústria de petróleo e gás nos anos seguintes [1, 2].

Explorar, produzir e refinar: a tríade clássica de etapas que rege toda a cadeia produtiva de petróleo sob a premissa da obtenção do maior retorno econômico possível, maximizando-se a recuperação de um reservatório e minimizando-se os investimentos e custos operacionais. Dada a incapacidade inerente de se caracterizar um reservatório em sua completude, o gerenciamento de reservatórios flexibiliza a operação às mudanças que podem vir a ocorrer ao longo da vida deste. Dentre as possíveis variações que impactam o retorno econômico estão fatores ambientais, econômicos e tecnológicos. A coleta de dados sob tais variações é o que conduz as tomadas de decisão para neutralizá-las [3].

A primeira perturbação em um reservatório ocorre durante a perfuração do primeiro poço. A mínima depleção pode já ser suficiente para alterar o comportamento de fases do fluido de reservatório. Dessa forma, a energia

previamente contida na forma de pressão pode causar influxos, quando controláveis, e até mesmo levar a vazamentos descontrolados. Além disso, é necessário prever em qual tipo de fluido a mistura de hidrocarbonetos oriunda de um reservatório resultará ao ser levado para as condições de superfície [2]. Portanto, a determinação do comportamento do fluido de reservatório ao longo das pressões e temperaturas atingidas durante o ciclo de vida deste é essencial para a rentabilidade da extração de petróleo [2, 4].

PEDERSEN *et al.* [5] descreveram a importância da predição do comportamento volumétrico e de fases do fluido de reservatório em função da variabilidade de pressões de reservatório (10 a 200 MPa) e temperaturas de reservatório (298 a 473 K), bem como ao longo da extensão quilométrica dos poços. TRIGGIA [2] descreveu a razão gás-óleo (RGO) como um dos parâmetros que indicam o ciclo de vida produtivo de um reservatório. FANCHI e CHRISTIANSEN [3] afirmaram que a melhor forma de obter informações sobre fluidos de reservatório é a coleta de dados experimentais a partir de fluidos representativos constituídos a partir de amostras da água, do gás e do óleo de formação recombinaados. Em adição, usam-se a RGO, o fator volume de formação (FVF) e compressibilidade (Z) para estimativas volumétricas e balanços materiais. Tais propriedades decorrem do conjunto de técnicas experimentais conhecido como análise PVT.

O advento dos experimentos PVT como fonte de dados de fluidos de reservatório data da década de 1920, época em que a noção de finitude e a possibilidade de uma regulação sobre o petróleo estavam em voga, impulsionando a otimização dos processos [6]. Os primeiros trabalhos experimentais voltados para o comportamento do petróleo em reservatório mostraram que as propriedades medidas nas cabeças de poço não correspondiam exatamente às do fluido no reservatório. Desde tal época, já se reconhecia a significativa importância das frações leves sobre as propriedades do óleo. Em 1929, MILLER [7] publicou o primeiro trabalho que correlacionava todos os dados conhecidos sobre o comportamento de fluidos de reservatório com aspectos econômicos. COLEMAN *et al.* [8] demonstraram que é possível prever o comportamento de um fluido no reservatório a partir de dados laboratoriais. Assim, é notório que a análise PVT, desde seus primórdios, desempenha um papel fundamental na cadeia produtiva do petróleo desde o seu advento.

Quase um século depois, a indústria de petróleo enfrenta um cenário controverso. Apesar da elevada dependência global de produtos petroquímicos, há um esforço crescente para a transição energética, com foco em fontes renováveis. No entanto, como uma matriz energética diversa é privilégio de poucos países, como o Brasil, a queima de derivados do petróleo ainda é uma importante fonte de energia em escala global [9, 10]. Desta forma, a estratégia predominante é reduzir as emissões

de dióxido de carbono resultantes da combustão de petroquímicos.

Nesse contexto, a reinjeção de dióxido de carbono nos reservatórios para recuperação avançada de petróleo tem se destacado como prática comum. Essa técnica torna o óleo menos denso e viscoso, aumentando a produtividade na recuperação. Ademais, a reinjeção e o armazenamento de dióxido de carbono (CO_2) no reservatório são exemplos de tecnologias de captura, uso e armazenamento de carbono (CCUS) aplicáveis à indústria de petróleo [9]. Estas tecnologias estão amplamente difundidas no contexto da descarbonização e no atingimento das metas de descarbonização propostas pela AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA [11].

A injeção de CO_2 no reservatório pode resultar em comportamentos de fases além do típico equilíbrio líquido-vapor. Sob certas condições, fluidos de reservatório com elevado teor de CO_2 podem formar uma segunda fase líquida, culminando em equilíbrios líquido-líquido e até mesmo líquido-líquido-vapor [12, 13, 14, 15]. A predição do comportamento de fases desses fluidos é geralmente realizada por meio de simuladores de reservatórios que contam com modelos e correlações baseados, em sua maioria, em algoritmos de código fechado.

A modelagem de fluidos de reservatório requer a definição de pseudocomponentes para viabilizar os cálculos em simuladores, dado que o petróleo contém milhares de componentes, e a análise composicional é limitada a faixas de números de carbono. Além disso, é necessária a definição de uma fração *plus*, que agrupa componentes muito pesados presentes em menores quantidades. Essa fração pode ser estimada através da distribuição de números de carbono [5].

Equações de estado podem ser utilizadas para descrever as propriedades de um fluido de reservatório a partir da caracterização composicional e da disponibilidade de parâmetros para cada componente. A capacidade descritiva dos modelos pode ser melhorada pelo ajuste de parâmetros de interação binária, aproximando os dados calculados aos experimentais. Além disso, há equações de estado que possuem correlações que fornecem parâmetros de interação binária através da contribuição de grupos. Como o petróleo é composto majoritariamente de hidrocarbonetos, o grande número de grupos CH_3 , CH_2 e CH presentes em seus componentes o torna um sistema propício para o uso deste tipo de modelo.

Atualmente, a análise PVT fornece dados de grande relevância para o gerenciamento do reservatório, a otimização da produção e a modelagem termodinâmica de fluidos. A depender da extensão dos dados solicitados, os experimentos PVT podem se tornar bastante onerosos em termos financeiros, sendo que uma análise completa de uma amostra de subsuperfície chegava a aproximadamente US\$ 20.000 em 2013 [16].

Do ponto de vista operacional, o tempo é um fator crítico. A aquisição de

densidades e viscosidades em condições de alta pressão e alta temperatura pode se estender por vários dias, dependendo da quantidade de isothermas solicitadas, assumindo-se que a pressão de saturação da amostra já seja conhecida. Caso contrário, um experimento de expansão a composição constante pode demandar de um a dois dias para ser concluído, desde que haja um direcionamento prévio em torno do valor da pressão de saturação. Para amostras de óleo, o experimento de liberação diferencial pode levar de uma a duas semanas, variando conforme a razão gás-óleo do fluido e a capacidade total do gasômetro empregado.

Dessa forma, a utilização de modelos preditivos capazes de traduzir a complexidade do petróleo em um sistema viável de ser tratado computacionalmente, a partir de informações básicas do fluido analisado e sem a necessidade de dados experimentais, permitiria simular previamente os experimentos PVT. Tal abordagem possibilitaria o estabelecimento de um planejamento experimental mais eficiente, ajustado às limitações operacionais do laboratório.

No presente estudo, avaliam-se modelos preditivos para a determinação de misturas substitutas (*surrogates*) de fluidos de reservatório, indo além da fração diesel. A seleção de compostos que representem adequadamente frações pesadas, com modelagem robusta, permite construir fluidos sintéticos em quantidades razoáveis, capazes de reproduzir, tanto quanto possível, o comportamento de um fluido real. Embora simplificada, pois frações pesadas como resinas e asfaltenos não são totalmente representadas, essa abordagem evita as incertezas da caracterização das frações C_{7+} , assegura maior pureza pelo uso de hidrocarbonetos bem-definidos, permite modelagem termodinâmica mais acurada e facilita a detecção visual de transições de fase, frequentemente prejudicada por conta da opacidade apresentada por fluidos de reservatório [17, 18, 19].

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma biblioteca computacional em Julia voltada para o planejamento experimental e a modelagem de análises PVT de rotina de fluidos de reservatório. A linguagem Julia tem se mostrado particularmente adequada para aplicações em computação científica, por combinar elevado desempenho computacional com facilidade de uso, o que a torna uma opção promissora para cálculos termodinâmicos. Como etapa preliminar, busca-se avaliar o desempenho em predição das equações de estado selecionadas, para então estabelecer estratégias para a modelagem dos experimentos PVT de rotina em óleos de reservatório. Adicionalmente, o estudo busca estabelecer abordagens de caracterização de fluidos para essas equações de estado, incluindo a construção de fluidos sintéticos substitutos a serem utilizados nas simulações PVT.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está dividido em três seções principais. A primeira consiste na revisão bibliográfica, abordando a fundamentação teórica e o estado da arte das metodologias de caracterização, análise PVT e modelagem por equações de estado na indústria de óleo e gás. A segunda seção apresenta os materiais e métodos utilizados, incluindo o preparo das amostras, a condução dos experimentos e os procedimentos computacionais adotados para a simulação dos experimentos PVT. Por fim, a terceira seção trata dos resultados e discussão, nos quais são apresentados os principais resultados da biblioteca computacional desenvolvida, incluindo a validação dos modelos, a comparação de simulações com diferentes estratégias de pseudorização e a avaliação de frações *surrogate* para a predição de propriedades PVT, acompanhados de uma análise das vantagens e limitações de cada abordagem.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Em função das diferentes composições das misturas de hidrocarbonetos e das distintas condições de temperatura e pressão, cada fluido de reservatório pode ser classificado de maneira única, o que exige estratégias específicas de caracterização, análise PVT e simulação. A revisão bibliográfica apresentada neste trabalho tem como objetivo estabelecer uma fundamentação teórica que abrange desde a classificação do tipo de reservatório até a modelagem por equações de estado. Adicionalmente, buscou-se apresentar o estado da arte no que se refere às metodologias de modelagem atualmente empregadas na indústria de óleo e gás.

2.1 FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Segundo RIAZI [4], o grau API e a razão gás-óleo constituem as propriedades mais relevantes de um fluido de reservatório, sendo apresentadas em maior detalhe a seguir.

2.1.1 GRAU API

O *American Petroleum Institute* (API) definiu uma medida de densidade em função da gravidade específica para fluidos, denominada grau API e expressa por:

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

em que a gravidade específica (SG) é definida como:

$$\text{SG} = \frac{\rho_o^0}{\rho_w^0} = \frac{\rho_o(14,7 \text{ psia}, 60 \text{ }^{\circ}\text{F})}{\rho_w(14,7 \text{ psia}, 60 \text{ }^{\circ}\text{F})} \quad (2.2)$$

na qual o sobrescrito 0 indica que as propriedades são medidas nas condições-padrão API, correspondentes a 14,7 psia ($\cong 0,1 \text{ MPa}$) e 60 $^{\circ}\text{F}$ ($\cong 288,7 \text{ K}$). Portanto, a gravidade específica de um óleo corresponde à razão entre a densidade do óleo

(subscrito o) e a densidade da água (subscrito w) nas condições-padrão.

2.1.2 RAZÃO GÁS-ÓLEO

TRIGGIA [2] e FANCHI e CHRISTIANSEN [3] definiram a razão gás-óleo (RGO) como a razão entre as taxas de produção de gás e de óleo, determinadas em condições-padrão. PEDERSEN *et al.* [5], por sua vez, definiram a RGO de *flash* de estágio único como a razão entre os volumes produzidos de gás e de óleo, também nas condições-padrão. De forma geral, a RGO pode ser expressa como:

$$\text{RGO} = \frac{V_g^0}{V_o^0} = \frac{q_g^0}{q_o^0} \quad (2.3)$$

em que V representa o volume produzido e q , a vazão volumétrica do fluido. As unidades da RGO incluem o prefixo “S”, indicando que a razão de volumes foi determinada em condições-padrão. No presente trabalho, a unidade adotada é Sm^3/Sm^3 .

2.1.3 CLASSIFICAÇÃO

Fluidos de reservatório podem ser classificados com base no seu grau API, na sua razão gás-óleo e no seu comportamento de fases. A seguir, estão detalhadas seis categorias: gás seco, gás úmido, gás condensado, óleo volátil, *black oil* e óleo pesado.

2.1.3.1 Gás Seco

O gás seco é o fluido contido em um reservatório de gás e que se mantém nesta fase nos equipamentos de superfície. É o fluido de reservatório mais leve dentre as classes aqui listadas, contendo principalmente metano e outros hidrocarbonetos mais leves [2, 3]. Seu envelope de fases contém um ponto crítico a pressão e temperatura mais baixas do que as condições do reservatório e de separação [5].

2.1.3.2 Gás Úmido

O fluido que se mantém gasoso na depleção natural do reservatório, mas que produz certa quantidade de líquido ao ser levado para as condições de separação, recebe o nome de gás úmido [3]. Tal mistura de hidrocarbonetos contém compostos mais pesados do que os presentes no gás seco, mas ainda é mais leve do que os demais fluidos de reservatório [20]. TRIGGIA [2] denota que a denominação gás seco/úmido não depende único e exclusivamente da composição do fluido, mas também das condições de separação.

2.1.3.3 Gás Condensado

A certa altura do ciclo de vida produtivo de um reservatório de gás, quando ocorre a condensação de alguns componentes da mistura originalmente gasosa devido à despressurização, observa-se o fenômeno de condensação retrógrada [2, 5]. Fluidos de reservatórios cuja temperatura se encontra entre a temperatura crítica da mistura e a cricondenterma do envelope de fases são denominados gases condensados [5]. Tais fluidos também apresentam razões gás-óleo na faixa de 590–8.900 Sm³/Sm³ no separador e densidades relativas compreendidas na faixa de 40–60 °API [3].

2.1.3.4 Óleo Volátil

Óleos voláteis são misturas líquidas de hidrocarbonetos nas condições de reservatório que contêm grandes quantidades de compostos leves e intermediários. Esse tipo de fluido apresenta razões gás-óleo entre 360 e 590 Sm³/Sm³ e graus API maiores que 40 °API [3]. Tais fluidos também são denominados misturas quase críticas, tendo em vista que a temperatura do reservatório se encontra muito próxima da temperatura crítica da mistura, produzindo quantidades relevantes de gás pela vaporização de líquido sob pequenas despressurizações [5]. Outro termo para óleo volátil é óleo de alta contração, o que diz respeito à diminuição do volume de óleo simultânea à liberação de gás durante a produção [2].

2.1.3.5 Black Oil

Black oil se refere às misturas líquidas de hidrocarbonetos nas condições de reservatório que contêm grande variedade de componentes, incluindo compostos mais pesados, e estão associados a RGOs menores do que 360 Sm³/Sm³ e com densidades relativas menores do que 45 °API [3]. Para esses óleos, a diminuição da pressão no reservatório causa a liberação de gás resultante da vaporização dos componentes mais leves da mistura, promovendo menor contração quando comparados aos óleos voláteis [2]. O envelope de fases desse tipo de fluido abrange uma grande faixa de temperaturas, em que a temperatura crítica da mistura é maior que a do reservatório [5].

2.1.3.6 Óleo Pesado

Misturas líquidas de hidrocarbonetos que contêm majoritariamente componentes pesados e componentes mais leves em pequena ou nenhuma quantidade são denominadas *heavy oils* (óleos pesados). Possuem elevada massa molar e produzem quantidades pouco significativas de gás em separadores [3].

2.2 ANÁLISE PVT

2.2.1 EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE

O teste de expansão a composição constante (CCE, do inglês: *Constant Composition Expansion*) é também conhecido como expansão à massa constante (CME, do inglês: *Constant Mass Expansion*) e revela a relação p - V de um fluido de reservatório. Confinado em uma célula PVT, o fluido estudado é despressurizado em etapas até o surgimento de uma nova fase, coletando-se dados de pressão e volume nas regiões monofásica e bifásica [3, 5, 20]. A Figura 2.1 ilustra o experimento de CCE para óleo e para gás condensado.

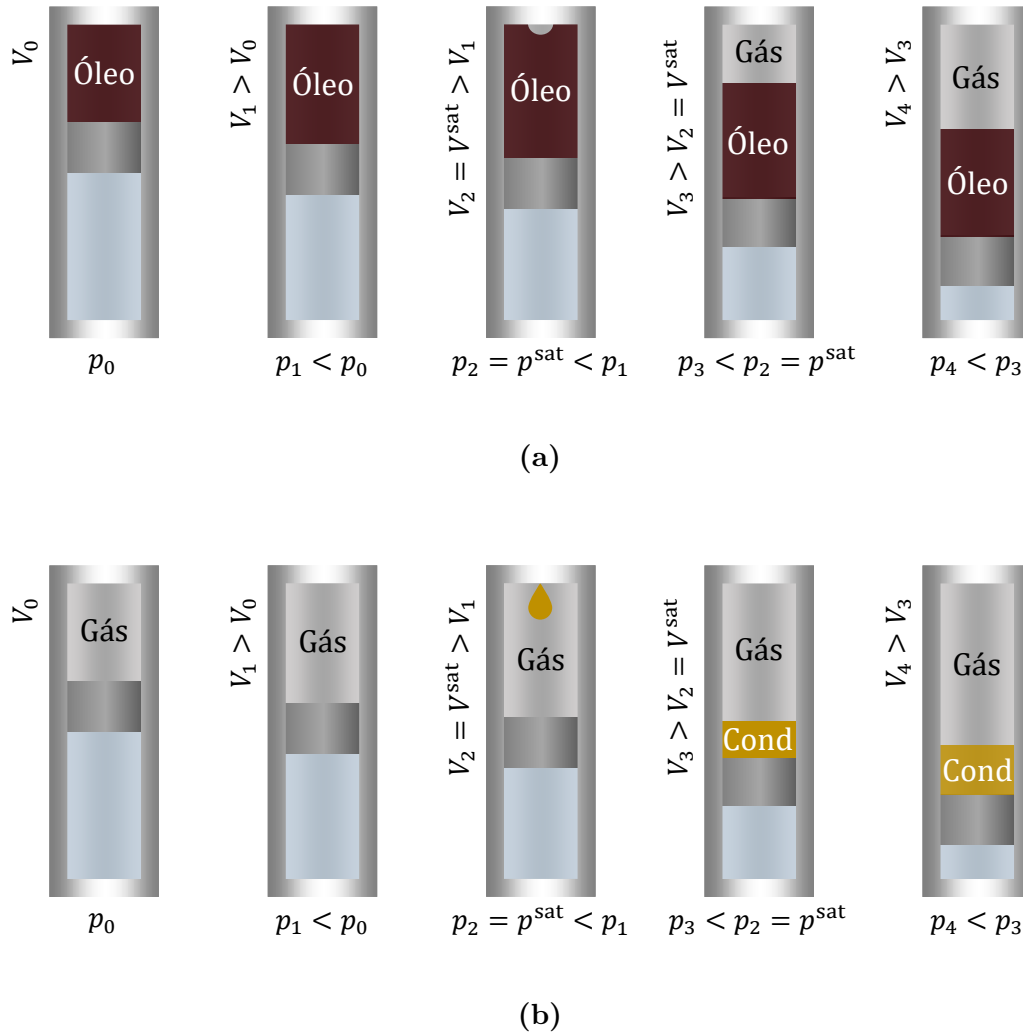


Figura 2.1: Representação esquemática do teste de expansão a composição constante para (a) amostra de óleo com formação de gás e (b) amostra de gás com formação de condensado, devido ao fenômeno de condensação retrógrada.

O experimento de CCE fornece pontos de saturação de equilíbrio líquido-vapor através da visualização direta da transição de fases, quando realizado em uma célula PVT visual, ou por métodos que localizam a razão máxima de derivadas dV/dp a partir dos pontos experimentais. A razão máxima de derivadas é uma métrica de localização do ponto de saturação devido à brusca mudança na compressibilidade observada da região monofásica para a bifásica.

Para *black oil*, a qualidade do teste de CCE é definida pelo coeficiente de determinação entre as pressões abaixo do ponto de saturação e seus correspondentes fatores- Y . Este fator mede a razão das variações de pressão e volume na região bifásica, na qual amostras que liberam muito volume de gás apresentam baixos fatores- Y , enquanto óleos com menores RGOs apresentam altos valores de fator- Y [5]. O fator- Y é dado por:

$$\text{fator-}Y = \frac{\frac{p_{\text{sat}}}{p} - 1}{\frac{V}{V_{\text{sat}}} - 1} \quad (2.4)$$

em que p representa a pressão, V o volume e o sobrescrito sat indica a condição de saturação. Nesse contexto, um teste de CCE é considerado de boa qualidade quando a curva do fator- Y em função de p apresenta comportamento linear crescente, com coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,9. A Figura 2.2 apresenta o resultado de um experimento de CCE com determinação visual do ponto de saturação de um *black oil*, bem como a respectiva curva do fator- Y , evidenciando que o ensaio foi bem-sucedido.

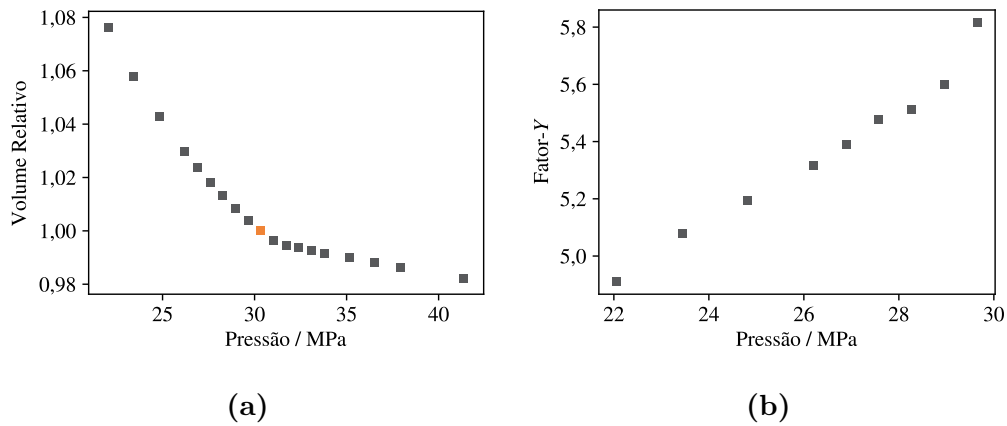


Figura 2.2: Resultados de um teste de expansão a composição constante para amostra de *black oil*: (a) curva $V_{\text{rel}} \times p$ contendo o (■) ponto de saturação e (b) curva do fator- Y .

Para fluidos em que a visualização do ponto de saturação não é nítida, como os que possuem coloração intensa, a localização gráfica do ponto de saturação é um recurso alternativo. A determinação gráfica para amostras de óleos voláteis, gases condensados e até *black oils* contendo elevado teor de CO_2 é mais complexa, pois

a variação da compressibilidade entre as duas regiões do ensaio de CCE é menor, atenuando-se a razão máxima de derivadas. Para tais casos, em vez de se avaliar um conjunto de dados $V \times p$, faz-se uso do logaritmo da função- Y estendida (Y^{EXT}) conforme proposto em HOSEIN *et al.* [21] e definida a seguir:

$$Y^{\text{EXT}} = \frac{1 - \frac{p}{p^i}}{\frac{V}{V^i} - 1} \quad (2.5)$$

em que o sobrescrito i se refere ao ponto inicial do ensaio de CCE. Com tal função, avalia-se o ponto de máxima razão de derivadas $d(\log_{10} Y^{\text{EXT}})/dp$ para a obtenção da pressão de saturação.

Após a determinação de p_{sat} e V_{sat} , são reportados o volume relativo (V_{rel}) ao longo de todo o teste, bem como a densidade mássica (ρ_m) e o coeficiente de compressibilidade isotérmica (κ_T) na região monofásica, definidos pelas seguintes equações:

$$V_{\text{rel}} = \frac{V}{V_{\text{sat}}} \quad (2.6)$$

$$\rho_m = \frac{m^{\text{PVT}}}{V} \quad (2.7)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.8)$$

em que m^{PVT} é a massa de fluido contido na célula PVT.

2.2.2 LIBERAÇÃO DIFERENCIAL

O teste de liberação diferencial (DL, do inglês *Differential Liberation*) representa de forma mais adequada o processo de separação que ocorre no reservatório. Esse ensaio é direcionado a amostras de *black oil* e de óleo volátil, nas quais a liberação do gás provoca alterações na composição global do sistema de hidrocarbonetos. O teste de DL fornece informações sobre o encolhimento do óleo e a densidade do óleo residual em função da pressão, além da quantidade e das propriedades do gás produzido [5, 20].

A Figura 2.3 representa esquematicamente o experimento de DL. Uma amostra de fluido de reservatório é injetada em uma célula PVT, mantida a pressão e temperatura constantes. A pressão inicial deve ser superior à de saturação, e a temperatura empregada normalmente corresponde à do próprio reservatório. Ao se atingirem pressões inferiores a do ponto de saturação, uma vez que o equilíbrio líquido-vapor já esteja estabelecido, o gás produzido é liberado sob pressão constante. Assim, a porção líquida permanece na célula e segue para o próximo estágio. Tipicamente, selecionam-se de cinco a seis valores de pressão, entre a pressão de

saturação e a atmosférica, como estágios do experimento de DL [5, 20].

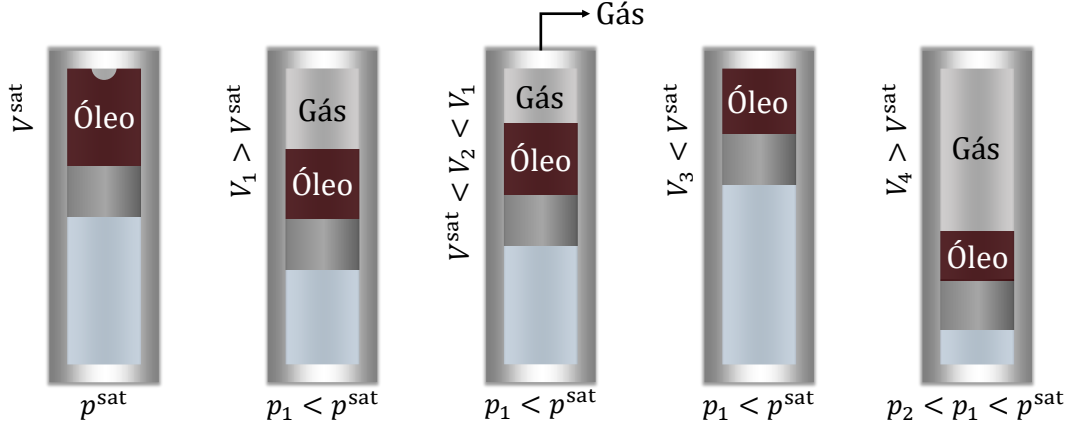


Figura 2.3: Representação esquemática do teste de liberação diferencial.

Os resultados advindos da DL versam sobre propriedades inerentes às fases líquida e gasosa. Esses resultados são apresentados em maior detalhe a seguir.

2.2.2.1 Fator Volume de Formação do Óleo

TRIGGIA [2] definiu o fator volume de formação do óleo (B_o ou FVF do óleo) como a razão entre o volume que a fase líquida de um fluido de reservatório ocupa em determinada condição de pressão e temperatura e o volume ocupado pelo líquido nas condições-padrão. De forma equivalente, esse fator indica o volume de fluido a uma condição (p, T) qualquer que produz 1 m^3 de óleo nas condições-padrão (0,1 MPa; 288,7 K).

$$B_o(p, T) = \frac{V_o(p, T)}{V_o^0} \quad (2.9)$$

Experimentalmente, o volume do óleo a (p, T) do estágio da DL pode ser lido diretamente na célula PVT após a liberação do gás produzido. O volume nas condições-padrão pode ser obtido lendo-se o volume final do óleo residual mediante resfriamento da célula a 288,7 K.

2.2.2.2 Razão de Solubilidade

PEDERSEN *et al.* [5] destacaram que a razão de solubilidade (R_s) é uma das mais importantes quantidades medidas em um experimento de DL. A razão de solubilidade de um óleo em determinado estágio do DL é calculada pela razão entre o volume de gás, nas condições-padrão, ainda dissolvido no fluido de reservatório e o volume do óleo residual também nas condições-padrão.

Operacionalmente, após a eliminação do gás liberado no estágio s , a parcela de gás ainda dissolvido no óleo se refere ao somatório dos volumes de gás (V_g) que

serão liberados do estágio $s + 1$ até o último estágio (N_s). A Equação 2.10 mostra o cálculo da razão de solubilidade:

$$R_s(p^s, T) = \frac{\sum_{i=s+1}^{N_s} V_g(p^i, T)}{V_o^0} \quad (2.10)$$

2.2.2.3 Fator Volume de Formação do Gás

De maneira análoga ao B_o , o fator volume de formação do gás (B_g ou FVF do gás) indica a alteração volumétrica que um gás sofre ao passar das condições de reservatório para as de superfície. Por definição, esse fator corresponde à razão entre o volume ocupado pelo gás nas condições de célula PVT e o volume que o mesmo gás ocupa nas condições-padrão [5, 20]. O cálculo do FVF do gás é expresso pela Equação 2.11:

$$B_g(p, T) = \frac{V_g(p, T)}{V_g^0} \quad (2.11)$$

A determinação do volume de gás nas condições-padrão é realizada mediante expansão controlada, seguida de resfriamento, sendo o gás produzido acondicionado em um gasômetro para a medição precisa do seu volume.

2.2.2.4 Fator Z do Gás

O fator de desvio do gás (Z) se refere ao fator Z do gás liberado na pressão do estágio. Assumindo-se que $Z = 1$ nas condições-padrão, o fator Z é obtido através da Equação 2.12 [5, 20].

$$Z = \left(\frac{p}{p^0} \right) \left(\frac{V}{V^0} \right) \left(\frac{T^0}{T} \right) \quad (2.12)$$

2.2.2.5 Gravidade do Gás

A gravidade do gás (γ_g) é calculada pela razão da massa molar média do gás liberado, obtida através da composição fornecida pela análise cromatográfica, e a massa molar do ar (28,964 g/mol):

$$\gamma_g = \frac{M_g}{M_{ar}} \quad (2.13)$$

em que a massa molar média do gás é dada por:

$$M_g = \sum_{i=1}^{N_c} z_i M_i \quad (2.14)$$

sendo z_i a fração molar e M_i é a massa molar do componente i presente no gás contendo N_c componentes.

2.2.3 DEPLEÇÃO A VOLUME CONSTANTE

O experimento de depleção a volume constante (CVD, do inglês *Constant Volume Depletion*) é empregado na caracterização de gases condensados e óleos voláteis, com o objetivo de simular o comportamento do reservatório sob depleção e a consequente variação composicional [5, 20].

Conforme ilustrado na Figura 2.4, o fluido é submetido a uma série de expansões sucessivas, seguidas da retirada do excesso de volume em relação ao volume de saturação (V_{sat}), previamente determinado no experimento de CCE. À medida que a depleção prossegue, ocorre a formação de condensado proveniente do gás inicialmente presente na célula. O procedimento é tipicamente conduzido em seis estágios e é encerrado quando a pressão atinge aproximadamente 5 MPa [5].

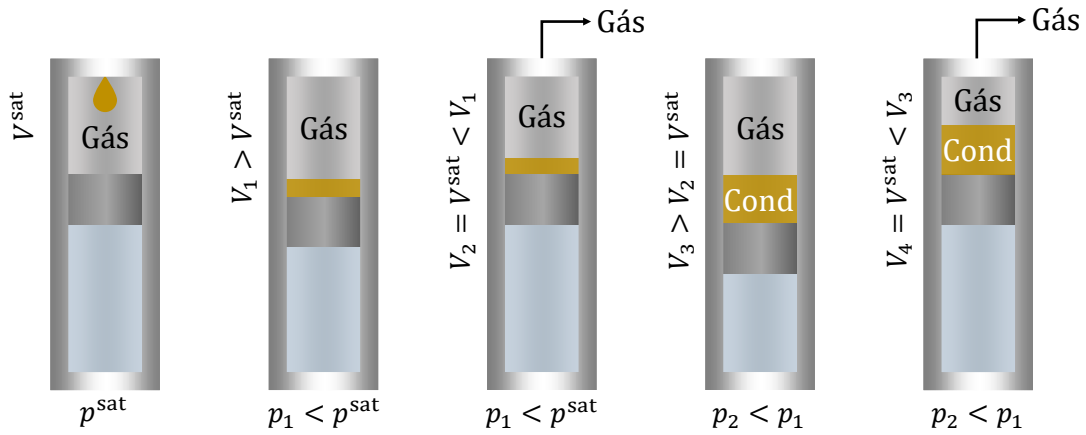


Figura 2.4: Representação esquemática do teste de depleção a volume constante.

Os principais resultados obtidos no experimento de CVD incluem o fator de compressibilidade do gás, o fator de compressibilidade em regime bifásico e a saturação de líquido retrógrado [5, 20].

2.2.3.1 Fator Z de Duas Fases

AHMED [20] definiu o fator Z de duas fases (Z_{2f}) como um valor que representa a compressibilidade total de todo o fluido remanescente (gás e condensado) na célula PVT, sendo calculado como:

$$Z_{2f} = \frac{pV_{\text{sat}}}{(n^i - n_{\text{gp}})RT} \quad (2.15)$$

em que n^i corresponde ao número inicial de mols e n_{gp} ao número de mols de gás produzido, definidos como:

$$n^i = \frac{m^{\text{PVT}}}{M} \quad (2.16)$$

$$n^{\text{gp}} = \frac{p^0 V_{\text{gp}}^0}{RT} \quad (2.17)$$

em que m^{PVT} é a massa injetada da amostra na célula PVT e V_{gp}^0 é o volume de gás produzido medido em condições-padrão em um gasômetro.

2.2.3.2 Saturação de Líquido Retrógrado

AHMED [20] também definiu a saturação de líquido retrógrado (S_1) como a fração do volume inicial $V^i = V_{\text{sat}}$ que corresponde ao volume de condensado formado:

$$S_1 = \frac{V_1(p, T)}{V_{\text{sat}}} \quad (2.18)$$

em que $V_1(p, T)$ corresponde ao volume de líquido formado nas condições (p, T) do teste de CVD.

2.3 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL

Além da determinação das propriedades PVT, a análise composicional desempenha um papel essencial na caracterização de fluidos de reservatório. No entanto, a complexidade intrínseca das frações mais pesadas do petróleo impede abordagens que o considere um fluido perfeitamente definido em termos de componentes individuais. Nesse contexto, torna-se necessária a adoção de metodologias de caracterização composicional do óleo, capazes de converter as frações pesadas em componentes compatíveis com os modelos termodinâmicos empregados na simulação.

A impossibilidade de uma caracterização completa dos milhares de componentes de um fluido de reservatório leva à sua representação composicional em termos de uma fração C_{7+} . Essa fração abrange uma ampla faixa de pontos de ebulição e contém compostos mais complexos e pesados [22].

A partir de informações conhecidas sobre a fração C_{7+} , como fração molar, massa molar e gravidade específica, é possível expressá-la em termos de subfrações arbitrárias denominadas pseudocomponentes, em um processo conhecido como pseudorização. O sucesso de uma simulação clássica baseada em EdE depende tanto da metodologia de pseudorização quanto da qualidade dos dados experimentais disponíveis.

Aplicações envolvendo equilíbrio de fases requerem o uso de EdEs, nas quais cada pseudocomponente construído necessita da especificação da pressão crítica (p_c), temperatura crítica (T_c) e fator acêntrico (ω) para equações cúbicas, além de outros parâmetros adicionais para modelos não cúbicos. Ademais, os parâmetros de interação binária (BIPs) são necessários para ajustar modelos contendo regras de mistura aos dados experimentais.

A destilação de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) é a técnica-chave para caracterizar a fração C_{7+} , permitindo a determinação das quantidades mássicas e molares, gravidade específica, massa molar e ponto de ebulição de cada corte. Para fins de parametrização de equações de estado (EdEs), RIAZI [4] apresentou uma série de correlações que utilizam dados experimentais de subfrações de óleo cru obtidas por destilação PEV.

Na ausência de aparato para destilação PEV, a caracterização da fração C_{7+} pode se basear na análise composicional por cromatografia e nos dados de gravidade específica e massa molar apresentados em bases de dados, como as de RIAZI [4] e KATZ e FIROOZABADI [23], que reúnem propriedades médias obtidas a partir da caracterização de diversos óleos. Tais dados possibilitam a construção de uma distribuição molar, relacionando frações e massas molares do óleo analisado. WHITSON *et al.* [22] definiram a distribuição molar como a relação entre a quantidade molar acumulada e uma função da massa molecular acumulada.

Para descrever a distribuição molar, empregam-se funções de distribuição, que geralmente assumem que a distribuição na fração C_{7+} decai exponencialmente. Essas funções utilizam uma separação consistente de frações em função dos números de carbono único (SCN, do inglês *Single Carbon Numbers*). Tais funções de distribuição estão detalhadas a seguir.

2.3.1 FUNÇÕES DE DISTRIBUIÇÃO

Sendo obras de referência para a caracterização de frações de petróleo, ambos RIAZI [4] e WHITSON *et al.* [22] detalham dois modelos de distribuição molar: o exponencial e o gama. Adicionalmente, RIAZI [4] propôs um modelo de distribuição generalizada com dois parâmetros.

2.3.1.1 Modelo Exponencial

O modelo exponencial é a forma mais simples de expressar a distribuição de grupos SCN em fluidos de reservatório. Esse modelo apresenta boa capacidade preditiva para gases condensados, mas geralmente não descreve adequadamente a distribuição de óleos crus e fluidos de reservatório mais pesados.

De acordo com PEDERSEN *et al.* [5], estudos anteriores observaram uma relação aproximadamente linear entre o número de carbonos de uma fração i (CN_i) acima de C_6 e o logaritmo da fração molar correspondente (z_i):

$$\ln z_i = A_N + B_N \cdot CN_i \quad (2.19)$$

em que A_N e B_N são constantes específicas de cada mistura.

A Equação 2.19 pode ser modificada para incluir a massa molar das frações pesadas C_{7+} utilizando-se:

$$M_i = 14CN_i - 4 \quad (2.20)$$

e obtém-se então:

$$\ln z_i = A_M + B_M \cdot M_i \quad (2.21)$$

que pode ser expressa na forma exponencial:

$$z_i = A_M \exp(B_M \cdot M_i) \quad (2.22)$$

Ressalta-se que os parâmetros A_N e A_M , bem como B_N e B_M , assumem valores distintos conforme a variável indexadora escolhida (CN ou M).

2.3.1.2 Modelo de Distribuição Gama

A distribuição gama de três parâmetros é um modelo mais geral para descrever distribuições molares, sendo aplicável a uma faixa mais ampla de fluidos de reservatório, incluindo *black oils*. Segundo WHITSON *et al.* [22], a distribuição gama foi capaz de descrever a distribuição molar de 44 amostras de óleos e condensados com um desvio absoluto médio de $2,5 \text{ g mol}^{-1}$.

A função densidade de probabilidade da distribuição gama é dada por:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{M - \eta}{\beta}\right]}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (2.23)$$

em que Γ é a função gama:

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.24)$$

e β é definido como:

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (2.25)$$

A massa molar média de uma fração C_{n+} é calculada como:

$$M_{C_{n+}} = \frac{\sum_{i=n}^{\infty} z_i M_i}{\sum_{i=n}^{\infty} z_i} \quad (2.26)$$

Os três parâmetros da distribuição gama são: α , η e $M_{C_{7+}}$, em que α define a forma da distribuição, η é interpretado como a massa molar mínima existente na

fração C_{7+} , $M_{C_{7+}}$ é a massa molar média da fração C_{7+} [22].

A área total sob a curva $p(M)$, integrada de $M = \eta$ até $M \rightarrow \infty$, é igual a 1. Assim, a área de uma seção delimitada pela faixa de massas molares M_{i-1} e M_i corresponde à fração molar normalizada $z_i/z_{C_{7+}}$. Definindo $P(M_i)$ como a área acumulada sob $p(M)$ desde η até M_i , tem-se:

$$z_i = z_{C_{7+}} [P(M_i) - P(M_{i-1})] \quad (2.27)$$

em que:

$$P(M) = \exp(-M_b) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{M_b^{\alpha+j}}{\Gamma(\alpha+1+j)} \quad (2.28)$$

de modo que o somatório é truncado quando o j -ésimo termo atinge valor menor ou igual a $1 \cdot 10^{-8}$. Além disso, o parâmetro M_b definido como:

$$M_b = \frac{M - \eta}{\beta} \quad (2.29)$$

Por consequência, a massa molar média da subfração i é calculada por:

$$M_i = \eta + \alpha\beta \cdot \frac{P_1(M_i) - P_1(M_{i-1})}{P(M_i) - P(M_{i-1})} \quad (2.30)$$

em que $P_1(M)$ é definido pela Equação 2.28 com o somatório iniciando em $j = 1$.

2.3.1.3 Modelo de Distribuição Generalizada

RIAZI [4] propôs um modelo de distribuição com o objetivo de descrever a gravidade específica de frações *plus* pesadas de diferentes tipos de misturas de petróleo, como óleos pesados e resíduos. Esse modelo é dado por:

$$P^* = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{z^*} \right) \right]^{1/B} \quad (2.31)$$

em que:

$$P^* = \frac{P - P_0}{P_0} \quad (2.32)$$

$$z^* = 1 - z_{ac} \quad (2.33)$$

em que P é uma propriedade do óleo (como ponto de ebulição, massa molar, índice de refração ou gravidade específica), P_0 é um parâmetro específico da distribuição para cada propriedade, e z_{ac} é a fração molar acumulada.

2.3.2 DETERMINAÇÃO DE PSEUDOCOMPONENTES

WHITSON *et al.* [22] descreveram o procedimento para a determinação de frações

C₇₊ pela aplicação da quadratura Gauss–Laguerre na função de distribuição gama, enquanto RIAZI [4] descreveu a abordagem de determinação dessas frações pela delimitação de faixas de SCN. Sendo assim, cada metodologia está descrita nas subseções a seguir.

2.3.2.1 Pseudorização por Quadratura Gaussiana

Utilizando-se a quadratura de Gauss–Laguerre, a fração C₇₊ é dividida em uma quantidade de subfrações que corresponde ao número de pontos da quadratura. Os pontos y e os pesos w da quadratura de Gauss–Laguerre para diversos pontos podem ser consultados em ABRAMOWITZ e STEGUN [24]. Essa abordagem consiste em realizar a integração numérica da distribuição molar da seguinte forma:

$$\int_0^\infty F(P^*)dP^* = \int_0^\infty f(y)\exp(-y)dy = \sum_{i=1}^{N_p} w_i f(y_i) = 1 \quad (2.34)$$

em que N_p é o número de pontos da quadratura, w_i são os pesos, y_i são os pontos da quadratura e $f(y)$ é uma função contínua.

Para a distribuição generalizada, considerando $y = (B/A)(P^*)^B$, obtém-se $f(y) = 1$, logo, a fração molar do pseudocomponente i (z_i) é igual ao peso da quadratura w_i . Reescrevendo P_i em função de y_i , tem-se:

$$P_i = P_0 \left[1 + \left(\frac{A}{B} \right)^{1/B} (y_i)^{1/B} \right] \quad (2.35)$$

Já para a distribuição gama, $f(y)$ se torna:

$$f(y) = \frac{y^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \quad (2.36)$$

de modo que a fração molar do pseudocomponente i é calculada como:

$$z_i = w_i f(y_i) = w_i \frac{y_i^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \quad (2.37)$$

e a respectiva massa molar M_i é obtida por:

$$M_i = y_i \beta + \eta \quad (2.38)$$

2.3.2.2 Pseudorização por Faixa de Número de Carbonos

Nesta abordagem, RIAZI [4] descreveu que a fração C₇₊ é dividida em grupos delimitados por SCNs, comumente em cinco grupos. Os valores de massa molar para os limites inferior (M_n^-) e superior (M_n^+) de cada grupo de SCN podem ser

obtidos a partir das seguintes relações:

$$M_n^- = M_{n-1}^+ \quad (2.39)$$

$$M_n^+ = \frac{M_n + M_{n+1}}{2} \quad (2.40)$$

em que M_n e M_{n+1} são as massas molares dos grupos n e $n + 1$ de SCN.

Pela distribuição gama, a fração molar z_i e a massa molar da subfração i são obtidas pelas Equações 2.37 e 2.38. Já pela distribuição generalizada ajustada à massa molar, a fração molar z_i é obtida por:

$$z_i = \exp \left[-\frac{B}{A} (M_n^{-,*})^B \right] - \exp \left[-\frac{B}{A} (M_n^{+,*})^B \right] \quad (2.41)$$

enquanto a massa molar média da subfração i é dada por:

$$M_i^{\text{avg},*} = \frac{1}{z_i} \left(\frac{A}{B} \right)^{1/B} \left[\Gamma \left(1 + \frac{1}{B}, \frac{B}{A} (M_n^{-,*})^B \right) - \Gamma \left(1 + \frac{1}{B}, \frac{B}{A} (M_n^{+,*})^B \right) \right] \quad (2.42)$$

em que $\Gamma(a, q)$ é a função gama incompleta definida como:

$$\Gamma(a, q) = \int_q^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad (2.43)$$

2.3.3 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES

Para a modelagem tradicional via EdE cúbica, busca-se obter p_c , T_c e ω para cada pseudocomponente definido. RIAZI [4] e WHITSON *et al.* [22] compilaram as principais correlações disponíveis para diversas propriedades de frações C_{7+} .

Paralelamente, a literatura tem apresentado estratégias baseadas em contribuição de grupos para a determinação das propriedades termofísicas de compostos ainda não tratados por EdEs cúbicas, devido à ausência de registros experimentais desses parâmetros.

Nas subseções a seguir, são apresentadas as principais correlações para as propriedades críticas e para o fator acêntrico de frações C_{7+} e as abordagens por contribuição de grupo aplicáveis a compostos com propriedades ainda não definidas. Nessas correlações, as unidades admitidas são g mol^{-1} para M , MPa para p , $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ para v e K para T .

2.3.3.1 Predição da Gravidade Específica

Para prever a gravidade específica das frações, os métodos de Riazi–Daubert requerem também a temperatura de ebulição normal (T_{eb}) e o parâmetro de Huang (I), função do índice de refração. As expressões variam conforme a massa molar da

fração abordada [4]:

$$\text{SG} = \begin{cases} 2,4381 \cdot 10^7 \exp(-4,194 \cdot 10^{-4} T_{\text{eb}} - \\ - 23,5535I + 3,9874 \cdot 10^{-3} T_{\text{eb}} I) \cdot \\ \cdot T_{\text{eb}}^{-0,3418} I^{6,9195}, & M < 300 \text{ g/mol} \\ 3,3131 \cdot 10^4 \exp(-8,77 \cdot 10^{-4} M - \\ - 15,0496I + 3,247 \cdot 10^{-3} MI) \cdot \\ \cdot M^{-0,01153} I^{4,9557}, & 300 \text{ g/mol} \leq M \leq 700 \text{ g/mol} \end{cases} \quad (2.44)$$

SOREIDE [25] desenvolveu uma correlação baseada em 843 frações de destilação PEV obtidas a partir de 68 amostras de frações C_{7+} de fluidos de reservatório [22]:

$$\text{SG} = 0,2855 + C_f(M_i - 66)^{0,13}, \quad (2.45)$$

em que C_f comumente assume valores entre 0,27 e 0,31, sendo determinado para uma amostra C_{7+} ao satisfazer a seguinte relação:

$$\text{SG} = \frac{z_{C_{7+}} M_{C_{7+}}}{\sum_{i=1}^N \frac{z_i M_i}{\text{SG}_i}} \quad (2.46)$$

TSONOPOULOS [26] recomendou a seguinte expressão para obter a gravidade específica de resíduos pesados a partir da T_{eb} destes:

$$\text{SG} = 0,553461 + 1,15156T_o - 0,708142T_o^2 + 0,196237T_o^3 \quad (2.47)$$

$$T_o = 1,8T_{\text{eb}} - 459,67 \quad (2.48)$$

entretanto, seu uso não é recomendado para hidrocarbonetos puros ou frações de petróleo devido à baixa acurácia.

Na ausência de uma curva PEV, os dados de SG para cada fração não estão disponíveis. Assim, buscam-se correlações que dependam unicamente de M . Como a correlação de AHMED [20] aponta uma diminuição de SG para números de carbono (CN) maiores que 70, DUAN *et al.* [27] apresentaram a seguinte correlação logarítmica:

$$\text{SG} = 0,1129 \ln(\text{CN}) + 0,5203 \quad (2.49)$$

2.3.3.2 Predição da Temperatura de Ebulição Normal

De maneira similar àquela para a predição da gravidade específica, as correlações de Riazi–Daubert também permitem a obtenção da temperatura de ebulição normal (T_{eb}):

$$T_{eb} = \begin{cases} 3,76587 \exp(3,7741 \cdot 10^{-3}M + \\ + 2,98404SG - 4,25288 \cdot 10^{-3}MSG) \cdot \\ \cdot M^{0,40167}SG^{-1,58262}, & M < 300 \text{ g/mol} \\ \\ 9,3369 \exp(1,6514 \cdot 10^{-4}M + \\ + 1,4103SG - 7,5152 \cdot 10^{-4}MSG) \cdot \\ \cdot M^{0,5369}SG^{-0,7276}, & 300 \text{ g/mol} \leq M \leq 700 \text{ g/mol} \end{cases} \quad (2.50)$$

Das mesmas 843 amostras de destilação PEV, SOREIDE [25] também desenvolveu uma correlação para T_{eb} , assumindo que o ponto de ebulição de moléculas muito grandes tende a um valor de 1071,28 K:

$$T_{eb} = 1071,28 - 9,417 \cdot 10^4 \exp(-4,922 \cdot 10^{-3}M - 4,7685SG + \\ + 3,462 \cdot 10^{-3}MSG)M^{-0,03522}SG^{3,266} \quad (2.51)$$

2.3.3.3 Predição da Pressão e Temperatura Críticas

Os métodos de Riazi–Daubert [28] também se aplicam à obtenção da pressão crítica (p_c) e da temperatura crítica (T_c):

$$p_c = \begin{cases} 3,1958 \cdot 10^4 \exp(-8,505 \cdot 10^{-3}T_{eb} - \\ - 4,8014SG + 5,749 \cdot 10^{-3}T_{eb}SG) \cdot \\ \cdot T_{eb}^{-0,4844}SG^{4,0846}, & 70 \text{ g/mol} \leq M < 300 \text{ g/mol} \\ \\ 0,69575 \cdot \exp(-1,35 \cdot 10^{-2}T_{eb} - \\ - 0,3129SG + 9,174 \cdot 10^{-3}T_{eb}SG) \cdot \\ \cdot T_{eb}^{0,6791}SG^{-0,6807}, & 300 \text{ g/mol} \leq M \leq 700 \text{ g/mol} \end{cases} \quad (2.52)$$

$$T_c = \begin{cases} 9,5233 \exp(-9,314 \cdot 10^{-4} T_{eb} - \\ - 0,544442 SG + 6,4791 \cdot 10^{-4} T_{eb} SG) \cdot \\ \cdot T_{eb}^{0,81067} SG^{0,53691}, & 70 \text{ g/mol} \leq M < 300 \text{ g/mol} \\ 35,9413 \exp(-6,9 \cdot 10^{-4} T_{eb} - \\ - 1,4442 SG + 4,91 \cdot 10^{-4} T_{eb} SG) \cdot \\ \cdot T_{eb}^{0,7293} SG^{1,2771}, & 300 \text{ g/mol} \leq M \leq 700 \text{ g/mol} \end{cases} \quad (2.53)$$

Já KESLER e LEE [29] propuseram as seguintes correlações para a estimação da pressão e temperatura críticas para a faixa de massas molares de 70–700 g/mol ($\sim C_5$ – C_{50}):

$$T_c = 189,8 + 450,6 SG + (0,4244 + 0,1174 SG) T_{eb} + (0,1441 - 1,0069 SG) \cdot \frac{10^5}{T_{eb}} \quad (2.54)$$

$$\ln \left(\frac{p_c}{0,1 \text{ MPa}} \right) = 5,689 - \frac{0,0566}{SG} - \left(0,43639 + \frac{4,1216}{SG} + \frac{0,21343}{SG^2} \right) \cdot 10^{-3} T_{eb} + \\ + \left(0,47579 + \frac{1,182}{SG} + \frac{0,15302}{SG^2} \right) \cdot 10^{-6} T_{eb}^2 - \\ - \left(2,4505 + \frac{9,9099}{SG^2} \right) \cdot 10^{-10} T_{eb}^3 \quad (2.55)$$

CAVETT [30] desenvolveu correlações empíricas para T_c e p_c em função da temperatura de ebulição normal e do grau API, fornecendo boas estimativas para tais coordenadas críticas de frações leves e médias do petróleo em alguns casos.

TWU [31] inicialmente propôs correlações das propriedades críticas, da gravidade específica e da massa molar de n -alcanos em termos do ponto de ebulição normal. Para descrever a propriedade de diferentes grupos de hidrocarbonetos, admitiu-se a diferença entre a gravidade específica do grupo abordado e a do n -alcano correspondente como um segundo parâmetro das correlações de Twu. Tais correlações são aplicáveis a hidrocarbonetos maiores que C_{20} .

A partir das propriedades críticas de compostos aromáticos, TSONOPOULOS *et al.* [32] propuseram as seguintes correlações para a obtenção da temperatura e pressão críticas de produtos da liquefação de carvão e frações de petróleo ricas em aromáticos:

$$\log_{10} T_c = 1,20016 + 0,61954 \log_{10} T_{eb} + 0,48262 \log_{10} SG + 0,67365 (\log_{10} SG)^2 \quad (2.56)$$

$$\log_{10} \left(\frac{p_c}{0,1 \text{ MPa}} \right) = 7,737498 - 2,15833 \log_{10} T_{\text{eb}} + 3,35417 \log_{10} \text{SG} + 5,64019 (\log_{10} \text{SG})^2 \quad (2.57)$$

2.3.3.4 Predição do Volume Crítico

Conforme exposto por RIAZI [4], o volume molar crítico, v_c , é uma propriedade crítica que não é diretamente utilizada nos cálculos com EdEs, mas é empregada na predição de BIPs e no cálculo do fator de compressibilidade crítico (Z_c) uma entrada para algumas translações de volume para EoS cúbicas.

Os métodos de Riazi–Daubert também são aplicáveis ao cálculo de v_c pelas seguintes expressões:

$$v_c = \begin{cases} 1,7842 \cdot 10^{-10} T_{\text{eb}}^{2,3829} \text{SG}^{-1,683}, & 5 \leq \text{CN} \leq 35 \\ 6,2 \cdot 10^4 \exp(-7,58 \cdot 10^{-3} T_{\text{eb}} - 28,5524 \text{SG} + \\ + 1,172 \cdot 10^{-2} T_{\text{eb}} \text{SG}) T_{\text{eb}}^{1,20493} \text{SG}^{17,2074}, & \text{CN} > 35 \end{cases} \quad (2.58)$$

Já HALL e YARBOROUGH [33] propuseram uma correlação simples em termos de M e SG , útil para frações pesadas que não possuem dados de destilação, para a predição do volume crítico:

$$v_c = 1,56 \cdot 10^{-6} M^{1,15} \text{SG}^{-0,7935} \quad (2.59)$$

2.3.3.5 Predição do Fator Acêntrico

O fator acêntrico (ω) é um parâmetro que não é medido diretamente, dependendo da acurácia dos valores das propriedades críticas e das pressões de vapor (p^v), quando a Equação 2.60 é utilizada. RIAZI [4] aponta que todas as tentativas de correlacionar ω com T_{eb} e SG falharam, indicando que o uso de correlações para pressões de vapor na Equação 2.60 gerou melhores resultados:

$$\omega = -\log_{10} p_r^v - 1 \quad (2.60)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (2.61)$$

Alguns métodos que utilizam T_{eb} , T_c e p_c para descrever o fator acêntrico ganharam popularidade. Dentre esses está o de LEE e KESLER [34] que, a partir de uma correlação proposta para pressão de vapor, propuseram as seguintes relações para a obtenção do fator acêntrico para hidrocarbonetos menores que C_{20} ($T_{\text{ebr}} \leq$

0,8):

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{0,101325 \text{ MPa}}\right) - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{\text{ebr}}} + 1,28862 \ln T_{\text{ebr}} - 0,169347(T_{\text{ebr}})^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{T_{\text{ebr}}} - 13,4721 \ln T_{\text{ebr}} + 0,43577(T_{\text{ebr}})^6} \quad (2.62)$$

$$T_{\text{ebr}} = \frac{T_{\text{eb}}}{T_c} \quad (2.63)$$

Complementando a faixa de aplicação da Equação 2.62, KESLER e LEE [29] propuseram a seguinte relação para $T_{\text{ebr}} \geq 0,8$:

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_W - 0,007465K_W^2 + 8,359T_{\text{ebr}} + \frac{1,408 - 0,01063K_W}{T_{\text{ebr}}} \quad (2.64)$$

em que K_W é o fator de caracterização de Watson, definido por:

$$K_W = \frac{(1,8T_{\text{eb}})^{1/3}}{\text{SG}} \quad (2.65)$$

Na ausência de dados de K_W , a Equação 2.62 pode ser aplicada para compostos mais pesados sem perda significativa de acurácia sobre ω .

A literatura também dispõe dos métodos de EDMISTER e LEE [35] (Equação 2.66) e de KORSTEN [36] (Equação 2.67), desenvolvidos a partir da equação de Clapeyron (Equação 2.68):

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_{\text{ebr}}}{1 - T_{\text{ebr}}} \left[\log_{10} \left(\frac{p_c}{0,101325 \text{ MPa}} \right) \right] - 1 \quad (2.66)$$

$$\omega = 0,5899 \frac{(T_{\text{ebr}})^{1,3}}{1 - (T_{\text{ebr}})^{1,3}} \left[\log_{10} \left(\frac{p_c}{0,101325 \text{ MPa}} \right) \right] - 1 \quad (2.67)$$

$$\ln p_r^v = \left[\ln \left(\frac{p_c}{0,101325 \text{ MPa}} \right) \right] \frac{T_{\text{ebr}}}{1 - T_{\text{ebr}}} \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (2.68)$$

RIAZI [4] aponta que a equação de EDMISTER e LEE [35] subestima o fator acêntrico de compostos pesados, enquanto a expressão de KORSTEN [36] gera erros menores para hidrocarbonetos puros. De maneira geral, os dois modelos são menos acurados do que a correlação de LEE e KESLER [34]. Já CHEN *et al.* [37] desenvolveram uma correlação (Equação 2.69) a partir da equação de Antoine, mostrando-se mais acurada do que os métodos de EDMISTER e LEE [35] e de LEE e KESLER [34]:

$$\omega = \frac{0,3(0,2803 + 0,4789T_{\text{ebr}}) \log_{10} \left(\frac{p_c}{0,101325 \text{ MPa}} \right)}{(1 - T_{\text{ebr}})(0,9803 - 0,5211T_{\text{ebr}})} - 1 \quad (2.69)$$

2.3.3.6 Predição por Métodos de Contribuição de Grupos

As propriedades críticas também podem ser geradas a partir do conhecimento acerca da presença de grupos químicos na estrutura molecular de hidrocarbonetos maiores do que C_7 . BENSON [38] classificou os métodos de contribuição de grupos pela complexidade na decomposição da molécula, na qual os métodos de ordem zero consideram apenas contribuições atômicas, os métodos de primeira ordem representam uma molécula como grupos de átomos ou ligações químicas independentemente do entorno desses grupos, algo que os métodos de segunda ordem já passam a considerar como contribuição.

O método de JOBACK e REID [39] surgiu como uma melhoria daquele proposto por LYDERSEN [40], com métodos estatísticos eficientes, novos dados experimentais e a inclusão de grupos contendo nitrogênio, também ganhando popularidade pela facilidade de implementação. AMBROSE [41] já havia desenvolvido uma metodologia de contribuição de grupos distinta, mostrando-se mais acurada que a de LYDERSEN [40]. Inerente aos métodos de primeira ordem, havia a impossibilidade da diferenciação de isômeros [42].

Com o intuito de fornecer predições melhores, surgem os métodos de segunda ordem. O método desenvolvido por CONSTANTINOU e GANI [43] se aplica à predição das temperaturas de ebulição e de fusão normais, pressão, volume e temperatura críticos, entalpias padrão de vaporização e de formação a 298 K, bem como à energia de Gibbs padrão, tornando-se amplamente empregado em softwares de simulação de processos. Em 1995, tal abordagem foi estendida para a predição do fator acêntrico e do volume molar de líquido a 298 K [44]. Já no trabalho de MARRERO e GANI [45], incluíram-se contribuições de terceira ordem para uma representação detalhada de anéis aromáticos fundidos, sistemas de anéis aromáticos fundidos com anéis não-aromáticos e sistemas de anéis não fundidos ligados por cadeias, nos quais podem ocorrer diversos grupos funcionais.

LI *et al.* [46] propuseram um método que decompõe uma molécula em elementos e em ligações químicas para a predição de p_c , T_c e v_c de maneira similar aos métodos de contribuição de grupo. Recentemente, ZHOU *et al.* [47] compararam diferentes métodos de contribuição de grupo para a predição das propriedades críticas, apontando que enquanto o método elemento-ligação prediz melhor a temperatura crítica de compostos, o método de Joback se mostrou mais acurado para o cálculo da pressão e do volume críticos.

2.4 EQUILÍBRIO DE FASES

Após a determinação das propriedades dos componentes da mistura representativa do fluido de reservatório estudado, torna-se necessário selecionar o modelo que

fornece os resultados das simulações dos experimentos PVT. Como etapa preliminar, é preciso estabelecer os critérios para os cálculos de equilíbrio de fases e definir como adaptá-los ao modelo escolhido. Nesta seção, apresentam-se os critérios de isofugacidade e de estabilidade, amplamente aplicados na simulação PVT, bem como a aplicação desses critérios a equações de estado.

A direção de um processo espontâneo é regida pela minimização da energia livre de Gibbs de um sistema a pressão e temperatura constantes. Para um sistema contendo duas fases (α e β), a mudança diferencial da energia de Gibbs total (G) pode ser expressa como a soma dos diferenciais de cada fase [48]. No ponto de equilíbrio, em que a energia de Gibbs é mínima, obtém-se:

$$dG_{\text{sistema}} = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = 0 \quad (2.70)$$

em que dG^{α} e dG^{β} representam as variações diferenciais da energia de Gibbs das fases α e β , respectivamente.

O diferencial de G pode ser expresso como a soma das derivadas parciais em relação às variáveis independentes: pressão (p), temperatura (T) e número de mols do componente i (n_i). Pelas relações de Maxwell e pela definição de potencial químico, para um sistema contendo N_c componentes, tem-se:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} dT + \sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.71)$$

ou, de forma mais compacta, usando volume (V), entropia (S) e potencial químico do componente i (μ_i):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i dn_i \quad (2.72)$$

Considerando o sistema em equilíbrio mecânico e térmico com duas fases:

$$0 = \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (2.73)$$

e ocorrendo a seguinte relação entre as variações de número de mols para um sistema fechado:

$$dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} = 0 \quad (2.74)$$

o critério de equilíbrio de fases multicomponente é obtido como:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (2.75)$$

ou seja, no equilíbrio, o potencial químico de cada componente é igual em todas as

fases presentes.

2.4.1 CONDIÇÃO DE ISOFUGACIDADE

O conceito de fugacidade foi introduzido pelo físico-químico Gilbert Newton Lewis na tentativa de relacionar o potencial químico de uma espécie com a respectiva pressão parcial [48]. Sob temperatura constante e partindo-se de um estado de referência indicado com o subscrito 0, tem-se para um gás ideal:

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp = \bar{V}_i dp = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dp = \frac{RT}{p} dp \quad (2.76)$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) \quad (2.77)$$

em que p_i é a pressão parcial do componente i .

Na necessidade de uma propriedade termodinâmica que desempenhasse o mesmo papel da pressão parcial nos gases ideais, define-se a fugacidade como:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i p_i = \hat{\phi}_i z_i p \quad (2.78)$$

em que $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i , z_i é a fração molar do componente i na fase avaliada e o acento circunflexo indica que é uma propriedade da mistura. Logo, a expressão do potencial químico para sistemas reais torna-se:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right) \quad (2.79)$$

A condição de isofugacidade decorre da igualdade do potencial químico de um componente nas fases em equilíbrio. Aplicando-se a equação anterior em ambas as fases α e β , obtém-se:

$$\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^\alpha}{\hat{f}_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^0} \right) \quad (2.80)$$

É importante ressaltar que o potencial químico de referência depende tão somente do componente i e da temperatura T , e não da fase em que este se encontra. Assim, obtém-se que:

$$0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^\beta}{\hat{f}_i^\alpha} \right) \quad \therefore \quad \hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad \therefore \quad \hat{\phi}_i^\alpha z_i^\alpha p = \hat{\phi}_i^\beta z_i^\beta p \quad (2.81)$$

O uso da fugacidade nos cálculos de equilíbrio de fases também permite definir

o coeficiente de partição líquido-vapor:

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{\hat{\phi}_i^\alpha}{\hat{\phi}_i^\beta} = \frac{z_i^\beta}{z_i^\alpha} \quad (2.82)$$

2.4.2 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE

MICHELSSEN [49] apontou que um grande problema associado aos cálculos de *flash* em uma dada pressão e temperatura é o fato de que a quantidade de fases em equilíbrio não é conhecida de antemão. Além disso, caso as estimativas iniciais para o cálculo de equilíbrio de fases não sejam suficientemente acuradas, pode-se chegar a soluções triviais mesmo após extenso esforço computacional.

Baseado no critério do plano tangente proposto por BAKER *et al.* [50], MICHELSSEN [49] propôs métodos numéricos para determinar a estabilidade de uma fase. Partindo do surgimento de ϵ mols de uma fase incipiente (II) em equilíbrio com outra fase (I) a partir de uma única fase (0) contendo N mols, a variação na energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = G_I + G_{II} - G_0 = G(N - \epsilon) + G(\epsilon) - G_0 \quad (2.83)$$

Nesse contexto, MICHELSSEN [49] descreveu o termo G_I por uma série de Taylor truncada nos termos de primeira ordem em torno de N :

$$G_I = G(N) + \sum_{i=1}^{N_c} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N (N_{I,i} - N_i) = G_0 - \epsilon \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^0 y_i \quad (2.84)$$

em que y_i corresponde à fração molar do componente i na fase incipiente (II). Assim, o ΔG do sistema pode ser expresso por:

$$\Delta G = \epsilon \sum_{i=1}^{N_c} (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^0) y_i \quad (2.85)$$

e a função distância do plano tangente (tpd, do inglês: *tangent plane distance*) à energia de Gibbs é gerada pela correspondência entre variações de potencial químico e coeficientes de fugacidade:

$$\text{tpd}(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{N_c} y_i \left(\ln y_i + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}) - h_i \right) \quad (2.86)$$

onde:

$$h_i = \ln z_i + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{z}) \quad (2.87)$$

Para que uma fase seja estável, o surgimento de uma fase incipiente,

independentemente de sua composição, deve causar um aumento na energia livre de Gibbs ou mantê-la inalterada ($\Delta G \geq 0$). Isso significa que a função $\text{tpd}(\mathbf{y})$ deve ser maior ou igual a zero para toda a faixa de composições. Para garantir o cumprimento dessa exigência, é suficiente que a função, avaliada nos pontos estacionários – $\text{tpd}(\mathbf{y}^*)$, seja positiva [49]. Como nenhuma composição pode ser nula, admite-se o seguinte critério no cenário de estabilidade:

$$\text{tpd}(\mathbf{y}^*) = \sum_{i=1}^{N_c} y_i^* \left(\ln y_i^* + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}^*) - h_i \right) = \sum_{i=1}^{N_c} y_i^* k_i = \left(\sum_{i=1}^{N_c} y_i^* \right) K = K \geq 0 \quad (2.88)$$

Definindo-se uma nova variável $Y_i = y_i \exp(-K)$, que representa a quantidade de mols existentes na fase incipiente, o critério apresentado na Equação 2.88 pode ser reescrito na forma:

$$\ln y_i^* + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}^*) - h_i = K \quad \therefore \quad \ln Y_i^* + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}^*) - h_i = 0 \quad (2.89)$$

em que:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{j=1}^{N_c} Y_j} = \frac{Y_i}{\exp(-K)} \quad \therefore \quad Y = \sum_{j=1}^{N_c} Y_j = \exp(-K) \quad (2.90)$$

O critério de estabilidade ($K \geq 0$) agora implica em obter uma quantidade total de mols na fase incipiente menor do que 1 ($Y^* \leq 1$). Essa formulação alternativa permite conduzir uma minimização sem restrições, na qual a existência de um ponto estacionário com quantidade total de mols maior do que 1 já indica a instabilidade do sistema avaliado. Para executar a otimização, utiliza-se a função tpd modificada a partir de uma equivalência com a função tpd original.

$$\begin{aligned} \text{tpdm}(\mathbf{Y}) &= \left(1 - \sum_{i=1}^{N_c} Y_i \right) + \sum_{i=1}^{N_c} Y_i \left(\ln Y_i + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}) - h_i \right) = \\ &= 1 + \sum_{i=1}^{N_c} Y_i \left(\ln Y_i + \ln \hat{\phi}_i(\mathbf{y}) - h_i - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.91)$$

2.4.3 ALGORITMOS DE CÁLCULO

O primeiro trabalho que abordou computacionalmente o problema de *flash* foi o de RACHFORD e RICE [51]. Nele, foi apresentada a tão famosa equação de Rachford–Rice (Equação 2.92), utilizada em diversos algoritmos de cálculo de separação *flash*.

$$F(\beta) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)\beta + 1} \quad (2.92)$$

As primeiras propostas de resolução dessa equação envolviam a substituição sucessiva das constantes de equilíbrio líquido-vapor até que se anulasse a Equação 2.92, cuja convergência se limitava a casos em que os K_i s não eram significativamente dependentes da composição das fases líquida (x_i) e vapor (y_i) como misturas de hidrocarbonetos a baixas pressões [52]. Uma proposta de construção de envelope de fases com integração numérica da equação de Rachford–Rice foi apresentada no trabalho de BENNETT *et al.* [53], em que apontam que os métodos convencionais ainda seriam mais rápidos para cálculos pontuais de *flash*. Já MICHELSSEN [52] propôs o uso do cálculo de estabilidade para gerar estimativas iniciais para o método de Newton–Raphson estabelecendo um procedimento padrão na literatura.

MICHELSSEN e MOLLERUP [54] descrevem um algoritmo para o cálculo de equilíbrio de fases pelo método *full*-Newton. Esse algoritmo aplica o método de Newton–Raphson para resolver um ponto previamente conhecido ou que esteja suficientemente próximo de condições ideais, de forma que possa ser predito por correlações. A partir do resultado convergido, obtém-se a matriz Jacobiana, a qual permite gerar uma estimativa inicial precisa para outro conjunto de especificações. Assim, o método de Newton–Raphson evita divergências e possibilita a construção de curvas a partir de uma única estimativa inicial.

O desenvolvimento de algoritmos capazes de identificar todos os mínimos locais ou de determinar sistematicamente o mínimo global da função de estabilidade, dentro da região definida pelas restrições, permanece um desafio relevante na área. Diversos autores têm investigado métodos de otimização aplicados à avaliação de estabilidade termodinâmica. ZHU *et al.* [55] empregaram o método de recozimento simulado para resolver o problema de estabilidade. Posteriormente, LI e FIROOZABADI [56] aplicaram o método BFGS para cálculos de equilíbrio bifásico e trifásico, utilizando estimativas iniciais obtidas a partir da correlação de Wilson. Em seguida, PETITFRERE e NICHITA [57] resolveram tanto o problema de avaliação de estabilidade quanto o de equilíbrio de fases por meio do método de Newton com região de confiança. Mais recentemente, VIDAL *et al.* [58] propuseram um algoritmo de cálculo de equilíbrio de fases baseado em uma modificação da função tpd voltada para a EdE PC-SAFT, utilizando também o método de Newton na etapa de avaliação de estabilidade.

2.5 EQUAÇÕES DE ESTADO

Uma vez definidos os critérios de equilíbrio de fases, torna-se possível selecionar o modelo termodinâmico para a simulação. Nesse contexto, as equações de estado são amplamente empregadas devido à sua capacidade de representar adequadamente as propriedades tanto da fase líquida quanto da fase vapor. A seguir, apresenta-se uma

revisão geral sobre equações de estado, com ênfase em dois modelos amplamente utilizados na indústria de óleo e gás: a Peng–Robinson 78 (PR78) e a PC-SAFT.

As equações de estado são definidas como relações analíticas que envolvem pressão, volume (específico ou molar), temperatura, composição e quantidade de matéria como variáveis. Algumas são explícitas no volume, mas a grande maioria admite a forma funcional $p = f(\mathbf{n}, T, v)$ [59].

O conhecimento puramente experimental dos cientistas do século XIX levou à formulação da lei dos gases ideais (Equação 2.93), em que pressão, volume e temperatura estão relacionados por meio de uma constante universal R igual a $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$pv = RT \quad (2.93)$$

Tal relação descreve adequadamente as propriedades de gases em condições próximas às ambientais, mas falha significativamente em pressões elevadas e temperaturas reduzidas. Isso ocorre porque a lei foi formulada assumindo que as moléculas gasosas não interagem entre si e que o volume ocupado por elas é desprezível frente ao volume total do gás. Tais hipóteses fundamentam o princípio de idealidade, válido em pressões próximas de zero e temperaturas que não sejam muito baixas [59]. Além disso, o modelo implica que o volume tenderia assintoticamente a zero quando a pressão cresce indefinidamente, o que não é verificado experimentalmente [5].

Nesse contexto, van der Waals propôs um volume limite b (covolume) para $p \rightarrow \infty$ e acrescentou um termo que representa as forças atrativas entre pares de moléculas, proporcional ao produto de suas concentrações, resultando em uma contribuição inversamente proporcional a v^2 [5]. Assim, a EdE de van der Waals assume a forma:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.94)$$

em que a e b são parâmetros obtidos a partir das propriedades críticas. Rearranjando a equação, obtém-se:

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2.95)$$

explicitando sua dependência cúbica no volume. A EdE de van der Waals e outras equações relacionadas constituem a classe das chamadas equações cúbicas, apresentadas a seguir.

2.5.1 EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

De forma geral, pode-se expressar a estrutura das EdEs cúbicas como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad (2.96)$$

em que $a(T)$ se refere à dependência funcional do termo atrativo com a temperatura, e b corresponde ao covolume, ambos específicos de cada substância. Já os parâmetros ϵ e σ são constantes universais características do modelo. SMITH e VAN NESS [59] apresenta uma tabela de correspondência entre esses parâmetros para diferentes equações cúbicas.

O desenvolvimento de equações cúbicas de estado teve início em meados do século XX, com a formulação da equação de Redlich–Kwong:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{\sqrt{T}v(v + b)} \quad (2.97)$$

Em 1972, SOAVE [60] corrigiu o termo atrativo da EdE de Redlich–Kwong para melhorar a previsão das pressões de vapor, originando a equação de Soave–Redlich–Kwong (SRK). Entretanto, verificou-se que as densidades da fase líquida previstas pela SRK eram subestimadas. Posteriormente, em 1976, PENG e ROBINSON [61] propuseram uma nova equação, dada por:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.98)$$

Dois anos depois, foi apresentada uma correção para a equação Peng–Robinson, visando fornecer predições mais acuradas de pressão de vapor para hidrocarbonetos pesados, resultando em uma versão modificada da EdE, conhecida como Peng–Robinson 78 (PR78). Em 2004, JAUBERT e MUTELET [62] incorporaram à PR78 uma lógica de predição de BIPs dependente da temperatura e baseada em contribuição de grupos na PR78, e estendendo posteriormente sua aplicação a misturas contendo CO₂ e N₂, gerando a versão mais recente: a EPPR78 [63].

2.5.1.1 Peng–Robinson 78 Preditiva Estendida

A equação Peng–Robinson 78 Preditiva Estendida (EPPR78) é definida tal qual a Equação 2.98. Para a sua aplicação a misturas, utilizam-se as seguintes regras de mistura:

$$a(T) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} z_i z_j \sqrt{a_i(T) a_j(T)} [1 - k_{ij}(T)] \quad (2.99)$$

$$b = \sum_{i=1}^{N_c} z_i b_i \quad (2.100)$$

em que z_i é a fração molar do componente i , k_{ij} é o BIP entre os componentes i e j . Os parâmetros de componente puro, a_i e b_i , são definidos como:

$$b_i = 0,0777960736 \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (2.101)$$

$$a_i(T) = 0,457235529 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}} \left[1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (2.102)$$

$$\kappa_i = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2, & \omega_i \leq 0,491 \\ 0,379642 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3, & \omega_i > 0,491 \end{cases} \quad (2.103)$$

Nas Equações 2.101–2.103, $p_{c,i}$, $T_{c,i}$ e ω_i representam, respectivamente, a pressão crítica, a temperatura crítica e o fator acêntrico do componente puro i . O coeficiente de fugacidade do componente i na mistura ($\hat{\phi}_i$) é dado por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln \left[\frac{(v - b)p}{RT} \right] + \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{1}{a(T)} \left(\frac{\partial a(T)}{\partial z_i} \right)_{z_j \neq i} \right] \ln \left(\frac{v + (1 + \sqrt{2})b}{v + (1 - \sqrt{2})b} \right) \quad (2.104)$$

em que:

$$\left(\frac{\partial a(T)}{\partial z_i} \right)_{z_j \neq i} = 2 \sum_{j=1}^{N_c} z_j \sqrt{a_i(T)a_j(T)} [1 - k_{ij}(T)] \quad (2.105)$$

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (2.106)$$

Os BIPs das Equações 2.99 e 2.105 (k_{ij}) são calculados pela seguinte expressão:

$$k_{ij}(T) = \frac{b_i b_j}{2\sqrt{a_i(T)a_j(T)}} \left\{ -\frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298.15}{T} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \right] - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2 \right\} \quad (2.107)$$

em que $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são matrizes de parâmetros reportadas por PRIVAT *et al.* [63].

Nesta abordagem por contribuição de grupos, cada molécula i contém N_g grupos estruturais, sendo que cada grupo k ocorre n_{ik} vezes. Por exemplo, o n -decano possui $N_g = 2$ com 2 CH₃ ($k = 1$) e 8 CH₂ ($k = 2$) em sua estrutura.

Desta forma, a fração de ocupação de um grupo k em uma molécula i (α_{ik}) é definida como:

$$\alpha_{ik} = \frac{n_{ik}}{\sum_{j=1}^{N_g} n_{ij}} \quad (2.108)$$

2.5.2 EQUAÇÕES DE ESTADO MOLECULARES

As equações de estado moleculares são baseadas em ideias e resultados advindos da mecânica estatística e requerem um modelo de interação intermolecular escolhido a partir das metas de predição a serem atingidas. Em tal abordagem, o fluido é idealizado em um modelo simples e corrigido com funções mais complexas para descrever as propriedades de interesse. O único método possível de se derivar analiticamente uma EdE é através de uma expansão de perturbação, definida a partir de uma teoria associada [64, 65].

Uma teoria de perturbação é uma ferramenta utilizada em termodinâmica estatística para descrever as propriedades termodinâmicas de um fluido de interesse cujo potencial intermolecular esteja definido. Essa teoria exige a definição de um fluido de referência, cujas propriedades sejam muito bem conhecidas e cuja estrutura seja similar à do fluido de interesse. De modo geral, o potencial de par intermolecular do fluido de interesse é dividido em duas partes: uma correspondente ao fluido de referência e outra residual, denominada potencial de perturbação. A formulação de termos que descrevem a parcela residual do potencial intermolecular foi o que impulsionou o desenvolvimento de várias teorias modernas de perturbação [66].

CHAPMAN *et al.* [67] derivaram a Teoria Estatística de Fluidos Associativos (SAFT, do inglês: Statistical Associating Fluid Theory) com base na aplicação da teoria de perturbação de primeira ordem desenvolvida por WERTHEIM [68, 69, 70, 71] em misturas, utilizando cadeias de segmentos esféricos como fluido de referência. Dentre as diversas modificações feita à SAFT original, a que obteve grande destaque por sua alta acurácia preditiva foi a de GROSS e SADOWSKI [72], que resultou na Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada (PC-SAFT, do inglês: Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory), introduzindo um novo termo de dispersão e considerando cadeias rígidas de segmentos esféricos como fluido de referência.

2.5.2.1 PC-SAFT

Para descrever uma molécula como uma cadeia de segmentos esféricos, a PC-SAFT utiliza três parâmetros: o número de segmentos esféricos (m), o diâmetro de segmento independente da temperatura (σ) e a profundidade do poço de potencial de par intermolecular (ϵ). Na literatura, o parâmetro ϵ é frequentemente expresso

pela razão ϵ/k_B , em que k_B se refere à constante de Boltzmann, assumindo o valor de $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Conforme mostrado na Equação 2.109, a PC-SAFT originalmente conta com duas contribuições para o fator de compressibilidade: a contribuição de cadeia rígida (hc), relacionada a interações intermoleculares repulsivas, e a de dispersão (disp), que considera as forças atrativas [5, 72].

$$Z = 1 + \rho_N \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial \rho_N} \right)_{T, x_i} = 1 + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}}, \quad (2.109)$$

$$\tilde{a} = \frac{a}{RT}, \quad (2.110)$$

em que ρ_N é a densidade molecular, $\tilde{a}$ e a são as energias livres de Helmholtz reduzida e molar, respectivamente.

Essa equação de estado é formulada em termos da energia livre de Helmholtz, sendo que suas derivadas em relação à composição são essenciais para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura (Equação 2.111):

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{\mu_k^{\text{res}}(T, v)}{k_B T} - \ln Z \quad (2.111)$$

$$\frac{\mu_k^{\text{res}}(T, v)}{k_B T} = \tilde{a}^{\text{res}} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial z_k} \right)_{T, v, z_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^{N_c} z_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial z_j} \right)_{T, v, z_{i \neq j}} \quad (2.112)$$

em que μ_k^{res} é o potencial químico residual do componente k .

As numerosas e extensas expressões de cada contribuição da PC-SAFT e suas respectivas derivadas estão detalhadas em GROSS e SADOWSKI [72].

2.5.2.2 GC-PPC-SAFT

Uma das extensões mais empregadas nos modelos da família SAFT é a inclusão de um termo polar. Embora essa extensão eleve a complexidade matemática da equação de estado, ela permite reduzir os valores dos parâmetros de interação binária, possibilitando que o modelo forneça bons resultados mesmo com um conjunto nulo de BIPs [73].

A equação de estado PPC-SAFT (do inglês: *Polar PC-SAFT*) resulta da adição de um termo de energia livre de Helmholtz referente às interações polares, $\tilde{a}^{\text{multi}}$. Esse termo multipolar deriva da extensão da teoria proposta por GUBBINS e TWU [74, 75], originalmente voltada para moléculas esféricas, para o caso de moléculas em cadeia. Nessa formulação, os momentos de multipolo estão localizados em segmentos específicos da cadeia, de modo que apenas uma fração dos segmentos esféricos apresenta momento de dipolo ou de quadrupolo [73].

O termo multipolar é baseado em uma aproximação de Padé, construída a partir de técnicas de perturbação que consideram termos de segunda e terceira ordens, $\tilde{a}_2$ e $\tilde{a}_3$, respectivamente:

$$\tilde{a}^{\text{multi}} = \frac{\tilde{a}_2}{1 - \frac{\tilde{a}_3}{\tilde{a}_2}} \quad (2.113)$$

$$\tilde{a}_3 = \tilde{a}_{3A} + \tilde{a}_{3B} \quad (2.114)$$

Em sua tese, TAMOUZA [76] desenvolveu um método de contribuição de grupos que permitiu estimar os parâmetros de diversos hidrocarbonetos para três versões da EdE SAFT (SAFT-VR, SAFT-0 e PC-SAFT). A versão da PC-SAFT utilizada já contemplava o termo multipolar para grupos contidos em anéis aromáticos, servindo como a primeira fonte de parâmetros de contribuição de grupo para essa equação. As regras de combinação adotadas para os três parâmetros da PC-SAFT estão descritas pelas Equações 2.115–2.116.

$$m_i = \sum_{k=1}^{N_g} n_{ik} R_k \quad (2.115)$$

$$\sigma_i = \frac{\sum_{k=1}^{N_g} n_{ik} \sigma_k}{N_i} \quad (2.116)$$

$$(\epsilon/k_B)_i = \left[\prod_{k=1}^{N_g} (\epsilon/k_B)_k^{n_{ik}} \right]^{1/N_i} \quad (2.117)$$

em N_i é o número total de ocorrências de todos os N_g grupos na molécula i . Os parâmetros R_k , $(\epsilon/k_B)_k$ e σ_k remetem ao grupo k na molécula i .

Posteriormente, NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] estenderam a GC-PPC-SAFT para misturas assimétricas, utilizando uma correlação para k_{ij} baseada na teoria de London. A predição de k_{ij} se inspirou na teoria das interações dispersivas, correlacionando os parâmetros de interação binária com as energias de pseudoionização dos compostos i e j (J_i e J_j , respectivamente), conforme Equações 2.118–2.119.

$$k_{ij} = 1 - \frac{2\sqrt{J_i J_j}}{J_i + J_j} \quad (2.118)$$

$$J_i = \left[\prod_{k=1}^{N_g} (J_k)^{n_{ik}} \right]^{1/N_i} \quad (2.119)$$

em que J_k corresponde ao parâmetro de energia de pseudoionização do grupo k

presente na molécula i .

A ampla aplicabilidade da GC-PPC-SAFT a diversos sistemas tem incentivado vários trabalhos na literatura. NGUYEN-HUYNH *et al.* [77, 78] testaram a EdE em 1-alcanóis, alquilbenzenos, xilenos e em misturas binárias desses compostos com n -alcanos e cicloexano, fazendo importantes considerações sobre os valores ótimos do momento de quadrupolo a serem usados para alquilbenzenos. Mais tarde, NGUYEN *et al.* [73] utilizaram a GC-PPC-SAFT para descrever equilíbrios líquido-vapor e líquido-líquido de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, além de realizar uma análise de sensibilidade. Eles concluíram que os parâmetros principais da PPC-SAFT (ϵ/k_B , σ e m) apresentaram maior impacto nas propriedades avaliadas. Recentemente, RIBEIRO [79] utilizou o modelo para simular experimentos de densidade HPHT e de CCE de sistemas binários.

2.5.3 SIMULAÇÃO PVT

Com os fundamentos apresentados, encerra-se a revisão bibliográfica com uma descrição sucinta do estado da arte da simulação PVT. Procurou-se mostrar como a simulação por EdEs se integrou ao histórico dos experimentos PVT e quais são as perspectivas atuais frente ao uso disseminado de simuladores comerciais.

A simulação de experimentos PVT passou a ser discutida na literatura algumas décadas após a consolidação dos procedimentos experimentais, inicialmente descritos por Lindsly na década de 1920 [80]. Com o desenvolvimento das EdEs mais relevantes para a caracterização de petróleo ocorrendo a partir da década de 1970, a simulação PVT por tais modelos foi se difundindo na área. Nesse contexto, CONRAD e GRAVIER [81] empregaram a equação de Peng–Robinson para verificar a consistência de dados experimentais PVT de uma mistura de hidrocarbonetos. Em seguida, WHITSON e TORP [82] discutiram a verificação da qualidade de dados obtidos em experimentos de CVD, comparando-os com predições da mesma EdE cúbica. BOUETT *et al.* [83] avançaram nessa linha ao desenvolver um programa interativo baseado na equação de Peng–Robinson para simular experimentos PVT de forma mais prática, com pseudoresultados calculados numericamente. Os primeiros registros detalhando algoritmos especificamente voltados à simulação PVT com base em equações de estado estão reunidos no livro de AHMED [20]. Tais algoritmos foram inicialmente aplicados a equações cúbicas, sem relatos equivalentes para modelos mais sofisticados, como a GC-PPC-SAFT.

Diversos trabalhos posteriores exploraram modelos PVT para descrever propriedades medidas experimentalmente, muitas vezes simplificando fluidos de reservatório como misturas binárias compostas por dois pseudocomponentes: o gás de superfície e o óleo residual. FEVANG *et al.* [84] mostraram que modelos *black oil* podem ser utilizados na simulação da depleção de reservatórios desde

que a razão de solubilidade e os dados PVT sejam definidos adequadamente. VARDCHARRAGOSAD *et al.* [85] avaliaram o desempenho desse tipo de modelo para representar o comportamento de fases de um gás condensado hipotético, constatando violações nos balanços de massa por espécie, ainda que a massa total fosse conservada. Mais recentemente, ANDRÉ *et al.* [86] propuseram um modelo PVT integrado numericamente, capaz de descrever a composição simultânea das fases líquida e vapor de um gás condensado retrógrado.

Cada uma dessas abordagens apresenta diferentes requisitos computacionais, não havendo consenso sobre qual método seja universalmente superior. Além disso, as simulações PVT podem ser realizadas em plataformas comerciais consolidadas, como PVTSim Nova (Calsep), FluidWorks (Vinci Technologies), RF-DAP/FASE (ESSS) e PROSPER (Petex). Entretanto, esses simuladores impõem restrições à personalização dos modelos termodinâmicos disponíveis. Nesse cenário, o desenvolvimento de bibliotecas computacionais de código aberto surge como uma alternativa promissora, permitindo a implementação e avaliação de novos modelos conforme seu desempenho descritivo.

Capítulo 3

Metodologia

Esta seção descreve os materiais e métodos empregados para a execução das etapas previstas para o presente trabalho. Na primeira subseção, apresenta-se o preparo das amostras analisadas; a segunda subseção aborda a condução dos experimentos; e por fim, a última subseção detalha os procedimentos computacionais realizados.

3.1 AMOSTRAS

Duas misturas sintéticas de gases foram solubilizadas sob alta pressão em um óleo proveniente do pré-sal brasileiro contendo 54,9% de parafínicos, 18,7% de naftênicos e 26,3% de aromáticos. A primeira mistura de gases, composta exclusivamente por hidrocarbonetos, foi formulada para gerar o fluido vivo “A”, apresentando uma RGO de *flash* em estágio único de aproximadamente 60 Sm³/Sm³. A segunda mistura gasosa, contendo CO₂ e N₂ juntamente com hidrocarbonetos leves, foi adicionada ao óleo de modo a gerar o fluido vivo “B” com RGO de *flash* em estágio único de cerca de 220 Sm³/Sm³. A Tabela 3.1 apresenta um resumo das composições dos dois fluidos preparados.

Tabela 3.1: Composição molar dos óleos vivos.

Componentes	Fluido A / % mol	Fluido B / % mol
N ₂	0,000	0,485
CO ₂	0,000	7,035
C ₁	37,456	52,315
C ₂ –C ₃	5,294	11,283
C ₄ –C ₆	4,695	4,944
C ₇₊	52,555	23,938

3.2 EXPERIMENTAL

Os testes PVT realizados para cada fluido incluíram a determinação da densidade em alta pressão e alta temperatura (HPHT), a expansão a composição constante (CCE) e a liberação diferencial (DL). Os experimentos foram conduzidos em uma célula PVT Chandler Engineering modelo 3000 acoplada a um densímetro HPHT Anton Paar modelo DMA HPM. As temperaturas foram controladas por um banho termostático Polyscience modelo 6700, mantendo 348,2 K para o fluido A e 331,2 K para o fluido B. O esquemático do aparato experimental utilizado é apresentado na Figura 3.1.

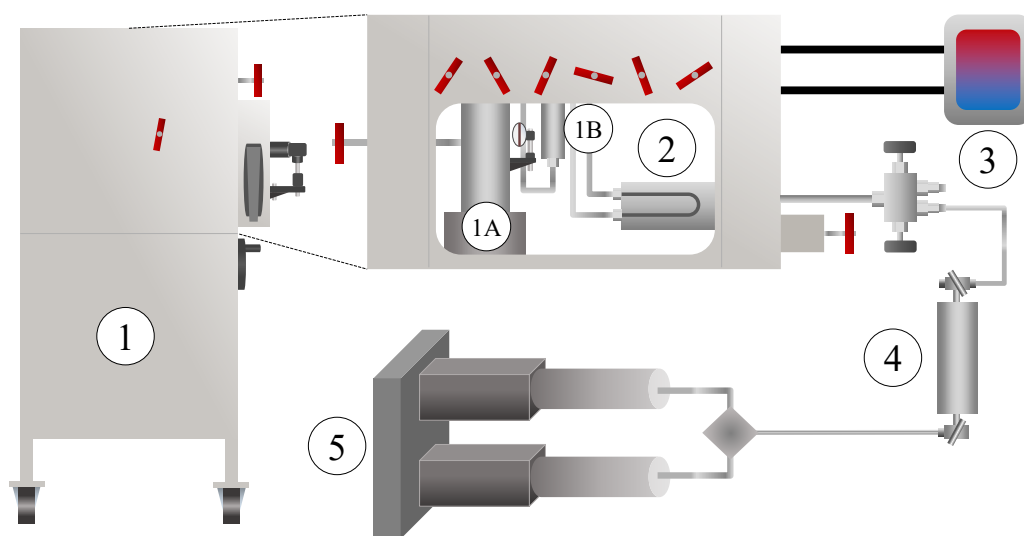


Figura 3.1: Esquemático dos equipamentos utilizados nos experimentos PVT: (1) Célula PVT Chandler Engineering modelo 3000 que inclui a (1A) célula de bombeamento e a (1B) minicélula, (2) densímetro HPHT Anton Paar modelo DMA HPM, (3) banho termostático Polyscience modelo 6700, (4) cilindro de amostra Proserv modelo Prolight e (5) bomba de alta precisão Chandler Engineering modelo Q6000.

As porções de gases coletadas em algumas análises foram expandidas para as condições ambiente em um gasômetro da Chandler Engineering modelo 2331 D. Todas as análises composicionais foram realizadas por cromatografia. As amostras de óleo foram analisadas no cromatógrafo a gás Agilent modelo 7820A com detecção por ionização de chama, enquanto as de gás foram avaliadas no cromatógrafo a gás Agilent modelo 7890B com detecção por ionização de chama e por condutividade térmica.

A metodologia aplicada para cada teste é descrita a seguir.

3.2.1 PROCEDIMENTO PARA CCE E DENSIDADE HPHT

Uma porção de fluido vivo foi injetada em um dos compartimentos da célula PVT previamente evacuada e recombinada por meio de transferências cíclicas entre os dois compartimentos. O teste foi iniciado em uma pressão superior ao ponto de saturação estimado, submetendo-se a amostra a etapas sucessivas de despressurização.

Em cada etapa, a pressão e o volume da célula foram monitorados e registrados após o alcance do equilíbrio mecânico. Considerou-se que o equilíbrio foi atingido quando as variações de temperatura na célula e da vazão da bomba se tornaram suficientemente pequenas ($\pm 0,1$ K e $\pm 0,2$ cm³ min⁻¹), de modo a não provocar alterações mensuráveis na pressão e no volume. Simultaneamente à aquisição dos volumes, a densidade foi determinada no densímetro HPHT Anton Paar modelo DMA HPM acoplado à célula de bombeamento.

O ponto de bolha foi identificado a partir da observação visual de uma fase gasosa no tubo capilar de safira, no qual os registros visuais foram realizados. Após a determinação do ponto de bolha, a despressurização prosseguiu até que fosse possível obter número suficiente de pontos para caracterizar adequadamente a região bifásica.

3.2.2 PROCEDIMENTO PARA DL

A partir do ponto de bolha determinado no experimento de CCE, selecionou-se uma pressão ligeiramente superior para dar início ao experimento de DL. Inicialmente, o procedimento consistiu em etapas de despressurização semelhantes às realizadas no teste de CCE. Após o ponto de bolha e a consequente formação de uma capa de gás, uma válvula foi aberta para canalizar o gás formado, com compensação de pressão pela bomba, até que se observasse a presença de óleo no tubo capilar.

As frações de gás liberado passaram por um *cold finger* para verificar a possível formação de condensado e, em seguida, foram armazenadas em um gasômetro. Cada fração foi expandida para as condições ambientes, teve seu volume registrado e foi amostrada para análise cromatográfica.

No estágio final, o fluido foi despressurizado ao máximo na célula PVT até atingir a pressão atmosférica, resultando no óleo residual. Esse óleo residual foi coletado, amostrado para cromatografia e teve sua densidade atmosférica medida a 15,6 °C ($\cong$ 60 °F).

3.3 COMPUTACIONAL

A biblioteca computacional foi desenvolvida na linguagem Julia, versão 1.9. Julia começou a ser projetada em 2009 com o objetivo de conciliar alto desempenho computacional e facilidade de uso. Jeff Bezanson, Stefan Karpinski, Viral Shah e Alan Edelman lançaram oficialmente a linguagem em 2012, apresentando uma

ferramenta que combina a velocidade de linguagens de baixo nível, como C, com o vasto ecossistema de bibliotecas de linguagens de alto nível, como Python, além de uma sintaxe semelhante à de ambientes matemáticos como o MATLAB. Julia também oferece suporte nativo a macros para paralelização, o que aumenta significativamente o desempenho na execução de diversas operações abordadas neste trabalho [87].

Os algoritmos responsáveis pelos principais cálculos de modelagem das análises PVT por meio de EdEs preditivas estão descritos a seguir.

3.3.1 GERENCIAMENTO DE FLUIDOS

Para representar substâncias e formar misturas, foi criada a estrutura (*struct*) *Fluid*, que armazena todas as informações de um fluido em um único objeto, tal como ilustrado na Figura 3.2.

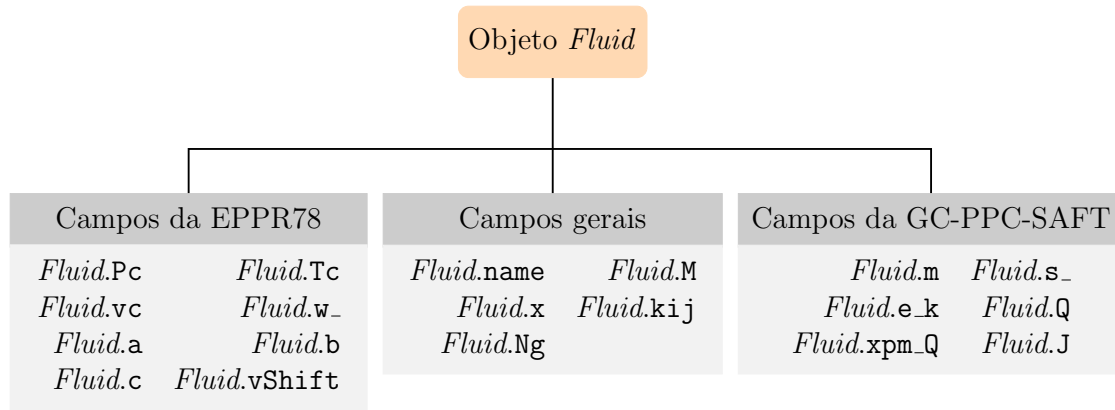


Figura 3.2: Estrutura do objeto *Fluid* e seus campos.

Cada objeto *Fluid* possui campos que contêm propriedades do fluido. Para um fluido contendo N_c componentes, os campos gerais incluem:

- name** Cadeia de caracteres (*string*) contendo o nome do fluido.
- M** Vetor (*array*) de comprimento N_c com a massa molar (M) de cada componente, em g mol^{-1} .
- x** Vetor de comprimento N_c com a fração molar de cada componente.
- kij** Matriz $N_c \times N_c$ contendo os BIPs (k_{ij}) entre os componentes.
- Ng** Vetor de dicionários (*Vector{Dict}*) de comprimento N_c contendo os grupos associados a cada componente.

Os campos específicos da EdEs EPPR78 são:

- Pc** Vetor com a pressão crítica (p_c) de cada componente, em MPa.
- Tc** Vetor com a temperatura crítica (T_c) de cada componente, em K.
- vc** Vetor com o volume crítico (v_c) de cada componente, em L mol^{-1} .
- w₋** Vetor com o fator acêntrico (ω) de cada componente.
- a** Vetor com o parâmetro a da EdE cúbica, em $\text{MPa}^2 \text{mol}^2 \text{L}^{-1}$.
- b** Vetor com o parâmetro b da EdE cúbica, em L mol^{-1} .
- c** Vetor com o parâmetro c de translação de volume da EdE cúbica, em L mol^{-1} .
- vShift** Vetor de cadeias de caracteres (*strings*) que identificam o tipo de translação de volume aplicada a cada componente: “ ” ou “Peneloux”.

Os campos referentes à equação GC-PPC-SAFT incluem:

- m** Vetor com o número de segmentos (m) na cadeia de cada componente.
- s₋** Vetor com o diâmetro de segmento independente da temperatura (σ), em Å (Angstrom).
- e_k** Vetor com a profundidade reduzida do poço de potencial (ϵ/k_B), em K.
- Q** Vetor com o momento de quadrupolo (Q), em B (Buckingham).
- xpm_Q** Vetor com o número de segmentos que exibem momento de quadrupolo ($x_p m^Q$).
- J** Vetor com a energia de pseudoionização (J), em eV.

Para incluir uma nova substância no ambiente computacional, o módulo **Fluids** disponibiliza a função **createSubstance**, cujos argumentos correspondem a todos os campos do objeto *Fluid*. Para compor misturas, utiliza-se a função **createMixture**, que recebe dois fluidos (substância ou mistura) como argumentos.

3.3.2 OBTENÇÃO DE PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE ESTADO

A partir de uma substância representada como um objeto *Fluid*, a geração de parâmetros para as duas EdEs preditivas consideradas segue caminhos distintos. A abordagem de contribuição de grupos da EPPR78 é direcionada exclusivamente para a obtenção dos BIPs de uma mistura, enquanto a da GC-PPC-SAFT também permite determinar todos os parâmetros individuais de cada substância.

Os BIPs da EPPR78 são funções do parâmetro a de cada componente e da

temperatura, requerendo adicionalmente a fração molar, as pressões e temperaturas críticas, bem como o fator acêntrico de cada componente. A massa molar de cada componente é obtida de forma direta pela soma das massas molares dos grupos constituintes.

No ambiente computacional, os módulos EPPR78 e GCPPCSAFT contêm a função `generateParameters`, que recebe um objeto *Fluid* como argumento e retorna esse mesmo objeto atualizado com todos os parâmetros necessários. O fluxograma da construção dos parâmetros de EdE é apresentado na Figura 3.3.

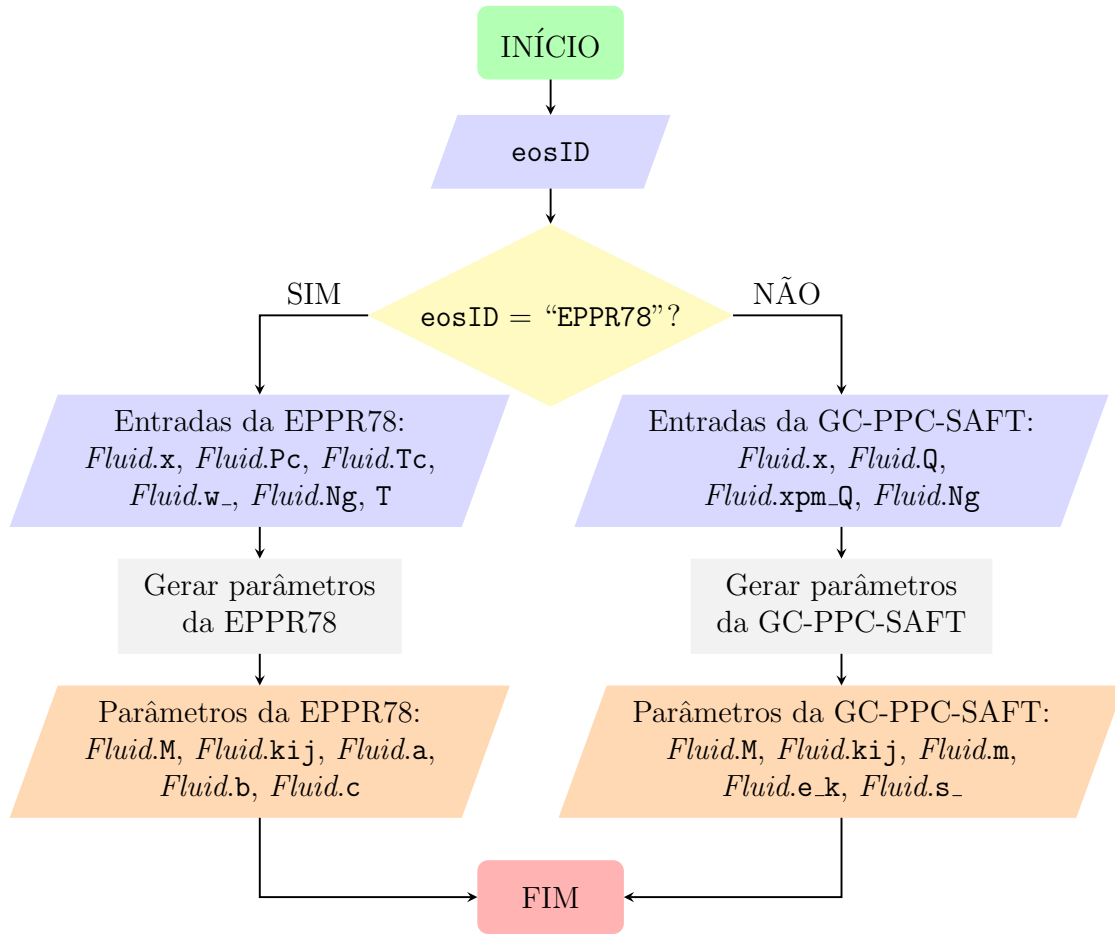


Figura 3.3: Fluxograma lógico da função `generateParameters`.

3.3.3 CÁLCULO DE PRESSÃO E DE COEFICIENTES DE FUGACIDADE

O cálculo de pressão e de coeficientes de fugacidade está condicionado à variável `eosID` que permite identificar qual será a EdE utilizada. A `eosID` é uma *string* que pode assumir os valores “EPPR78” ou “GC-PPC-SAFT”, e que ditará quais cálculos resultarão em p e em $\hat{\phi}$.

O conjunto de funções `eos` no módulo `Eos` utilizam a `eosID`, um objeto *Fluid*, uma temperatura T em K e um volume molar v em L mol^{-1} como argumentos para retornar ou a pressão ou o coeficiente de fugacidade ou os dois, a depender da

necessidade. O fluxograma lógico desse processo de cálculo está apresentado na Figura 3.4.

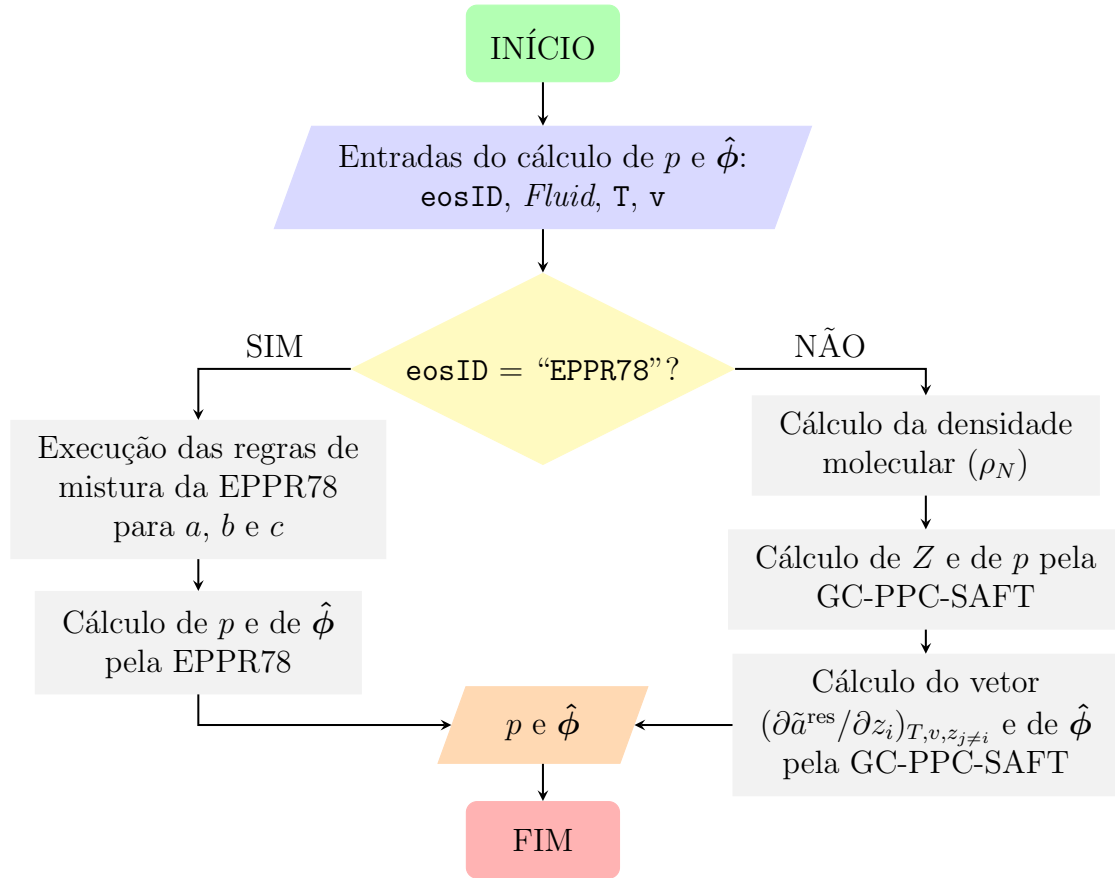


Figura 3.4: Fluxograma lógico do cálculo de pressão e de coeficientes de fugacidade.

3.3.4 CÁLCULO DE DENSIDADE

Como as duas EdEs abordadas são explícitas na pressão, o cálculo da densidade requer o uso de técnicas numéricas. No caso da PC-SAFT, que é uma EdE não cúbica, podem existir mais de três raízes para o volume (ou densidade), incluindo situações com duas raízes estáveis para a fase líquida [88]. O cálculo de densidade é o cerne de todas as simulações PVT, pois está presente em todos os cálculos de equilíbrio de fases. Assim, é necessário um algoritmo suficientemente robusto para realizar esse cálculo para qualquer modelo.

Na biblioteca computacional desenvolvida, as densidades são calculadas pela função `density` do módulo `eos`. A função recebe como argumentos a `eosID`, um objeto `Fluid`, a temperatura `T` em K e a pressão `p` em MPa. Adicionalmente, admite-se como entrada um caractere denominado `phase` (do tipo `char`), que assume os valores ‘1’ (para fase líquida) ou ‘v’ (para fase vapor).

Dependendo do valor de `phase`, estabelecem-se as densidades-limite ρ_0 e ρ_∞ para a obtenção da estimativa inicial utilizada no método de Newton–Raphson. Tais

limites são definidos conforme descrito em TOPLISS *et al.* [89]:

- ρ_0 corresponde a uma densidade próxima de pressão zero, sendo inferior a qualquer raiz da fase vapor;
- ρ_∞ corresponde a uma densidade próxima de pressão infinita, sendo superior a qualquer raiz da fase líquida.

Para EdEs cúbicas, ρ_0 pode ser obtida pela Lei dos Gases Ideais, enquanto ρ_∞ pode ser definida como um valor próximo de $1/b$, densidade em que ocorre indeterminação. Para a equação PC-SAFT, GROSS e SADOWSKI [72] definiram intervalos para a densidade reduzida (η), dependendo da fase. Neste trabalho, os valores adotados para ρ_0 foram:

$$\rho_0 = \begin{cases} 10^{-10} \frac{p}{RT}, & \text{se eosID = "EPPR78"} \\ 10^{-10} \left[\frac{6 \sum_{i=1}^{N_c} z_i m_i d_i^3}{\pi N_{Av}} \cdot \left(10^{27} \frac{\text{\AA}}{\text{L}} \right) \right], & \text{se eosID = "GC-PPC-SAFT"} \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\rho_\infty = \begin{cases} 0,99b, & \text{se eosID = "EPPR78"} \\ 0,7 \left[\frac{6 \sum_{i=1}^{N_c} z_i m_i d_i^3}{\pi N_{Av}} \cdot \left(10^{27} \frac{\text{\AA}}{\text{L}} \right) \right], & \text{se eosID = "GC-PPC-SAFT"} \end{cases} \quad (3.2)$$

em que d_i é o diâmetro de segmento dependente da temperatura do componente i , conforme definido por GROSS e SADOWSKI [72].

O algoritmo construído para a determinação da estimativa inicial para o cálculo de densidade é apresentado na Figura 3.5.

A estimativa inicial é obtida determinando-se uma faixa de densidades que contenha a raiz da função erro, avançando a partir de ρ_0 (fase vapor) ou retrocedendo a partir de ρ_∞ (fase líquida) ao longo da isoterma. A raiz é detectada quando ocorre mudança de sinal na função erro:

$$f^{\text{erro}}(p, \rho) = P^{\text{EdE}}(\rho) - p \quad (3.3)$$

Adicionalmente, avalia-se a derivada da pressão em relação à densidade no ponto final da busca, verificando se ela é positiva, para evitar raízes metaestáveis que podem gerar fatores de compressibilidade (Z) negativos e indeterminações nos coeficientes de fugacidade. Caso $dp/d\rho < 0$ no ponto final, o passo (variável **step**) é reduzido e o sentido do percurso (variável **signal**) ao longo da isoterma é invertido para encontrar um ponto fisicamente viável.

Após a definição da estimativa inicial, a densidade é calculada pela aplicação do método de Newton–Raphson à Equação 3.3, em que a derivada é obtida com a biblioteca de diferenciação automática *ForwardDiff*. Os critérios de convergência para o método consideraram uma tolerância de $1 \cdot 10^{-5}$ para a densidade e a função erro, além de um limite máximo de 50 iterações.

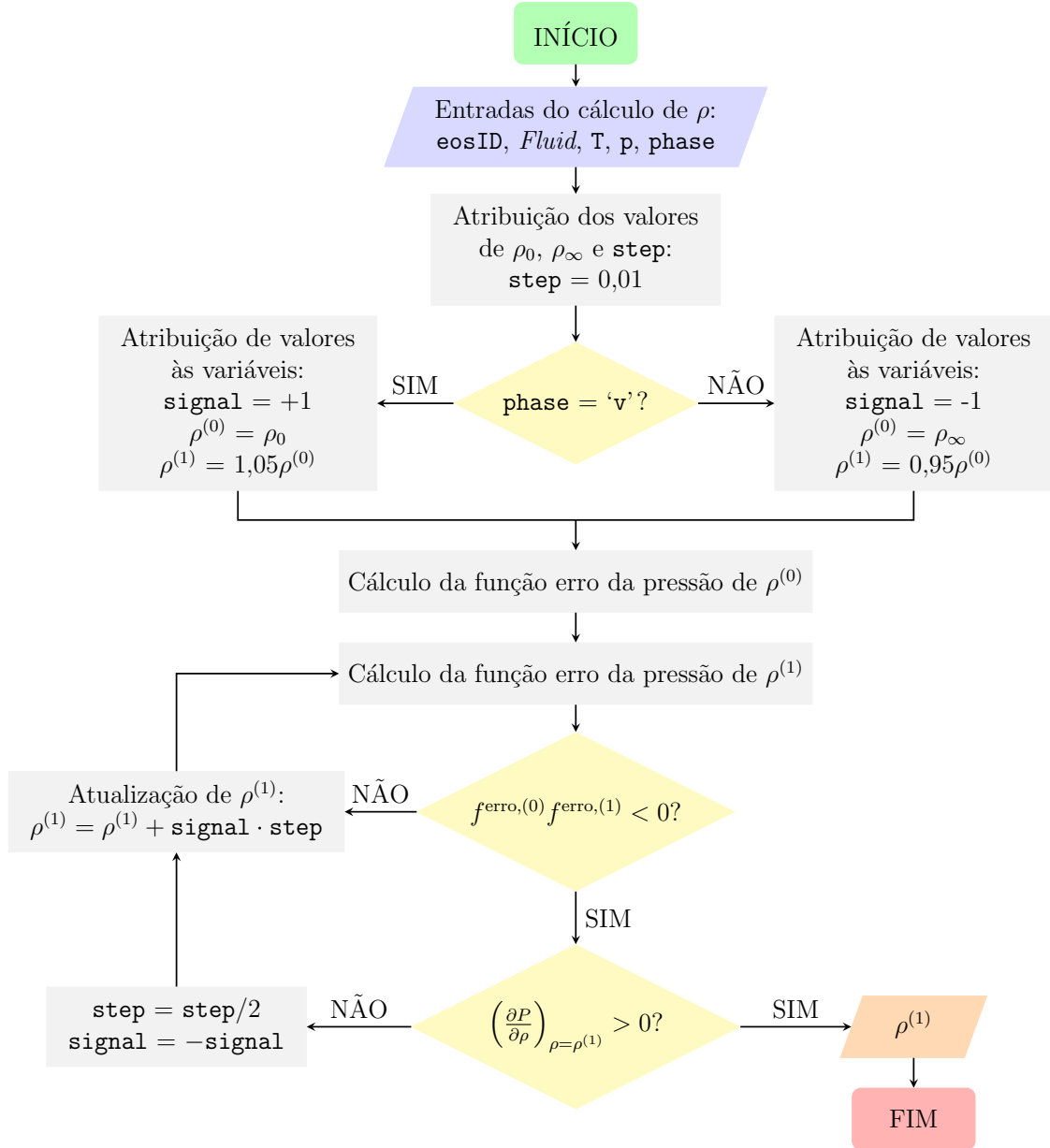


Figura 3.5: Fluxograma lógico da determinação da estimativa inicial para o cálculo de densidade.

3.3.5 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE

A estabilidade foi avaliada pelos critérios apresentados na Subseção 2.4.2 para os casos em que não se possuía uma noção acerca das condições de equilíbrio de fases. Nesse contexto, para um sistema contendo N_c componentes a uma

pressão p e temperatura T , executou-se a minimização da função tpdm pelo método de Nelder–Mead. A estimativa inicial foi determinada a partir de vetor que correspondesse ao menor valor de tpdm dentre N_c vetores contendo números de mols que representavam o extremo de composições, além do vetor correspondente à composição equimolar. A tolerância do método sobre a função tpdm e o vetor de quantidades de mols $\mathbf{Y}$ foi de $1 \cdot 10^{-4}$.

3.3.6 CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMA PXY

Para a verificação das rotinas mediante a comparação entre diagramas pxy , adaptou-se o método *full*-Newton apresentado por MICHELSEN e MOLLERUP [54] para a construção simultânea das curvas de bolha e de orvalho até a proximidade do ponto crítico em sistemas binários.

Para cada composição de líquido especificada a partir das extremidades da faixa de composições ($x_1 = 0$ ou $x_1 = 1$), executou-se o cálculo de bolha- p resolvendo-se o seguinte sistema de equações não lineares pelo método de Newton–Raphson, com tolerância sobre a norma do vetor de funções $\mathbf{f}$ igual a $1 \cdot 10^{-4}$ e número máximo de iterações igual a 50:

$$f_{1-2} = \ln K_i + \ln \hat{\phi}_i^l + \ln \hat{\phi}_i^v, \quad i = \{1, 2\} \quad (3.4)$$

$$f_{3-4} = y_i - K_i x_i, \quad i = \{1, 2\} \quad (3.5)$$

$$f_5 = x_1 + x_2 - 1 \quad (3.6)$$

$$f_6 = y_1 + y_2 - 1 \quad (3.7)$$

$$f_7 = x_{\text{var},s} - S \quad (3.8)$$

em que S é o valor da variável especificada, e s é o índice correspondente à variável especificada no vetor de incógnitas:

$$\mathbf{x}_{\text{var}} = \left[\ln p \quad \mathbf{x} \quad \mathbf{y} \quad \ln \mathbf{K} \right]^\top \quad (3.9)$$

A estimativa inicial para p foi obtida por meio da análise de estabilidade a temperatura T fixa. Havendo convergência, calculou-se a matriz Jacobiana na solução $\mathbf{x}_{\text{var}}^*$ para gerar a estimativa inicial $\mathbf{x}_{\text{var}}^{(0)}$ na especificação seguinte:

$$\mathbf{x}_{\text{var}}^{(0)} = \mathbf{x}_{\text{var}}^* + \Delta \mathbf{x}_{\text{var}} \quad (3.10)$$

$$\Delta \mathbf{x}_{\text{var}} = -\mathbf{J}^{-1} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial S} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial S} = \left[0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \right]^\top \quad (3.12)$$

Para cada ponto cujo cálculo de bolha- p foi bem-sucedido, redefiniu-se o índice s como aquele associado ao elemento de maior magnitude em $\Delta \mathbf{x}_{\text{var}}$. Assim, cada ponto do diagrama pxy apresenta uma especificação distinta, o que é essencial para a construção da região próxima ao ponto crítico. Além disso, para evitar sobrepassos numéricos, o vetor $\Delta \mathbf{x}_{\text{var}}$ foi escalonado de modo que o elemento de maior magnitude fosse normalizado para 1.

3.3.7 CONSTRUÇÃO DO LÓCUS CRÍTICO LÍQUIDO-VAPOR

Para determinar o ponto crítico líquido-vapor, combinou-se o procedimento proposto por HEIDEMANN e KHALIL [90] com o método de Newton–Raphson, de forma a anular a norma do seguinte vetor de funções:

$$\mathbf{f} = \begin{bmatrix} \det(\mathbf{Q}) \\ c \\ \ln z_1 - S \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

em que:

$$Q_{ij} = \frac{\partial^2 a}{\partial z_j \partial z_i} = \frac{\partial (\ln \hat{\phi}_i)}{\partial z_j} \quad (3.14)$$

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} C_{ijk} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (3.15)$$

$$C_{ijk} = \frac{\partial^3 a}{\partial z_k \partial z_j \partial z_i} = \frac{\partial^2 (\ln \hat{\phi}_i)}{\partial z_k \partial z_j} \quad (3.16)$$

em que z_i é a fração molar do componente i e o vetor $\Delta \mathbf{n}$ é definido como o autovetor associado ao autovalor de menor magnitude da matriz $\mathbf{Q}$. Assim, buscou-se o vetor:

$$\mathbf{x}_{\text{var}} = \begin{bmatrix} \ln T & \ln v & \ln z_1 \end{bmatrix}^T \quad (3.17)$$

que anulasse simultaneamente o determinante de $\mathbf{Q}$ e o somatório c .

O uso do logaritmo impede que temperatura e volume críticos assumam valores negativos. O ponto crítico foi definido como as coordenadas associadas ao vetor $\mathbf{x}_{\text{var}}$ que torna a norma de $\mathbf{f}$ menor que $1 \cdot 10^{-4}$.

O lócus crítico foi obtido pela geração de estimativas iniciais a partir da matriz Jacobiana da solução anterior, permitindo a determinação do ponto crítico para outra composição S , de modo análogo ao método *full*-Newton de MICHELSEN e MOLLERUP [54] para cálculo de equilíbrio de fases.

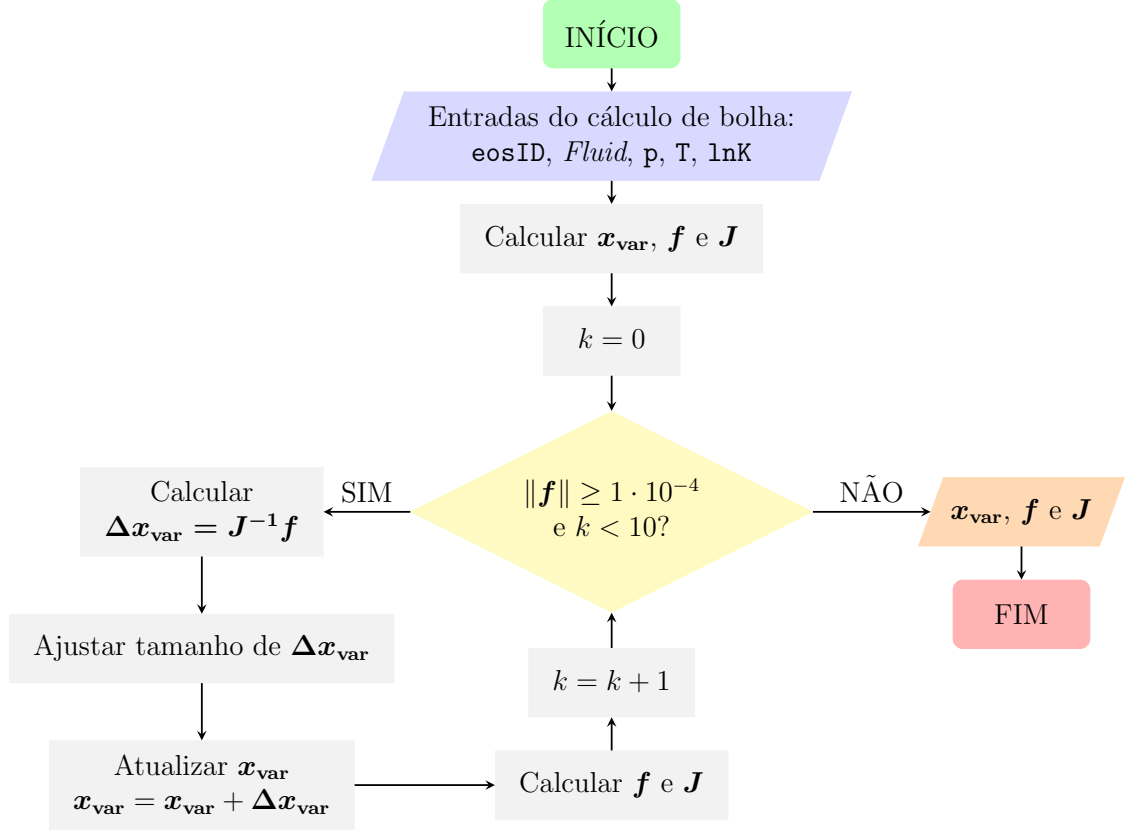


Figura 3.6: Fluxograma lógico do cálculo de ponto de bolha.

3.3.8 PONTO DE BOLHA

O algoritmo empregado para o cálculo do ponto de bolha é uma reprodução do método de Newton descrito em MICHELSEN e MOLLERUP [54] e está esquematizado no fluxograma mostrado na Figura 3.6. Nesse algoritmo, duas variáveis são mantidas fixas e, portanto, não são incluídas no vetor de variáveis $\mathbf{x}_{\text{var}}$, enquanto as demais influenciam diretamente a convergência e o valor da norma do seguinte vetor de funções:

$$f_i = \ln K_i + \ln \hat{\phi}_i^l + \ln \hat{\phi}_i^v, \quad i = \{1, 2, \dots, N_c\} \quad (3.18)$$

$$f_{N_c+1} = \sum_{i=1}^{N_c} (y_i - x_i) \quad (3.19)$$

$$f_{N_c+2} = x_{\text{var},s} - S \quad (3.20)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (3.21)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (3.22)$$

Como os experimentos PVT são comumente conduzidos a temperatura constante, o cálculo realizado é sempre do tipo bolha- p . Assim, tanto a fração

de vapor β ($\beta = 0$ para ponto de bolha) quanto a temperatura ($T = T^{\text{exp}}$) foram fixadas, resultando no vetor de incógnitas:

$$\mathbf{x}_{\text{var}} = \begin{bmatrix} \ln p & \ln \mathbf{K} \end{bmatrix}^{\text{T}} \quad (3.23)$$

Para as constantes de equilíbrio líquido-vapor (variável $\ln \mathbf{K}$), a correlação de Wilson foi utilizada para fornecer estimativas iniciais:

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{p_{c,i}}{p} \right) + 5,373 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right) \quad (3.24)$$

Os critérios de parada adotados foram $\|\mathbf{f}\| < 1 \cdot 10^{-4}$ e um número máximo de 10 iterações. Além disso, para evitar falhas causadas por sobrepassos em $\Delta \mathbf{x}_{\text{var}}$ durante as iterações, este vetor foi reduzido dividindo-o pelo elemento de maior magnitude.

3.3.9 SEPARAÇÃO FLASH

O algoritmo para o cálculo de *flash* também foi baseado no método de Newton descrito em MICHELSEN e MOLLERUP [54], agora fixando a pressão ($p = p^{\text{exp}}$) e a temperatura ($T = T^{\text{exp}}$). Agora, com $\mathbf{x}_{\text{var}}$ representado por:

$$\mathbf{x}_{\text{var}} = \begin{bmatrix} \ln \beta & \ln \mathbf{K} \end{bmatrix}^{\text{T}} \quad (3.25)$$

em que a inclusão de $\ln \beta$ no vetor de variáveis foi uma forma de homogeneizar a faixa de valores assumidos por todos os elementos de $\mathbf{x}_{\text{var}}$.

Para o *flash-pT*, a estimativa inicial utilizada para a fração de vapor β foi de 0,1 enquanto a correlação de Wilson forneceu valores de partida para as constantes de equilíbrio líquido-vapor. Os cálculos se encerraram quando a norma de $\mathbf{f}$ assumiu valores menores do que $1 \cdot 10^{-4}$ ou quando o número de iterações ultrapassou o limite máximo de 10. O tamanho de $\Delta \mathbf{x}_{\text{var}}$ também foi ajustado pela normalização deste vetor para evitar sobrepassos e divergências do método de Newton–Raphson.

3.3.10 SIMULAÇÃO DA EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE

A simulação do experimento de CCE foi baseada em uma generalização do procedimento descrito por AHMED [20], aplicada tanto a EdEs cúbicas quanto não cúbicas, e executada com o algoritmo mostrado na Figura 3.7. Na ausência de uma estimativa inicial para a pressão de bolha, executou-se o cálculo de estabilidade da mistura ao longo dos pontos experimentais de pressão. A primeira pressão na qual foi detectada instabilidade foi utilizada como estimativa inicial para o cálculo do ponto de bolha.

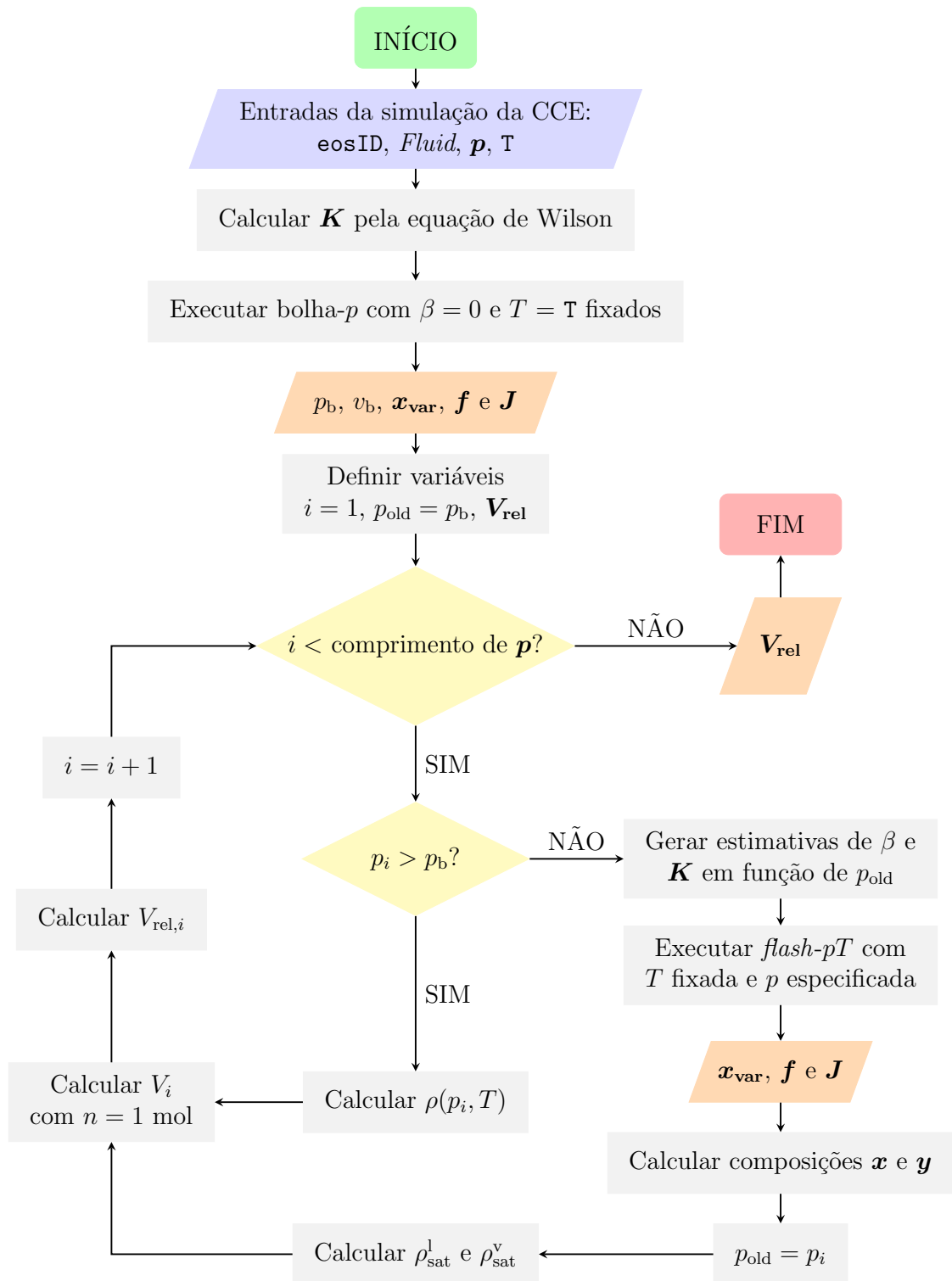


Figura 3.7: Fluxograma lógico da simulação do experimento de CCE.

Em seguida, determinou-se o ponto de bolha pela EdE selecionada, fornecendo o volume molar do líquido saturado (v_b) e o correspondente volume total (V_b) necessário para calcular o volume relativo nos demais pontos. O vetor de pressões experimentais ($\mathbf{p}$) foi dividido em duas regiões: acima e abaixo da pressão de bolha (p_b).

Para as pressões acima do ponto de bolha, calculou-se o volume molar da fase líquida, e o volume total foi obtido considerando uma base de cálculo de 1 mol. Na região bifásica, realizou-se o cálculo de *flash-pT*. A partir dos resultados do *flash*, determinaram-se os volumes molares do líquido e do vapor saturados, e o volume total foi calculado como:

$$V_{2f} = [\beta v_{\text{sat}}^l + (1 - \beta) v_{\text{sat}}^v] \cdot (1 \text{ mol}) \quad (3.26)$$

Com os volumes totais obtidos para todos os estágios do experimento de CCE, construiu-se um vetor de volumes relativos:

$$V_{\text{rel},i} = \frac{V_i}{V_b} \quad (3.27)$$

3.3.11 SIMULAÇÃO DA LIBERAÇÃO DIFERENCIAL

O algoritmo de simulação do teste de DL está esquematizado na Figura 3.8. A simulação se iniciou com o cálculo do ponto de bolha, no qual a pressão de bolha (p_b) foi utilizada para dividir o vetor de pressões experimentais ($\mathbf{p}$) em duas regiões: acima e abaixo da pressão de bolha.

Para cada estágio i com pressão acima do ponto de bolha, calculou-se o volume do óleo nas condições da célula, $V_o(p_i, T)$, a partir da densidade molar e utilizando uma base de cálculo de 1 mol.

A simulação da DL nos estágios abaixo do ponto de bolha consistiu na execução de um *flash-pT*, no qual a quantidade de mols e a composição de cada fase foram determinadas. Para o estágio subsequente, apenas a fase líquida foi considerada no novo cálculo de *flash*, descontando-se a quantidade de mols de gás produzido e atualizando-se a composição do líquido. Esse procedimento foi repetido iterativamente até que se atingisse a pressão atmosférica.

Ao final, foram calculados o FVF do óleo e do gás, a gravidade específica do gás (γ_g), o fator de compressibilidade do gás (Z) e a razão de solubilidade (R_S).

3.4 ABORDAGENS DE CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS

A partir das EdEs preditivas, propõe-se a simulação de ensaios PVT por caminhos alternativos àqueles que partem da caracterização pela destilação PEV do fluido de

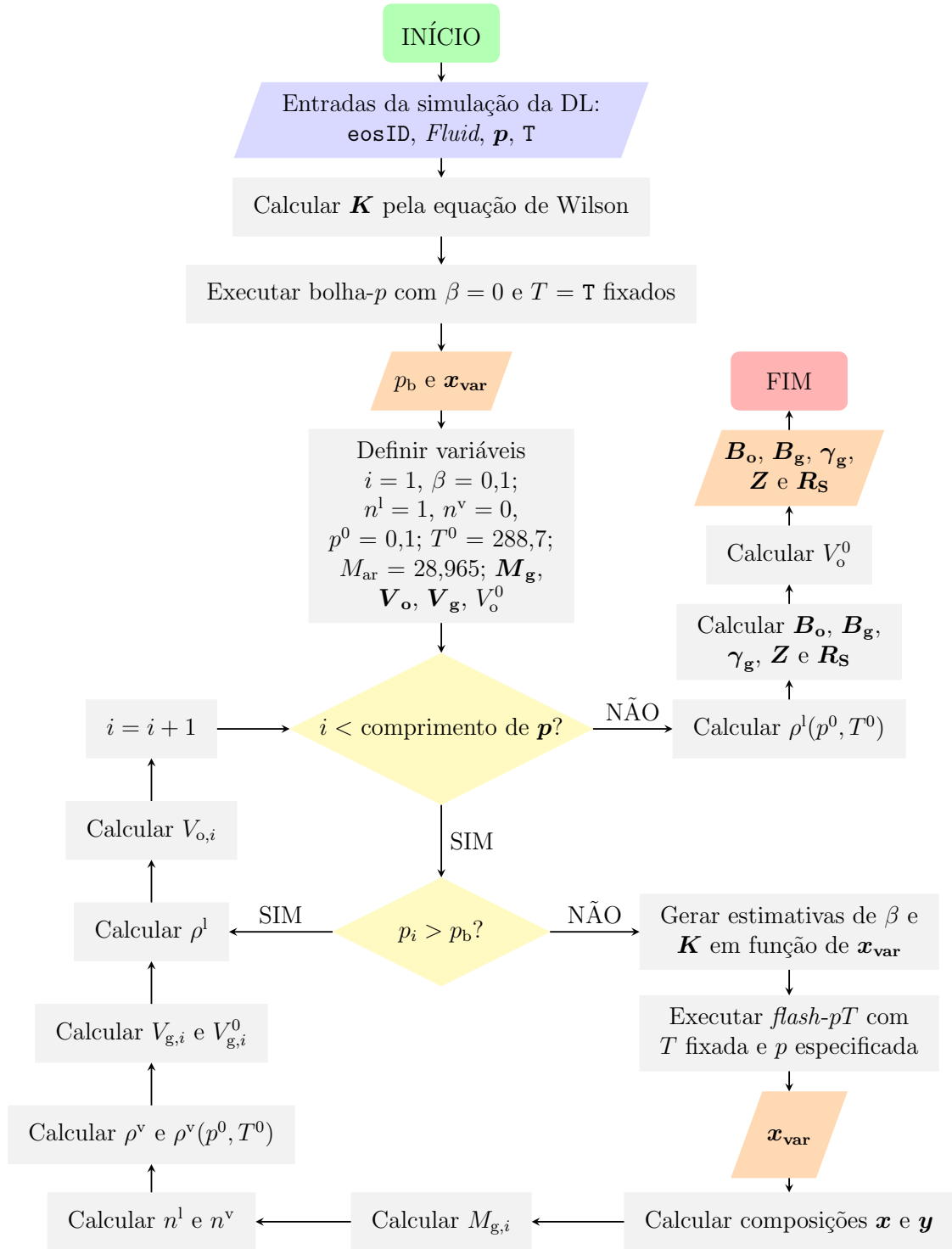


Figura 3.8: Fluxograma lógico da simulação do experimento de DL.

reservatório. No presente trabalho, três abordagens distintas foram aplicadas para simular os resultados da análise PVT dos dois fluidos de reservatório descritos na Seção 3.1:

1. simulação por caracterização composicional a partir de cromatografia e utilização da PR78;
2. simulação considerando um único pseudocomponente;
3. utilização de uma mistura substituta para representar as propriedades da fração SCN de um fluido de reservatório.

3.4.1 SIMULAÇÃO POR CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL

A simulação que utiliza os dados cromatográficos para estabelecer o modelo de distribuição molar foi adotada como referência, por se aproximar do método padrão na indústria de óleo e gás. Utilizou-se a equação de estado Peng–Robinson com correção de volume de Pénélox (PR78), uma vez que a modelagem via PC-SAFT exigiria a destilação PEV para determinar a distribuição PNA das subfrações. Nesta abordagem, não foi realizado ajuste de parâmetros: todos os valores foram obtidos a partir de correlações de uso consolidado na simulação PVT para EdEs cúbicas.

Os dados de cromatografia das frações SCN (C_6 e C_{7+}) foram normalizados e usados para ajustar os parâmetros α , β e η da distribuição gama via método de Nelder–Mead, minimizando a seguinte função objetivo:

$$f^{\text{obj}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(z_i^{\text{dm}} - z_i)^2}{(z_i)^2} \quad (3.28)$$

em que z_i^{dm} é a fração molar normalizada do componente i determinada a partir do modelo de distribuição molar.

Definido o modelo de distribuição molar, a composição e a massa molar de cada pseudocomponente foram determinadas utilizando a quadratura de Gauss–Laguerre de cinco pontos.

Os parâmetros da EdE de cada pseudocomponente (p_c , T_c e ω) foram calculados por correlações conhecidas. Como pré-requisito para os parâmetros críticos:

- a gravidade específica (SG) foi obtida pela correlação logarítmica de DUAN *et al.* [27] (Equação 2.49);
- a temperatura de ebulição normal (T_{eb}) foi obtida pela correlação de SOREIDE [25] (Equação 2.51);

- p_c , T_c e ω foram calculados pelo método de Lee–Kesler (Equações 2.54, 2.55 e 2.62);
- v_c foi calculado pelo método de Riazi-Daubert (Equação 2.58).

Os BIPs foram determinados a partir de correlações selecionadas. Os que se referem às interações entre diferentes hidrocarbonetos maiores que C_1 foram calculados com a correlação de CHUEH e PRAUSNITZ [91]:

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2(v_{c,i}v_{c,j})^{1/6}}{(v_{c,i})^{1/3} + (v_{c,j})^{1/3}} \right]^3 \quad (3.29)$$

Já os BIPs para os pares C_1 –hidrocarboneto foram obtidos pela expressão descrita por WHITSON e TORP [82]:

$$k_{C_1-j} = 0,14SG_j - 0,0688 \quad (3.30)$$

Nesta abordagem, os componentes discretizados na cromatografia foram agrupados como: nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (C_1), etano (C_2), propano (C_3), isobutano (iC_4), n -butano (nC_4), isopentano (iC_5), n -pentano (nC_5), hidrocarbonetos de número único de carbono igual a seis (C_6) e pseudocomponentes C_{7+} . Assim, a Tabela 3.2 resume os BIPs empregados, segundo recomendações de PRAUSNITZ *et al.* [92] e WHITSON *et al.* [22].

Tabela 3.2: Parâmetros de interação binária utilizados na simulação por caracterização composicional.

	N_2	CO_2	C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	C_6	C_{7+}
N_2	0										
CO_2	-0,013	0									
C_1	0,038	0,095	0								
C_2	0,080	0,130	Eq. 3.30	0							
C_3	0,090	0,125	Eq. 3.30	Eq. 3.29	0						
iC_4	0,095	0,120	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0					
nC_4	0,090	0,115	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0				
iC_5	0,100	0,115	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0			
nC_5	0,110	0,115	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0		
C_6	0,110	0,115	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0	
C_{7+}	0,110	0,115	Eq. 3.30	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	Eq. 3.29	0

Além disso, a fim de corrigir os resultados de densidade obtidos com a PR78, conhecida por subestimar as densidades da fase líquida, aplicou-se a correção de volume de Péneloux [93], definida pelas seguintes equações:

$$v^{\text{Pen}} = v^{\text{EdE}} - c \quad (3.31)$$

em que v^{Pen} é o volume corrigido e c é o parâmetro de translação de volume dado por:

$$c = \sum_{i=1}^{N_c} z_i c_i \quad (3.32)$$

$$c_i = 0,457235529 \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} (0,25969 - Z_{\text{RA},i}) \quad (3.33)$$

Na equação anterior, $Z_{\text{RA},i}$ é o parâmetro de Rackett. Quando não obtido experimentalmente, pode ser determinado a partir da seguinte correlação proposta por YAMADA e GUNN [94]:

$$Z_{\text{RA},i} = 0,29056 - 0,08775\omega_i \quad (3.34)$$

3.4.2 SIMULAÇÃO COM PSEUDOCOMPONENTE ÚNICO

Nesta abordagem, todos os componentes discretizados foram incluídos para os modelos EPPR78 e GC-PPC-SAFT. Um pseudocomponente adicional foi usado para representar toda a fração SCN, como molécula média com propriedades correspondentes às frações não caracterizadas, um recurso útil para quando não se dispõe da curva PEV.

Para calcular os parâmetros do pseudocomponente, foram considerados sete grupos estruturais:

- três parafínicos – $(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$, $(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$ e $(\text{CH})^{\text{CAD}}$;
- dois naftênicos – $(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$ e $(\text{CH})^{\text{CIC}}$;
- dois aromáticos – $(\text{CH})^{\text{ARO}}$ e $(\text{C})^{\text{ARO}}$.

Nos grupos supracitados, os sobrescritos CAD, CIC e ARO se referem, respectivamente, a grupos de cadeia aberta saturada, de ciclos saturados e de anéis aromáticos. As quantidades de cada grupo na molécula média foram obtidas pelo ajuste de propriedades do fluido de reservatório (densidade, p_b , RGO de *flash* e distribuição PNA do óleo cru) previstas pelas EdEs aos valores experimentais. O problema de minimização é dado por:

$$\min_{\mathbf{N}_g^{\text{psd}} \in \mathbb{R}^7} f^{\text{obj}} \quad (3.35)$$

em que $\mathbf{N}_g^{\text{psd}}$ é o vetor com as quantidades dos sete grupos. A função objetivo

utilizada foi:

$$\begin{aligned}
f^{\text{obj}} = & \frac{1}{N_\rho} \sum_i^{N_\rho} \frac{(\rho_i^{\text{EdE}} - \rho_i^{\text{exp}})^2}{(u_{\rho,i})^2} + \frac{(p_b^{\text{EdE}} - p_b^{\text{exp}})^2}{(u_{p_b})^2} + \frac{(\text{RGO}_{\text{flash}}^{\text{EdE}} - \text{RGO}_{\text{flash}}^{\text{exp}})^2}{(u_{\text{RGO}_{\text{flash}}})^2} + \\
& + \frac{\left(\frac{\sum_j N_{\text{P},j}^{\text{psd}}}{\text{SCN}^{\text{psd}}} - \frac{\%P}{100}\right)^2}{0,1^2} + \frac{\left(\frac{\sum_k N_{\text{N},k}^{\text{psd}}}{\text{SCN}^{\text{psd}}} - \frac{\%N}{100}\right)^2}{0,1^2} + \frac{\left(\frac{\sum_l N_{\text{A},l}^{\text{psd}}}{\text{SCN}^{\text{psd}}} - \frac{\%A}{100}\right)^2}{0,1^2} + \\
& + \frac{(\text{SCN}^{\text{psd}} - \text{SCN}^{\text{avg}})^2}{5^2} + 10^6 \max\{0, -N_{\text{g}}^{\text{psd}}\} \quad (3.36)
\end{aligned}$$

$$\text{SCN}^{\text{psd}} = \sum_{i=1}^7 N_{\text{g},i} \quad (3.37)$$

em que %P, %N e %A são as porcentagens parafínica, naftênica e aromática do óleo cru; SCN^{avg} é o número de carbono médio da fração SCN do óleo cru obtido a partir da distribuição molar; e o último termo penaliza soluções com valores negativos para os elementos de $N_{\text{g}}^{\text{psd}}$.

A estimação das quantidades de grupos foi realizada com o método de Nelder–Mead, com as tolerâncias sobre o vetor de grupos e sobre f^{obj} definidas como $1 \cdot 10^{-2}$. A estimativa inicial foi selecionada como o ponto mais bem-sucedido (com menor valor de função objetivo) dentre diversos pontos aleatórios avaliados e compatíveis com o valor de SCN^{avg} e que apresentassem somente quantidades positivas de grupos, não ativando o termo de penalidade.

3.4.3 SIMULAÇÃO COM FRAÇÃO SUBSTITUTA (SURROGATE)

Nesta abordagem, a fração de SCNs é representada por componentes substitutos selecionados pela compatibilidade química e pelo número de carbonos em sua estrutura, em vez de ser representada por um único pseudocomponente. As soluções obtidas na abordagem do pseudocomponente único foram utilizadas para estabelecer os parâmetros de referência para a determinação da composição ótima da fração substituta.

A obtenção da composição ótima de uma fração substituta contendo N_{srg} componentes foi realizada através da resolução do seguinte problema de otimização:

$$\min_{z^{\text{srg}} \in \mathbb{R}^{N_{\text{srg}}}} f^{\text{obj}} \quad (3.38)$$

A função objetivo para as simulações utilizando a equação EPPR78 foi dada

por:

$$\begin{aligned}
f^{\text{obj}} = & \frac{(T_c^{\text{srg}} - T_c^{\text{psd}})^2}{(0,05T_c^{\text{psd}})^2} + \frac{(p_c^{\text{srg}} - p_c^{\text{psd}})^2}{(0,05p_c^{\text{psd}})^2} + \frac{(\omega^{\text{srg}} - \omega^{\text{psd}})^2}{(0,05\omega^{\text{psd}})^2} + \\
& + \frac{\left(\frac{\%P^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%P}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \frac{\left(\frac{\%N^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%N}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \frac{\left(\frac{\%A^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%A}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \\
& + \frac{(\text{SCN}^{\text{srg}} - \text{SCN}^{\text{avg}})^2}{5^2} + 10^6 \left(\max\{0, -z^{\text{srg}}\} + |z_{\text{total}}^{\text{srg}} - z^{\text{SCN}}| \right) \quad (3.39)
\end{aligned}$$

Os parâmetros médios da fração substituta foram obtidos pelas regras de mistura retiradas de API [95] e dadas por:

$$T_c^{\text{srg}} = \frac{1}{4v_c^{\text{srg}}} \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i} T_{c,i} + 3 \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i}^{2/3} \sqrt{T_{c,i}} \right) \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i}^{1/3} \sqrt{T_{c,i}} \right) \right] \quad (3.40)$$

$$v_c^{\text{srg}} = \frac{1}{4} \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i} + 3 \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i}^{2/3} \right) \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* v_{c,i}^{1/3} \right) \right] \quad (3.41)$$

$$p_c^{\text{srg}} = (0,2905 - 0,085 \omega^{\text{srg}}) \frac{RT_c^{\text{srg}}}{v_c^{\text{srg}}} \quad (3.42)$$

$$\omega^{\text{srg}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^* \omega_i \quad (3.43)$$

onde:

$$z_i^* = \frac{z_i^{\text{srg}}}{\sum_j z_j^{\text{srg}}} \quad (3.44)$$

$$z_{\text{tot}}^{\text{srg}} = \sum_k z_k^{\text{srg}} \quad (3.45)$$

Para a fração substituta utilizada nas simulações com a GC-PPC-SAFT, a função objetivo foi dada por:

$$\begin{aligned}
f^{\text{obj}} = & \frac{(m^{\text{srg}} - m^{\text{psd}})^2}{(0,05m^{\text{psd}})^2} + \frac{(\sigma^{\text{srg}} - \sigma^{\text{psd}})^2}{(0,05\sigma^{\text{psd}})^2} + \frac{[(\epsilon/k_B)^{\text{srg}} - (\epsilon/k_B)^{\text{psd}}]^2}{[0,05(\epsilon/k_B)^{\text{psd}}]^2} + \\
& + \frac{\left(\frac{\%P^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%P}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \frac{\left(\frac{\%N^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%N}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \frac{\left(\frac{\%A^{\text{srg}}}{100} - \frac{\%A}{100}\right)^2}{(0,1)^2} + \\
& + \frac{(\text{SCN}^{\text{srg}} - \text{SCN}^{\text{avg}})^2}{5^2} + 10^6 \left(\max\{0, -z^{\text{srg}}\} + |z_{\text{total}}^{\text{srg}} - z^{\text{SCN}}| \right) \quad (3.46)
\end{aligned}$$

Foram utilizadas as seguintes regras de mistura abordadas por GROSS e

SADOWSKI [72]:

$$m^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} m_i}{\sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_j^{\text{srg}}} \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} z_j^{\text{srg}} m_i m_j \frac{\epsilon_{ij}}{k_B} (d_{ij})^3}{\sum_{k=1}^{N_{\text{srg}}} \sum_{l=1}^{N_{\text{srg}}} z_k^{\text{srg}} z_l^{\text{srg}} m_k m_l (d_{kl})^3} \quad (3.48)$$

$$\sigma^{\text{srg}} = \left[\frac{\left(\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}\right)^{\text{srg}}}{(m^{\text{srg}})^2 (\epsilon/k_B)^{\text{srg}}} \right]^{1/3} \quad (3.49)$$

$$\left(\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}\right)^{\text{srg}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_i z_j m_i m_j \frac{\epsilon_{ij}}{k_B} (\sigma_{ij})^3 \quad (3.50)$$

A distribuição PNA e o SCN médio da fração substituta foram calculados a partir das seguintes relações:

$$\%P^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} (\%P_i^{\text{srg}})}{\sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_j^{\text{srg}}} \quad (3.51)$$

$$\%N^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} (\%N_i^{\text{srg}})}{\sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_j^{\text{srg}}} \quad (3.52)$$

$$\%A^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} (\%A_i^{\text{srg}})}{\sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_j^{\text{srg}}} \quad (3.53)$$

$$\text{SCN}^{\text{srg}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{srg}}} z_i^{\text{srg}} \text{SCN}_i^{\text{srg}}}{\sum_{j=1}^{N_{\text{srg}}} z_j^{\text{srg}}} \quad (3.54)$$

com os percentuais PNA de cada componente substituto determinados a partir da classificação dos grupos de primeira ordem que compõem sua estrutura, enquanto o SCN foi calculado pela soma desses mesmos grupos no composto avaliado.

A minimização da função objetivo foi realizada utilizando o método de Nelder–Mead, adotando-se tolerâncias de $1 \cdot 10^{-4}$ tanto para a função quanto para o vetor de composições. Posteriormente, a composição ótima obtida para ambos os modelos foi escalonada de modo a substituir todas as frações SCN do fluido. Dessa forma, o fluido considerado para as simulações com as EdEs passou a ser constituído pelos componentes identificados por cromatografia acrescidos dos componentes substitutos selecionados.

3.4.4 OS COMPONENTES SUBSTITUTOS (SURROGATES)

Os seis componentes que representam a fração de SCNs dos fluidos de reservatório foram selecionados com base no número total de carbonos, de modo a manter compatibilidade com o SCN médio dos fluidos reais. Além disso, a ponderação da distribuição PNA foi obtida a partir da classificação dos carbonos presentes nos componentes da fração substituta em parafínicos, naftênicos e aromáticos. A abordagem por contribuição de grupos empregada na modelagem de cada componente substituto para a EPPR78 e para a GC-PPC-SAFT é detalhada a seguir.

3.4.4.1 Tetralina

A tetralina é um solvente e agente desengraxante com odor característico, descrito como uma mistura de benzeno e mentol [96]. Seu uso como substituto de diesel já foi reportado na literatura [97, 98, 99]. Para as simulações realizadas neste trabalho, considerou-se que a tetralina apresenta 40% de carbonos naftênicos e 60% de aromáticos.

Os grupos empregados no cálculo dos parâmetros de EdE foram definidos de acordo com o método de contribuição de grupos adotado. A decomposição estrutural para cada modelo está ilustrada na Figura 3.9.

Para o uso da EPPR78, a tetralina foi decomposta em oito grupos de primeira ordem: quatro CH aromáticos $(CH)^{ARO}$, dois CH_2 de cadeia alifática cíclica $(CH_2)^{CIC}$ e dois grupos $C^{ARO}CH_2$, presentes apenas nos métodos de CONSTANTINOU e GANI [43], CONSTANTINOU *et al.* [44]. Adicionalmente, considerou-se a correção de segunda ordem associada ao tensionamento do anel de seis membros, uma vez que os métodos de Constantinou não distinguem grupos alifáticos quanto ao tipo de cadeia (aberta ou fechada).

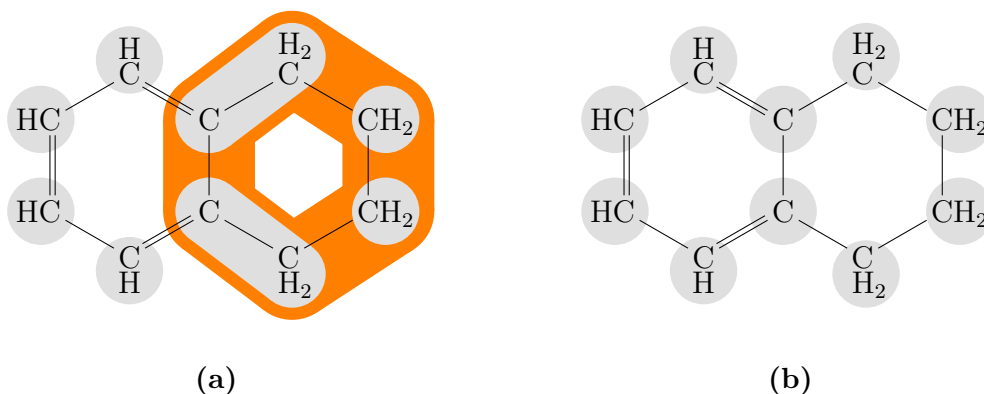


Figura 3.9: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado da tetralina para a (a) EPPR78 e a (b) GC-PPC-SAFT.

Já para a GC-PPC-SAFT, foram contabilizados dez grupos, distribuídos em quatro $(CH)^{ARO}$, dois $(C)^{ARO}$ e quatro $(CH)^{CIC}$. Além disso, devido à ausência de parâmetros específicos para as interações de quadrupolo da tetralina, foram adotados os valores $Q = 7,12$ B e $x_p m^Q = 0,25$, conforme recomendado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [78] para o o-xileno, em virtude da semelhança na diss substituição do anel aromático.

3.4.4.2 Decalina

Obtida por hidrogenação completa do naftaleno, a decalina é um solvente volátil, de odor levemente mentolado, com aplicações em combustíveis e lubrificantes [96]. Assim como a tetralina, a decalina é amplamente utilizada na literatura como substituto de diesel [97, 98, 99].

A Figura 3.10 ilustra a decomposição estrutural da molécula de decalina segundo os métodos de contribuição de grupos empregados. Para ambas as EdEs, os grupos de primeira ordem foram distribuídos da seguinte forma: oito $(CH_2)^{CIC}$ e dois $(CH)^{CIC}$. No caso da EPPR78, considerou-se adicionalmente a contribuição de segunda ordem referente à presença de dois anéis de seis membros, conforme previsto pelos métodos de Constantinou.

3.4.4.3 *n*-Hexadecano

A decomposição da estrutura molecular do *n*-hexadecano em grupos está apresentada na Figura 3.11. De forma direta, para ambas as EdEs foram considerados quatorze grupos $(CH_2)^{CAD}$ e dois grupos $(CH_3)^{CAD}$. A inclusão do *n*-hexadecano tem como objetivo garantir que a fração substituta contenha um componente 100% parafínico pesado.

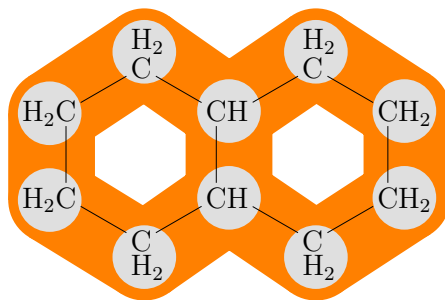


Figura 3.10: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado da decalina.

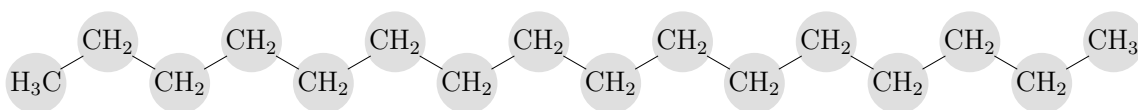


Figura 3.11: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do *n*-hexadecano.

3.4.4.4 *n*-Dodecilbenzeno

Conforme ilustrado na Figura 3.12, o *n*-dodecilbenzeno foi decomposto em cinco grupos $(CH)^{ARO}$, onze grupos $(CH_2)^{CAD}$ e um grupo $(CH_3)^{CAD}$, considerados em ambas as EdEs. Especificamente para a EPPR78, os métodos de Constantinou incluem o grupo $C^{ARO}CH_2$ como grupo de primeira ordem, enquanto, na GC-PPC-SAFT, foram contabilizados um grupo $(C)^{ARO}$ e um grupo $(CH_2)^{CAD}$.

No que se refere aos parâmetros associados às interações quadrupolares, adotaram-se os valores $Q = 7,00$ B e $x_p m^Q = 0,25$, conforme recomendado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [78] para *n*-alquilbenzenos com cadeia maior que o *n*-propilbenzeno.

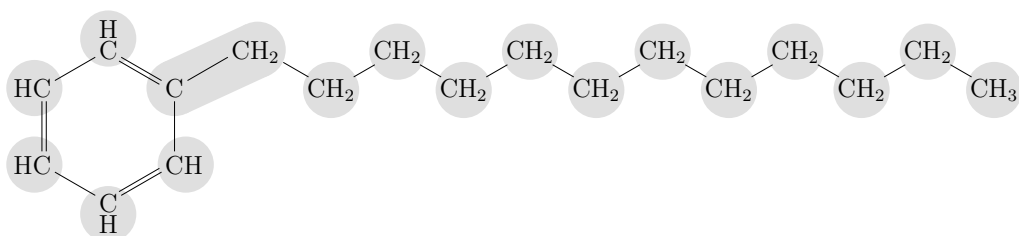
A inclusão do *n*-dodecilbenzeno teve como finalidade assegurar que a fração substituta contivesse um componente aromático pesado. Em termos de distribuição PNA, atribuiu-se a esse *n*-alquilbenzeno um teor de 66,7% de carbonos parafínicos e 33,3%, de aromáticos.

3.4.4.5 Esqualano

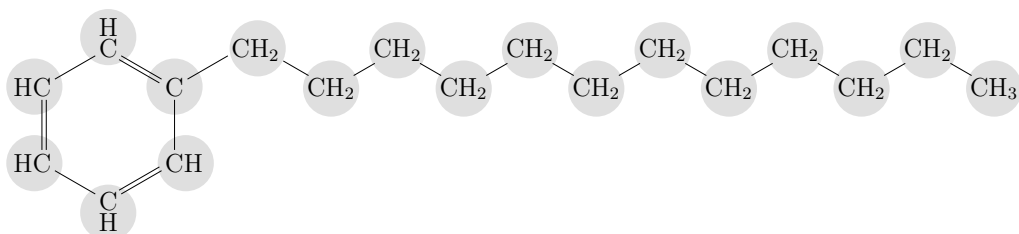
O esqualano é um líquido oleoso e estável, aplicado como lubrificante, ingrediente de óleos sintéticos utilizados em relógios e como fixador de perfumes. Na indústria farmacêutica, é empregado como hidratante de pele e como carreador de fármacos lipossolúveis no organismo O'NEIL [96].

Conforme ilustrado na Figura 3.13, a molécula foi decomposta em dezesseis

grupos $(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$ e seis grupos $(\text{CH})^{\text{CAD}}$, além de oito grupos $(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$. Para a determinação dos parâmetros da EPPR78, o único grupo de segunda ordem incluído nos métodos de Constantinou foi o $(\text{CH}_3)_2^{\text{CAD}}(\text{CH})^{\text{CAD}}$, presente nas extremidades da molécula.



(a)



(b)

Figura 3.12: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do *n*-dodecilbenzeno para a (a) EPPR78 e a (b) GC-PPC-SAFT.

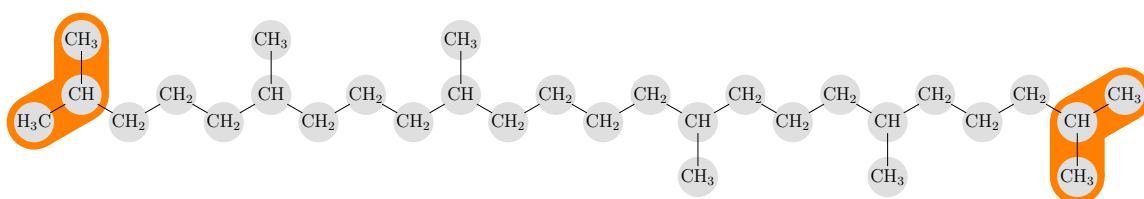


Figura 3.13: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do esqualano.

TAMOUZA [76] propôs uma correção para o número de segmentos dos grupos CH_3 ramificados em isoalcanos longos, como o esqualano, no contexto da GC-PC-SAFT. Já DE HEMPTINE *et al.* [100] reportaram uma série de parâmetros dependentes da posição do grupo CH_3 , conforme a seguinte correlação:

$$R_{\text{CH}_3} = \begin{cases} 0,55, & \text{se } p_i = 2, \\ 0,34, & \text{se } p_i = 3, \\ 0,30, & \text{se } p_i = 4, \\ 0,27, & \text{se } p_i = 5, \\ 0,418 - 0,029p_i, & \text{se } p_i > 5 \end{cases} \quad (3.55)$$

em que p_i representa a posição do grupo CH_3 na cadeia. Considerando a simetria molecular, os oito grupos $(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$ foram distribuídos em quatro na posição 2, dois na posição 6 e dois na posição 10.

A inclusão do esqualano teve como finalidade assegurar que a fração substituta contivesse um componente pesado isoparafínico.

3.4.4.6 Coroneno

Presente no mineral carpatita em forma quase pura, o coroneno é um hidrocarboneto policíclico aromático que também constitui um poluente ambiental, gerado principalmente a partir da combustão de outros hidrocarbonetos O'NEIL [96].

Para ambas as equações de estado, considerou-se que o coroneno fosse composto por doze grupos $(\text{CH})^{\text{ARO}}$ e doze grupos $(\text{C})^{\text{ARO}}$ conforme ilustrado na Figura 3.14. No que se refere aos parâmetros de interação quadrupolar, assumiu-se $Q = 7,00 \text{ B}$ e $x_p m^Q = 0,25$, em razão da ausência de informações específicas sobre o momento de quadrupolo do coroneno na modelagem com a GC-PPC-SAFT.

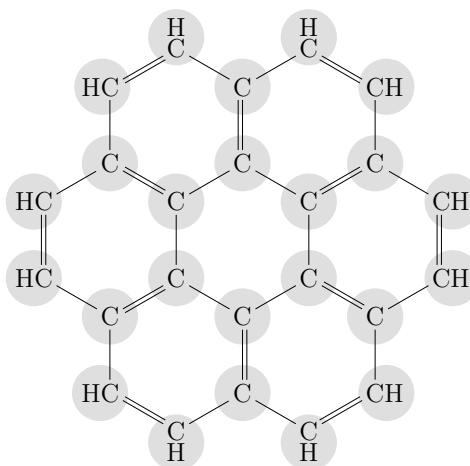


Figura 3.14: Grupos considerados na determinação dos parâmetros de equação de estado do coroneno.

A inclusão do coroneno teve como objetivo assegurar que a fração substituta contivesse um componente totalmente aromático pesado, representativo da presença de resinas no óleo e compatível com um SCN médio de 22.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os principais resultados da biblioteca computacional desenvolvida. Inicialmente, realizaram-se verificações dos modelos implementados por meio da comparação com dados experimentais e resultados da literatura para sistemas binários, validando as rotinas construídas. Em seguida, foram executadas e comparadas, para cada fluido vivo estudado, as simulações associadas à pseudorização por caracterização composicional e por pseudocomponente único, sem ajuste de BIPs. Posteriormente, os resultados obtidos com o pseudocomponente único foram utilizados para definir uma fração substituta, a fim de avaliar a acurácia da metodologia na predição de propriedades PVT. Por fim, apresenta-se uma discussão geral, destacando as vantagens e limitações de cada abordagem.

4.1 VALIDAÇÃO DAS IMPLEMENTAÇÕES

A verificação das implementações das EdEs abordadas foi realizada por meio da reprodução de dados calculados e a validação consistiu na avaliação da capacidade descritiva em relação a dados experimentais reportados na literatura. Para isso, foram selecionados quatro sistemas binários para cada modelo, os quais possuíam diagramas *pxy* apresentados nos trabalhos de JAUBERT e MUTELET [62], JAUBERT *et al.* [101] e de VITU *et al.* [102] com a EPPR78 e de NGUYEN-HUYNH *et al.* [77, 78] com a GC-PPC-SAFT. Cada sistema foi utilizado para validar um aspecto específico de cada modelo, conforme detalhado nas seguintes subseções.

4.1.1 EPPR78

Os sistemas binários foram selecionados com o objetivo de validar o método de contribuição de grupos da EPPR78 para a determinação dos BIPs. Nesta etapa, os parâmetros das EdEs foram obtidos na literatura, e seus valores encontram-se no Apêndice A. Assim, foram obtidos os resultados apresentados a seguir.

4.1.1.1 Grupo C_1 + Grupos de Cadeia Aberta

A Figura 4.1 apresenta o diagrama pxy do sistema binário metano (C_1) + n -decano (nC_{10}), construído com os programas desenvolvidos no presente trabalho, a partir dos dados reportados por VITU *et al.* [102]. O C_1 é tratado como um único grupo, enquanto o nC_{10} é construído com a lógica de contribuição de grupos. Com esse sistema, foi possível validar o cálculo dos BIPs em função da temperatura para grupos presentes em n -alcanos.

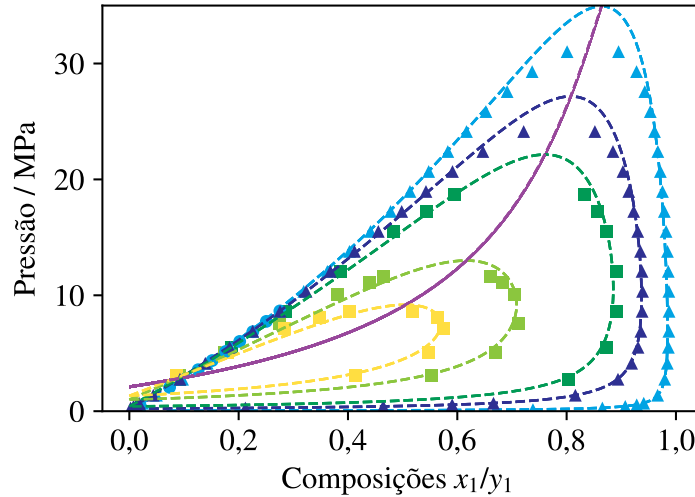


Figura 4.1: Reprodução da Figura 3(c) de JAUBERT e MUTELET [62] com o sistema metano (1) + n -decano (2).

Curvas correspondem às predições obtidas com a EPPR78 com dados experimentais retirados de (■) LIN *et al.* [103], (●) SRIVASTAN *et al.* [104], (▲) REAMER *et al.* [105]. (—) $T_1 = 410,93$ K com $k_{1,2} = 0,044$; (—) $T_2 = 477,59$ K com $k_{1,2} = 0,054$; (—) $T_3 = 510,95$ K com $k_{1,2} = 0,062$; (—) $T_4 = 563,25$ K com $k_{1,2} = 0,077$; (—) $T_5 = 583,05$ K com $k_{1,2} = 0,084$ e (—) locus crítico.

4.1.1.2 Grupo CO_2 + Grupos de Cadeia Aberta

O diagrama pxy do sistema binário dióxido de carbono (CO_2) + propano (C_3) foi construído com base nos gráficos reportados por JAUBERT e MUTELET [62] e está exibido na Figura 4.2. De modo similar ao C_1 , o CO_2 é tratado como um único grupo. De modo geral, a descrição dos dados experimentais e a compatibilidade com os diagramas de VITU *et al.* [102] foram satisfatórias.

A Figura 4.3 apresenta o diagrama pxy do sistema binário CO_2 + nC_{10} construído baseado no reportado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [77]. Avaliaram-se os mesmos aspectos de contribuição de grupos avaliados com CO_2 + C_3 , agora com maior quantidade de grupos CH_2 . Nota-se que a EPPR78 prediz satisfatoriamente o equilíbrio de fases de sistemas contendo n -alcanos maiores a altas temperaturas.

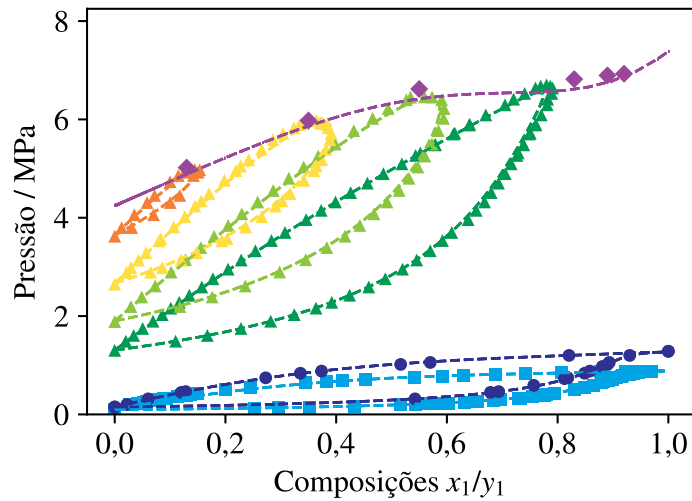


Figura 4.2: Reprodução das Figuras 2(a) e 2(b) de VITU *et al.* [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + propano (2).

Curvas correspondem às previsões obtidas com a EPPR78 com dados experimentais retirados de (■) WEBSTER e KIDNAY [106], (●) YUCELEN e KIDNAY [107], (▲) NIESEN e RAINWATER [108] e (◆) ROOF e BARON [109]. (—) $T_1 = 230$ K com $k_{1,2} = 0,127$; (—) $T_2 = 240$ K com $k_{1,2} = 0,126$; (—) $T_3 = 311,05$ K com $k_{1,2} = 0,128$; (—) $T_4 = 327,75$ K com $k_{1,2} = 0,130$; (—) $T_5 = 344,43$ K com $k_{1,2} = 0,131$; (—) $T_6 = 361,15$ K com $k_{1,2} = 0,132$ e (—) locus crítico.

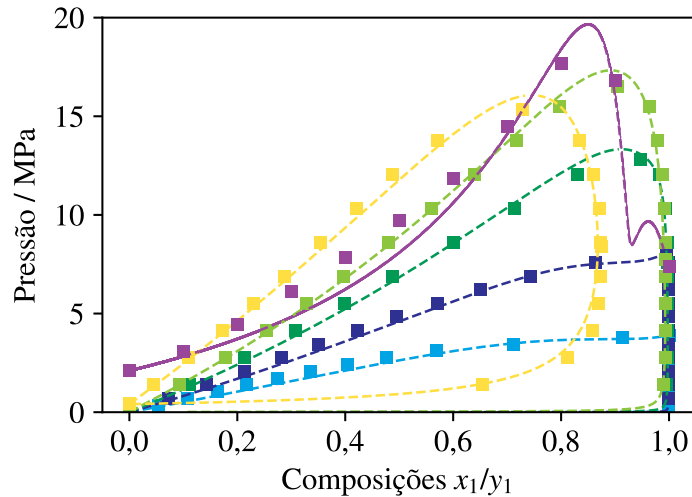


Figura 4.3: Reprodução da Figura 3(e) de VITU *et al.* [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + *n*-decano (2).

Curvas correspondem às previsões obtidas com a EPPR78 com dados experimentais retirados de (■) REAMER e SAGE [110]. (—) $T_1 = 277,59$ K com $k_{1,2} = 0,102$; (—) $T_2 = 310,93$ K com $k_{1,2} = 0,102$; (—) $T_3 = 377,59$ K com $k_{1,2} = 0,105$; (—) $T_4 = 510,93$ K com $k_{1,2} = 0,121$ e (—) locus crítico.

4.1.1.3 Grupo CO₂ + Grupos Aromáticos

O diagrama *pxy* do sistema binário dióxido de carbono (CO₂) + isopropilbenzeno (*i*C₃Bz) está apresentado na Figura 4.4. As curvas do diagrama foram construídas com os programas desenvolvidos no presente trabalho, na tentativa de reproduzir o diagrama contido no trabalho de VITU *et al.* [102]. Esse sistema avalia a implementação dos grupos (CH)^{ARO} e (C)^{ARO}, presentes em substâncias aromáticas, em conjunto com o grupo de ramificação CH, presente no radical isopropil. A comparação com os dados experimentais e a compatibilidade das curvas com aquelas do diagrama de referência confirmaram a correta implementação da EPPR78.

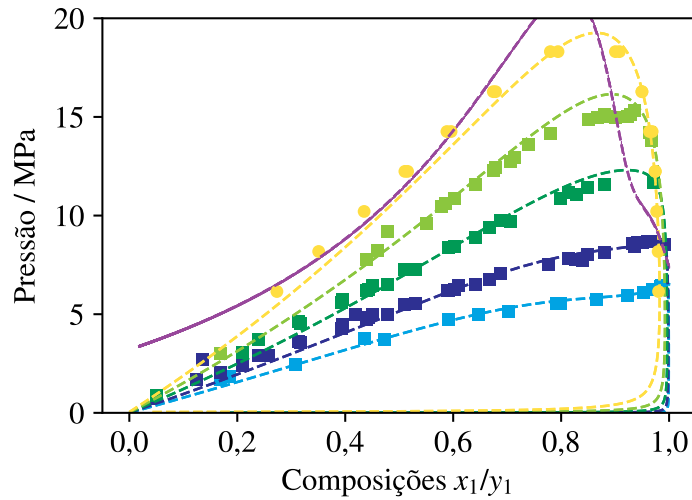


Figura 4.4: Reprodução da Figura 6(d) de VITU *et al.* [102] com o sistema dióxido de carbono (1) + isopropilbenzeno (2).

Curvas correspondem às predições obtidas com a EPPR78 com dados experimentais retirados de (■) OCCHIOGROSSO *et al.* [111] e (●) BAMBERGER *et al.* [112]. (—) $T_1 = 299,25$ K com $k_{1,2} = 0,090$; (—) $T_2 = 316,25$ K com $k_{1,2} = 0,086$; (—) $T_3 = 338,35$ K com $k_{1,2} = 0,082$; (—) $T_4 = 363,15$ K com $k_{1,2} = 0,080$; (—) $T_5 = 393,10$ K com $k_{1,2} = 0,079$ e (—) locus crítico.

4.1.2 GC-PPC-SAFT

Para esta EdE, os sistemas foram selecionados com o intuito de testar a geração dos parâmetros do modelo, o cálculo dos BIPs e as diferentes contribuições da energia livre de Helmholtz. Os parâmetros de EdE calculados e considerados para cada composto abordado nesta etapa estão dispostos no Apêndice A. Desta forma, obtiveram-se os resultados apresentados a seguir.

4.1.2.1 Componente Apolar + Componente Apolar

A Figura 4.5 apresenta o diagrama pxy do sistema binário etano (C_2) + n -pentano (nC_5) construído a partir dos dados reportados por NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] e dos programas desenvolvidos para o presente trabalho, com $k_{1,2} = 0,006$. Como o C_2 é tratado como um único grupo e os componentes não possuem momento de quadrupolo, este sistema permitiu validar os termos de cadeia rígida e de dispersão da GC-PPC-SAFT, por meio da comparação visual dos diagramas. Nesse contexto, os termos multipolares são nulos, o que possibilita uma análise mais direta dos demais termos. Ademais, os envelopes também se mostraram compatíveis com os dados experimentais.

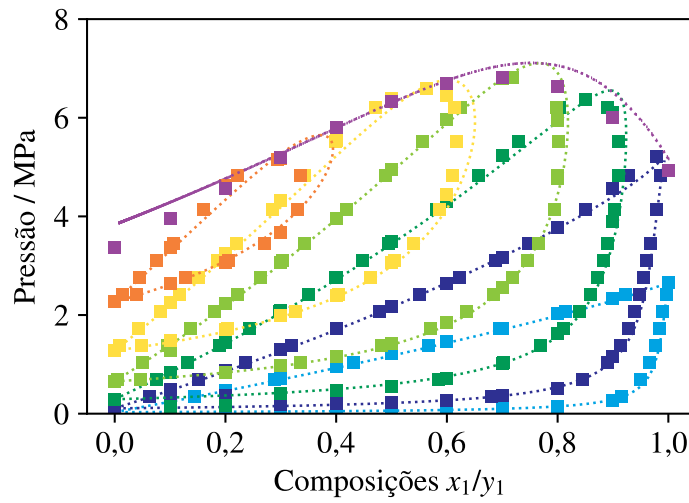


Figura 4.5: Reprodução da Figura 16 de NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] com o sistema etano (1) + n -pentano (2).

Curvas correspondem às previsões obtidas com a GC-PPC-SAFT com dados experimentais retirados de (■) REAMER *et al.* [113]. (.....) $T_1 = 277,59$ K, (.....) $T_2 = 310,93$ K, (.....) $T_3 = 344,26$ K, (.....) $T_4 = 377,59$ K, (.....) $T_5 = 410,93$ K, (.....) $T_6 = 444,26$ K e (.....) locus crítico.

4.1.2.2 Componente Quadrupolar + Componente Apolar

A Figura 4.6 mostra o diagrama pxy do sistema binário CO_2 + C_3 , compatível com os dados experimentais, gerado com os programas desenvolvidos para este trabalho e baseado no diagrama apresentado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [77]. Neste sistema, o CO_2 é introduzido como um componente quadrupolar, possibilitando a validação da implementação dos termos multipolares. Nesse contexto, os parâmetros quadrupolares adotados para o CO_2 foram $Q = 4,3$ B e $x_p m^Q = 0,52$. Além disso, o método de contribuição de grupos forneceu $k_{1,2} = 0,008$.

A Figura 4.7 exibe o diagrama pxy do sistema binário CO_2 + nC_{10} , construído

com as implementações em Julia desenvolvidas para o presente trabalho, tomando como referência o diagrama reportado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] e adotando $k_{1,2} = 0,032$. Esse sistema possibilitou verificar as regras de combinação de grupos, já que a mudança de C_3 para $n-C_{10}$ consiste na adição de sete grupos CH_2 de cadeia aberta.

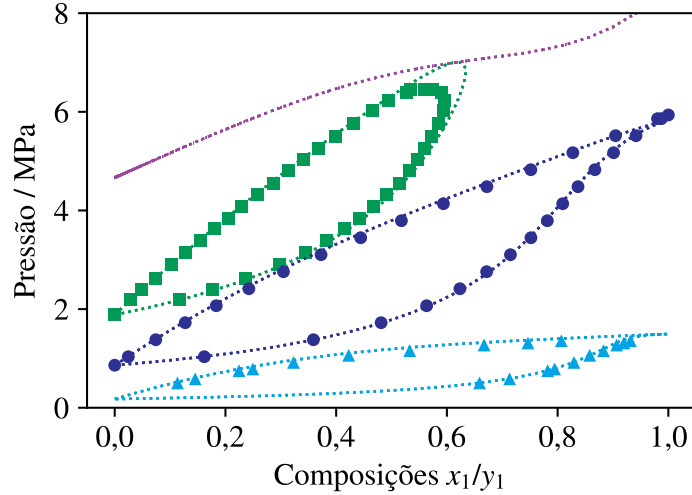


Figura 4.6: Reprodução da Figura 5 de NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] com o sistema dióxido de carbono (1) + propano (2). Curvas correspondem às predições obtidas com a GC-PPC-SAFT com dados experimentais retirados de (■) REAMER *et al.* [113], (●) REAMER *et al.* [114] e (▲) HAMAM e LU [115]. (.....) $T_1 = 244,26$ K, (.....) $T_2 = 294,26$ K, (.....) $T_3 = 327,75$ K e (.....) lócus crítico.

4.1.2.3 Componente Quadrupolar + Componente Quadrupolar

Na Figura 4.8, são apresentadas as curvas do diagrama pxy do sistema binário $CO_2 + n$ -propilbenzeno (nC_3Bz) construídas com base no diagrama reportado por NGUYEN-HUYNH *et al.* [78] e compatíveis com dados experimentais. Com esse sistema, as regras de misturas dos termos quadrupolares puderam ser validadas devido à presença de dois componentes quadrupolares. Além disso, os parâmetros quadrupolares do nC_3Bz utilizados nos cálculos com a GC-PPC-SAFT foram $Q = 7,0$ B e $x_p m^Q = 0,25$, obtendo $k_{1,2} = 0,038$ pelo método de contribuição de grupos da GC-PPC-SAFT.

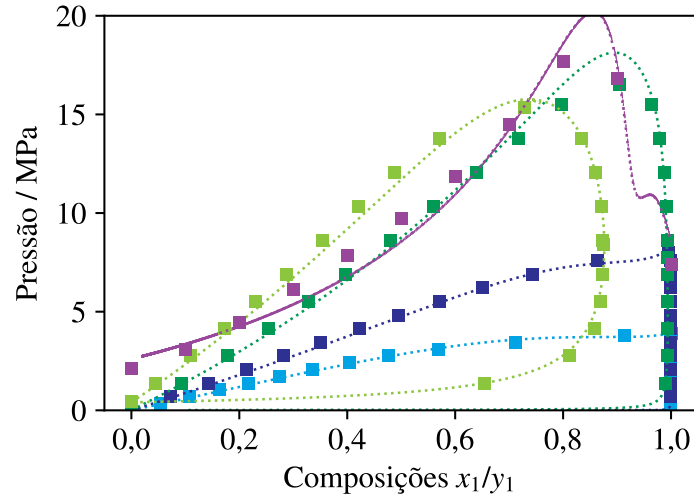


Figura 4.7: Reprodução da Figura 6 de NGUYEN-HUYNH *et al.* [77] com o sistema dióxido de carbono (1) + *n*-decano (2). Curvas correspondem às predições obtidas com a GC-PPC-SAFT com dados experimentais retirados de (■) REAMEER e SAGE [110]. (.....) $T_1 = 277,59$ K, (.....) $T_2 = 310,93$ K, (.....) $T_3 = 377,59$ K, (.....) $T_4 = 510,93$ K e (.....) lócus crítico.

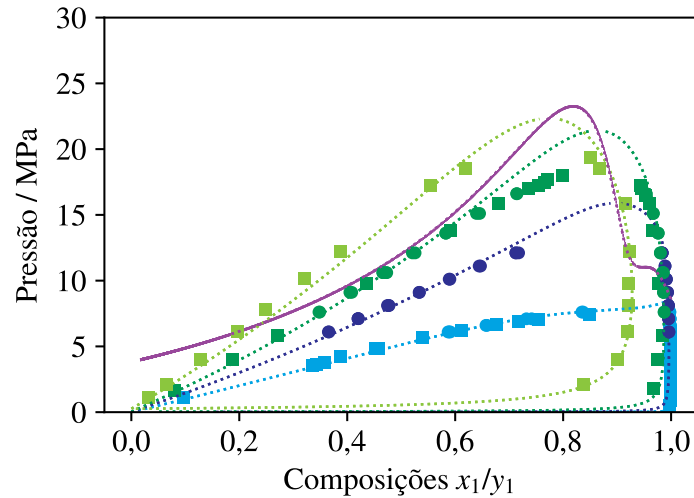


Figura 4.8: Reprodução da Figura 3 de NGUYEN-HUYNH *et al.* [78] com o sistema dióxido de carbono (1) + *n*-propilbenzeno (2). Curvas correspondem às predições obtidas com a GC-PPC-SAFT com dados experimentais retirados de (■) RENON *et al.* [116] e (●) BAMBERGER *et al.* [117]. (.....) $T_1 = 313,10$ K, (.....) $T_2 = 353,20$ K, (.....) $T_3 = 393,10$ K, (.....) $T_4 = 472,90$ K e (.....) lócus crítico.

4.1.3 EXPERIMENTO DE CCE

A partir dos dados apresentados por RIBEIRO [79] para experimentos de CCE de uma mistura sintética composta por 29,83% mol de CO_2 + 70,17% mol de *n*-hexano

(nC_6) às temperaturas de (303,2; 313,2 e 323,2) K, verificou-se a metodologia de simulação empregada para a determinação do ponto de bolha e o cálculo dos volumes relativos.

As simulações com as EdEs preditivas estão apresentadas na Figura 4.9, evidenciando que a GC-PPC-SAFT apresentou maior acurácia na previsão do ponto de bolha e dos volumes, mesmo com o uso da correção de Péneloux nos volumes calculados pela EdE cúbica. Os volumes da GC-PPC-SAFT passaram por todas as barras de erro experimental nas três temperaturas avaliadas, denotando a capacidade de predição de comportamento volumétrico desta EdE. Ressalta-se ainda que nenhum tipo de ajuste aos dados experimentais foi realizado nesta etapa, sendo todos os parâmetros de EdE e BIPs calculados a partir dos métodos de contribuição de grupos correspondentes a cada EdE. Os valores de todos os parâmetros de EdE adotados para as simulações dos CCEs estão listados no Apêndice A.

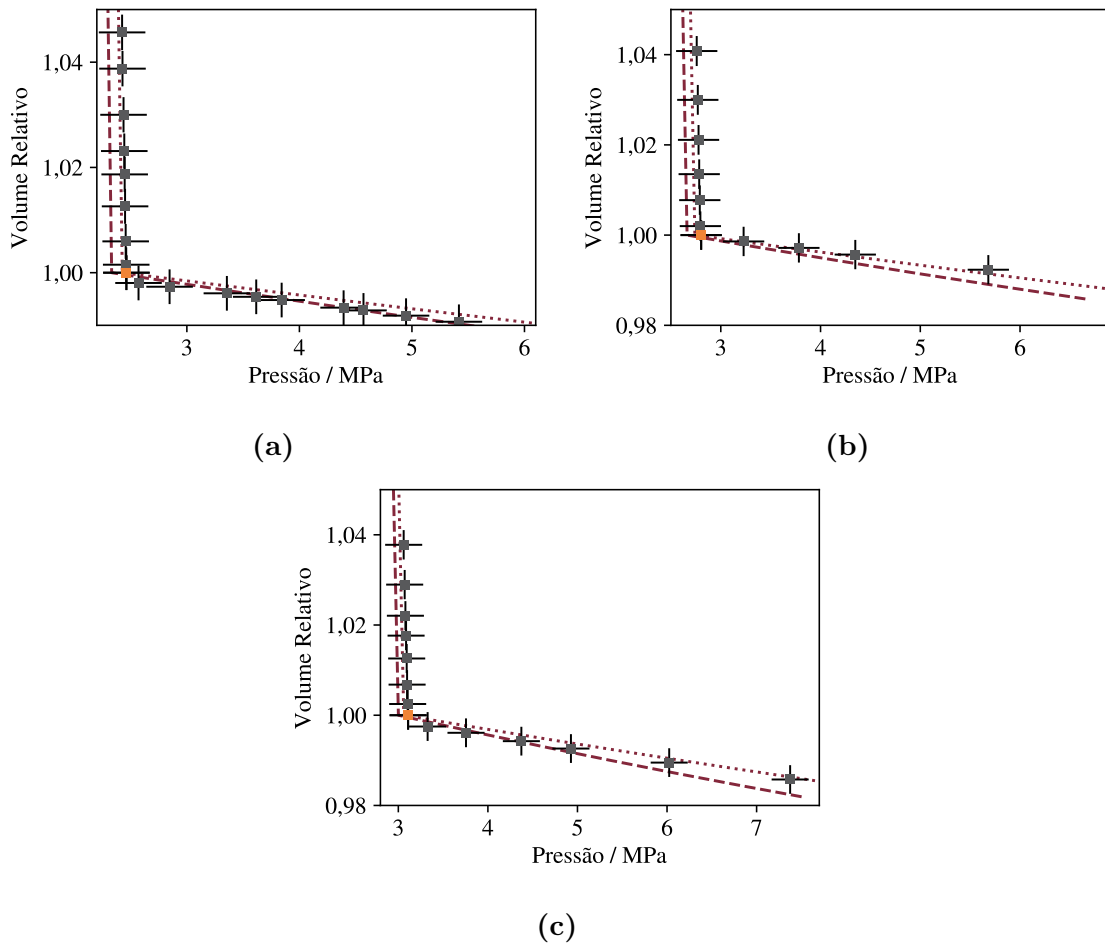


Figura 4.9: Dados experimentais de RIBEIRO [79] e simulações do experimento de CCE para o sistema dióxido de carbono + n -hexano.

Dados experimentais incluem (■) volumes relativos e (■) ponto de bolha. Curvas correspondem às predições obtidas com a (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

Um resumo dos desvios percentuais absolutos (DPAs) obtidos é apresentado na Tabela 4.1, na qual se constata um erro máximo de aproximadamente 5% na pressão de bolha, indicando que as rotinas computacionais construídas foram capazes de descrever o experimento com acurácia.

Tabela 4.1: Desvios percentuais absolutos por temperatura da pressão de bolha nas simulações do experimento de CCE do sistema dióxido de carbono + *n*-hexano.

	EPPR78	GC-PPC-SAFT
$p_b^{(303,2 \text{ K})} / \text{MPa}$	2,33	2,43
$\text{DPA} \left(p_b^{(303,2 \text{ K})} \right) / \%$	5,32	1,48
$p_b^{(313,2 \text{ K})} / \text{MPa}$	2,66	2,74
$\text{DPA} \left(p_b^{(313,2 \text{ K})} \right) / \%$	5,04	2,25
$p_b^{(323,2 \text{ K})} / \text{MPa}$	3,00	3,06
$\text{DPA} \left(p_b^{(323,2 \text{ K})} \right) / \%$	3,49	1,56

4.2 SIMULAÇÕES COM ABORDAGENS DE PSEUDORIZAÇÃO

Nesta seção, são apresentadas e discutidas as simulações que utilizaram pseudocomponentes para representar as frações SCN. As comparações contemplam os resultados da PR78 com caracterização composicional, bem como da EPPR78 e da GC-PPC-SAFT com a abordagem de pseudocomponente único.

4.2.1 FLUIDO A

A cromatografia do resíduo de *flash* do fluido A, em condições ambiente, forneceu a composição molar das frações SCN de 6 a 35. A Figura 4.10 apresenta a composição normalizada para cada faixa de SCN acima de 7, bem como a distribuição gama ajustada aos dados e extrapolada até SCN 100. Para a distribuição molar, foram obtidos os seguintes parâmetros ótimos: $\eta = 83,274 \text{ g mol}^{-1}$ e $\alpha = 1,028$. A média de SCN ponderada pela composição, resultante da distribuição gama, foi de aproximadamente 22, valor adotado nas funções objetivo das abordagens exploradas neste trabalho.

A pseudorização pela quadratura de Gauss–Laguerre de cinco pontos resultou em cinco pseudocomponentes, cujas massas molares, propriedades críticas e fatores acêntricos estão listados na Tabela 4.2. Observa-se que, mesmo com o uso das correlações monotônicas de DUAN *et al.* [27] para a gravidade específica e de SOREIDE [25] para a temperatura de ebulição, a expressão de

Lee–Kesler para a determinação da pressão crítica apresentou um mínimo no quarto pseudocomponente, comportamento não esperado para uma série de hidrocarbonetos de massa molar crescente.

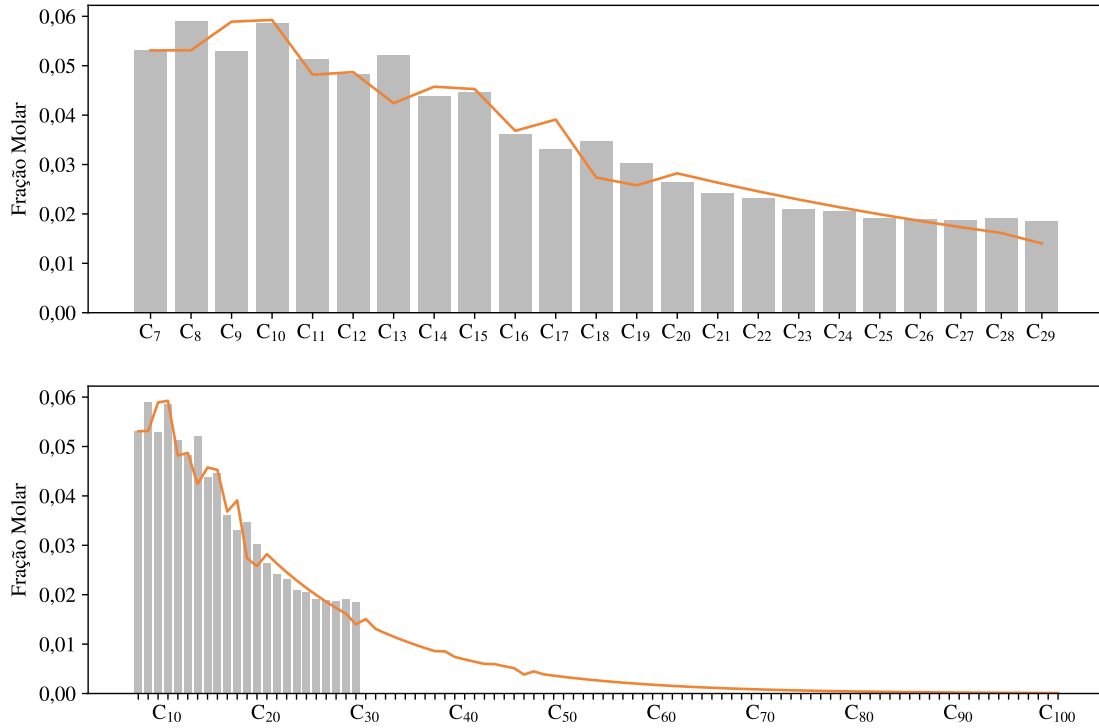


Figura 4.10: Dados oriundos da cromatografia do resíduo de *flash* do fluido A com a distribuição gama ajustada.

Tabela 4.2: Pseudocomponentes utilizados na simulação por caracterização composicional do fluido A e suas propriedades.

i	z_i	M_i (g mol ⁻¹)	SG _{i}	$p_{c,i}$ (MPa)	$10^3 v_{c,i}$ (m ³ mol ⁻¹)	$T_{c,i}$ (K)	ω_i
1	0,511	134,930	0,779	2,51	0,556	621,4	0,439
2	0,409	360,292	0,888	1,12	1,414	842,4	1,016
3	$7,98 \cdot 10^{-2}$	788,153	0,976	0,67	3,346	1006,8	1,515
4	$3,87 \cdot 10^{-3}$	1472,051	1,046	0,56	5,889	1108,8	1,720
5	$2,54 \cdot 10^{-5}$	2560,797	1,109	0,58	7,861	1172,4	1,703

O uso da correlação de Lee–Kesler é recomendado para hidrocarbonetos com massas molares de até 700 g mol⁻¹ (aproximadamente C₅₀). Dessa forma, os valores de p_c obtidos a partir do terceiro pseudocomponente já configuram extrapolações do modelo. É importante destacar que fluidos do pré-sal apresentam distribuições molares que se estendem a SCN mais elevados, podendo não ser compatíveis com os sistemas para os quais a correlação de Lee–Kesler foi originalmente

desenvolvida. Ainda assim, como os dois últimos pseudocomponentes possuem frações molares de menor magnitude e o objetivo é avaliar o desempenho de modelos preditivos representativos do estado da arte na modelagem de fluidos de reservatório, admitiram-se as pressões críticas fornecidas pelo modelo, apesar de sua limitação evidente. Ressalta-se, adicionalmente, que os métodos de Riazi–Daubert apresentaram um mínimo de pressão crítica já no terceiro pseudocomponente, com desempenho inferior ao da correlação de Lee–Kesler.

Já no que se refere à determinação do pseudocomponente único, a Tabela 4.3 contém os resultados obtidos com as duas EdEs preditivas por contribuição de grupos: a EPPR78 – com correção de volume de Péneloux e combinada com os métodos de CONSTANTINO e GANI [43], CONSTANTINO *et al.* [44] – e a GC-PPC-SAFT. A quantidade obtida de cada grupo representa uma média do que cada EdE utilizaria para melhor representar os componentes com números de carbono elevados, conciliando a capacidade de predição de propriedades PVT (densidades HPHT, pressão de ponto de bolha e RGO de *flash*) com os requisitos de verossimilhança da caracterização (distribuição PNA, número de carbonos médio). Além disso, destaca-se a possibilidade da geração de BIPs pelo próprio modelo, eliminando a necessidade do ajuste posterior desses parâmetros.

Tabela 4.3: Quantidades dos grupos constituintes do pseudocomponente único do fluido A para cada EdE.

	EPPR78	GC-PPC-SAFT
$(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$	11,544	0,000
$(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$	0,000	0,000
$(\text{CH})^{\text{CAD}}$	0,410	9,500
$(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$	3,356	6,338
$(\text{CH})^{\text{CIC}}$	0,042	0,439
$(\text{CH})^{\text{ARO}}$	0,000	3,544
$(\text{C})^{\text{ARO}}$	5,096	2,414
SCN^{psd}	20,448	22,235
P / %	58,5	42,7
N / %	16,6	30,5
A / %	24,9	26,8
f^{obj}	60,269	51,756

Dentre as duas EdEs, a EPPR78 foi a que mais se aproximou da distribuição PNA do fluido, com o teor de parafínicos praticamente equivalente ao somatório dos teores de naftênicos e aromáticos. Já a GC-PPC-SAFT forneceu a solução mais compatível com o SCN médio do resíduo de flash. Para validar os conjuntos ótimos,

realizaram-se 100 otimizações a partir de estimativas aleatórias utilizando as duas EdEs abordadas. Os resultados estão organizados em histogramas, apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, em que são destacados os intervalos que contêm os valores do conjunto ótimo de quantidades de grupos.

Pelos histogramas apresentados, observa-se que o intervalo associado ao máximo das frequências nem sempre foi compatível com o conjunto ótimo obtido. Exemplos incluem os grupos $(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$ e $(\text{C})^{\text{ARO}}$ para a EPPR78, e $(\text{CH})^{\text{CAD}}$, $(\text{CH})^{\text{ARO}}$ e $(\text{C})^{\text{ARO}}$ para a GC-PPC-SAFT. Coincidentemente, a função objetivo no ponto ótimo, para ambos os modelos, apresentou baixa sensibilidade em relação à quantidade de grupos nos quais se verificou tal inconsistência, conforme mostrado na Tabela 4.4. Assim, infere-se que o intervalo de confiança para esses grupos possui amplitude maior do que para os demais. Ademais, as otimizações com a GC-PPC-SAFT não contemplaram o valor da função objetivo do conjunto ótimo de parâmetros por estar abaixo do limite inferior do primeiro intervalo, não se podendo descartar o impacto de uma amostragem subdimensionada, limitada pelo elevado tempo computacional requerido nessa operação.

Tabela 4.4: Sensibilidade da função objetivo em relação ao conjuntos ótimos de quantidades de grupos para o fluido A para cada EdE.

	EPPR78	GC-PPC-SAFT
$(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$	-0,086	2,691
$(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$	2,633	1,885
$(\text{CH})^{\text{CAD}}$	-0,180	-0,007
$(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$	3,356	-0,007
$(\text{CH})^{\text{CIC}}$	0,042	0,459
$(\text{CH})^{\text{ARO}}$	6,351	0,055
$(\text{C})^{\text{ARO}}$	-0,173	0,166

Observando o conjunto ótimo de quantidades de grupos, nota-se que o estimador não segue uma lógica de construção molecular, o que limita a proposição de moléculas fisicamente plausíveis a partir do resultado obtido. Por outro lado, a estimação exclusiva das quantidades de grupos em uma EdE preditiva nos BIPs contorna um problema recorrente na modelagem de fluidos de reservatório com EdEs não preditivas: a hiperparametrização.

Nesse contexto, é comum que a quantidade de parâmetros ajustáveis supere o volume de dados experimentais disponíveis, resultando em ajustes satisfatórios apenas no domínio dos pontos considerados, mas com baixa capacidade de extrapolação. Além disso, a seleção dos parâmetros a serem ajustados não é sistemática, dependendo fortemente do conhecimento empírico do modelador. Já

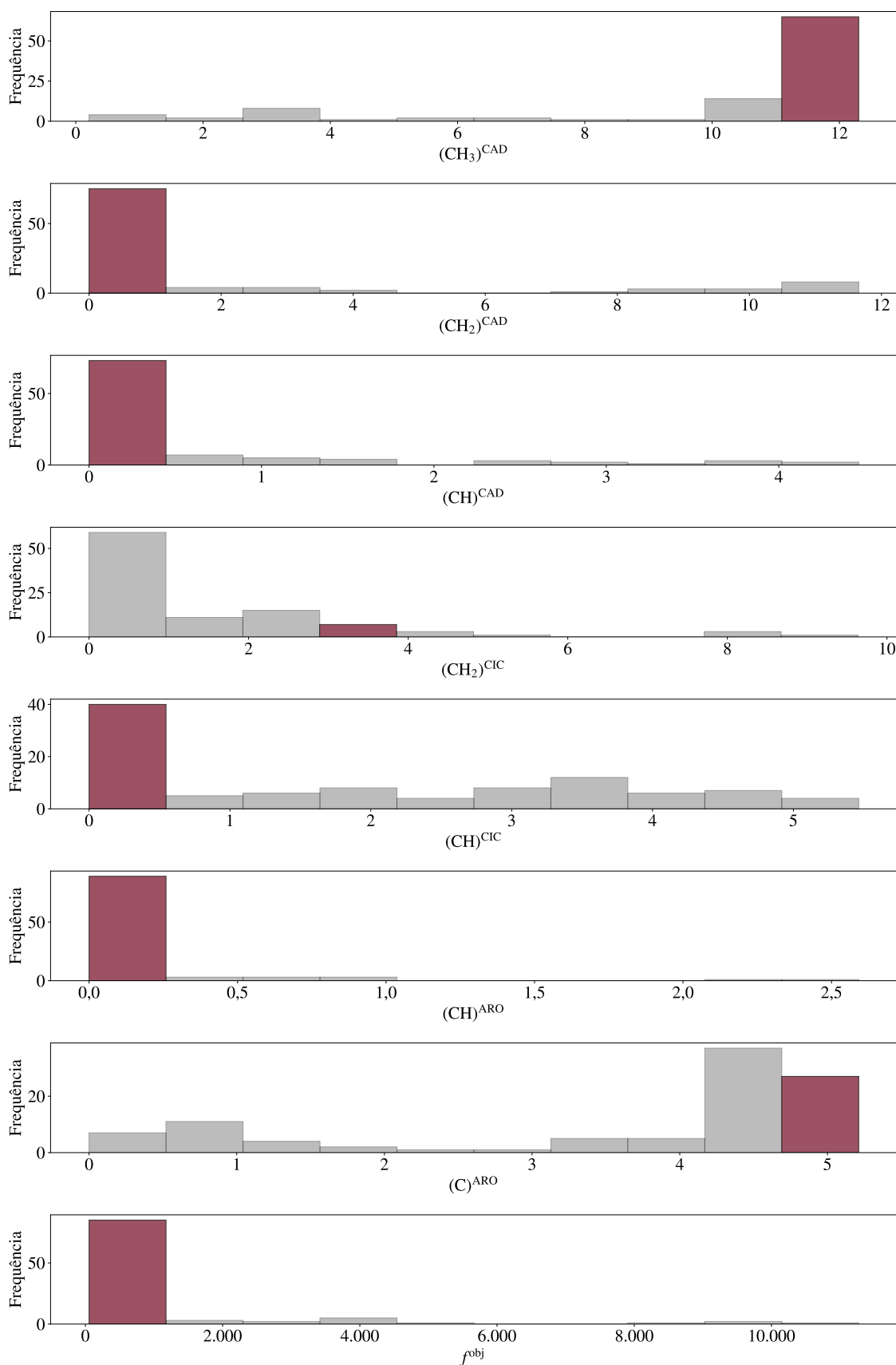


Figura 4.11: Histogramas de otimização das quantidades de grupos da EPPr78 para o fluido A com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.

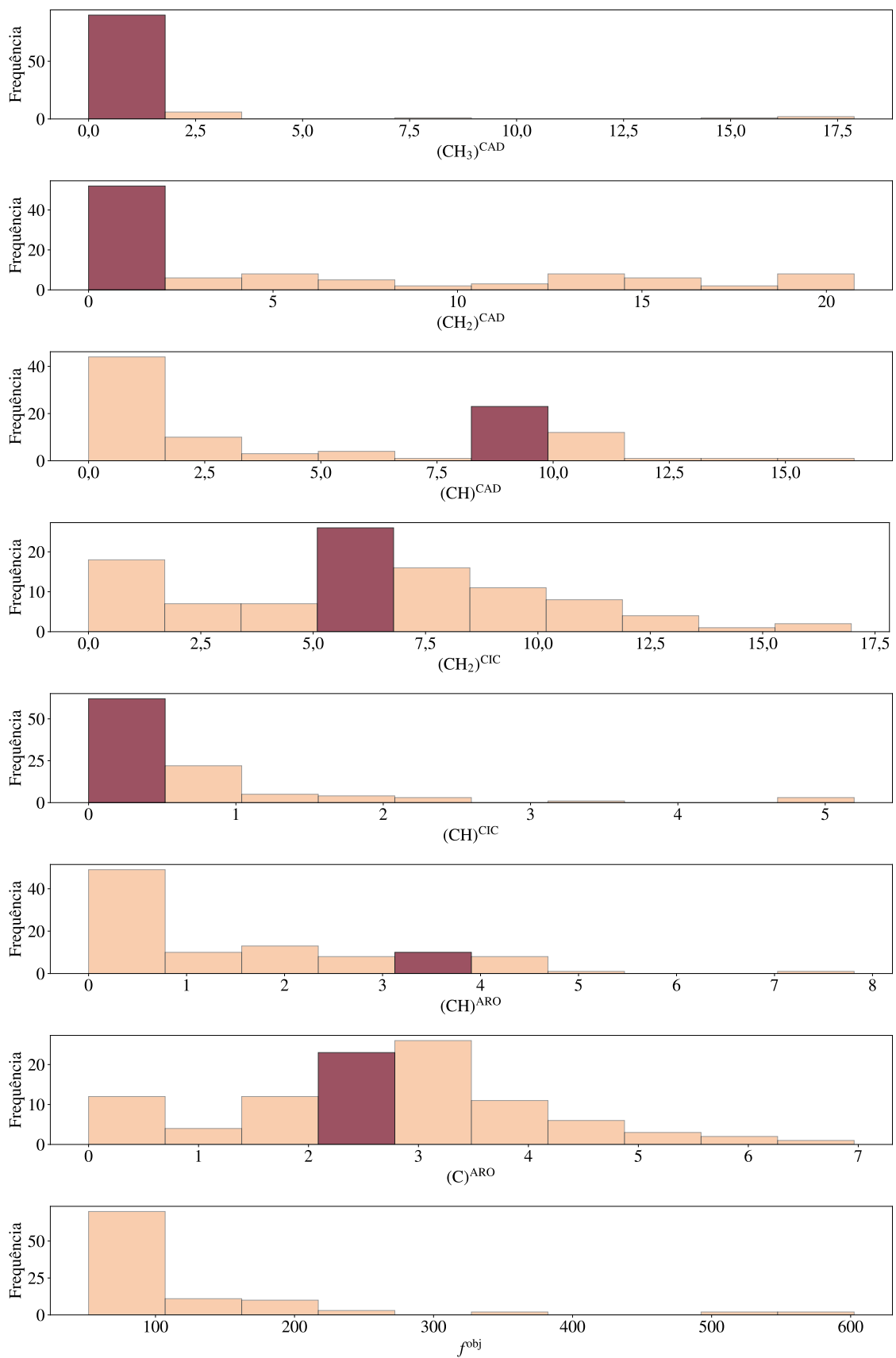


Figura 4.12: Histogramas de otimização das quantidades de grupos da GC-PPC-SAFT para o fluido A com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.

nos trabalhos com equações cúbicas, PEDERSEN *et al.* [118] havia alertado para os riscos de se ajustar dados experimentais restritos a uma única composição e a faixas limitadas de pressão e temperatura, pois tal prática tende a ampliar os erros de predição em outras condições.

Os resultados da simulação dos ensaios de densidade HPHT, CCE e DL são apresentados na Figura 4.13. Os marcadores em laranja indicam os dados utilizados no ajuste das quantidades de grupos constituintes do pseudocomponente único do fluido A pela EPPR78 e pela GC-PPC-SAFT. Já os marcadores em cinza correspondem a dados experimentais não incluídos no ajuste. Ademais, ainda que não tenha sido ajustada a nenhum dado experimental, incluiu-se a predição da PR78 para fins comparativos. Por fim, a Tabela 4.5 apresenta os desvios percentuais absolutos médios (Equação 4.1) das propriedades PVT consideradas no ajuste realizado para as EdEs preditivas.

$$\text{DPAM}(X) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|X_i^{\text{EdE}} - X_i^{\text{exp}}|}{X_i^{\text{exp}}} \quad (4.1)$$

Para avaliar a aplicabilidade da pseudorização em outras temperaturas, realizou-se um ensaio de CCE a 328,2 K, que foi simulado utilizando os três modelos abordados. A comparação entre a simulação e os dados experimentais está apresentada na Figura 4.14. Esperava-se um maior erro no ponto de bolha durante a extrapolação dos modelos ajustados, o que foi confirmado com a EPPR78 apresentando um desvio percentual absoluto de 3,942% e a GC-PPC-SAFT um desvio de 5,253%. Ainda assim, esses desvios não comprometeriam o planejamento experimental baseado nessas simulações, uma vez que o ponto de bolha simulado serve apenas como referência para a delimitação dos degraus de despressurização no teste de CCE.

Todavia, a PR78 com caracterização composicional previu o ponto de bolha com o menor desvio (0,943%), indicando que podem existir condições de extrapolação para algumas propriedades em que os três modelos divergem entre si, mas nas quais a abordagem tradicional de pseudorização pode se mostrar mais adequada. Observa-se também que tanto a EPPR78 quanto a GC-PPC-SAFT forneceram resultados acurados na predição de propriedades PVT, de modo que o critério de seleção da EdE preditiva para modelagem pode ser resumido ao desempenho computacional. Para simular as propriedades PVT do fluido A à temperatura de 348,2 K, o uso da EPPR78 é mais razoável, pois está associado a menores tempos computacionais.

Para outras condições de pressão e temperatura, a escolha entre a EPPR78 e a GC-PPC-SAFT deve ser orientada pela comparação entre resultados de simulação e

dados experimentais. Na ausência desses dados, recomenda-se comparar os envelopes de fases obtidos pelos três modelos, conforme apresentado na Figura 4.15. Todas as EdEs previram uma cricondenbar em torno de 15 MPa e uma cricondenterma acima de 800 K. Notavelmente, os cálculos de equilíbrio realizados com ambas as EdEs preditivas indicaram a ocorrência de equilíbrio líquido-líquido em altas pressões e baixas temperaturas, sendo que a GC-PPC-SAFT apresentou estabilidade numérica suficiente para traçar uma curva representando esse comportamento.

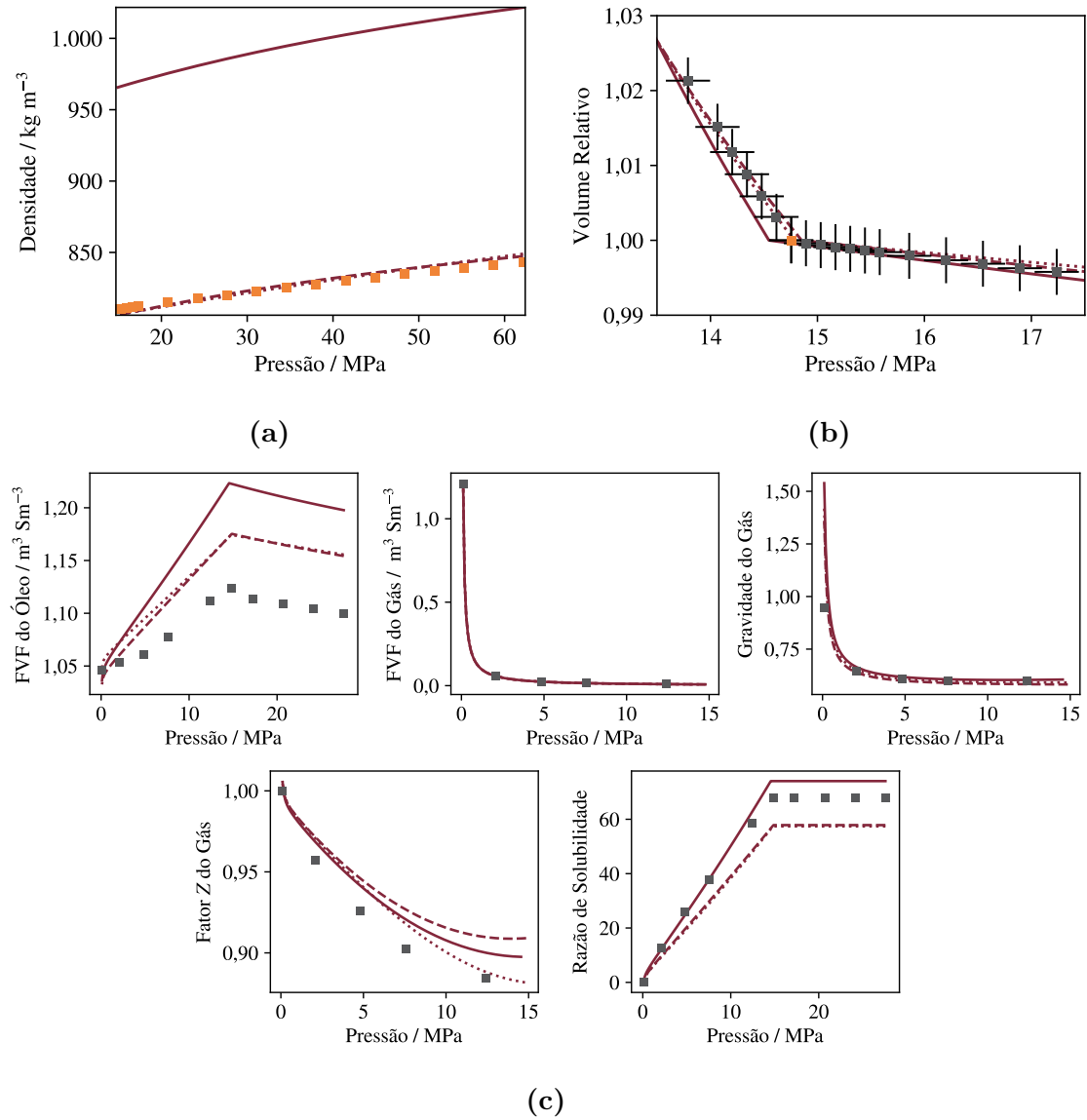


Figura 4.13: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com diferentes abordagens de pseudorização. Dados experimentais estão classificados como (■) incluídos no ajuste da quantidade de grupos e (■) não incluídos. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (....) GC-PPC-SAFT.

Tabela 4.5: Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT incluídas no ajuste da quantidade de grupos para o fluido A.

	PR78	EPPR78	GC-PPC-SAFT
DPAM(ρ) / %	20,162	0,382	0,370
DPA(p_b) / %	1,414	0,656	0,194
DPA(RGO _{flash}) / %	15,802	0,317	0,314

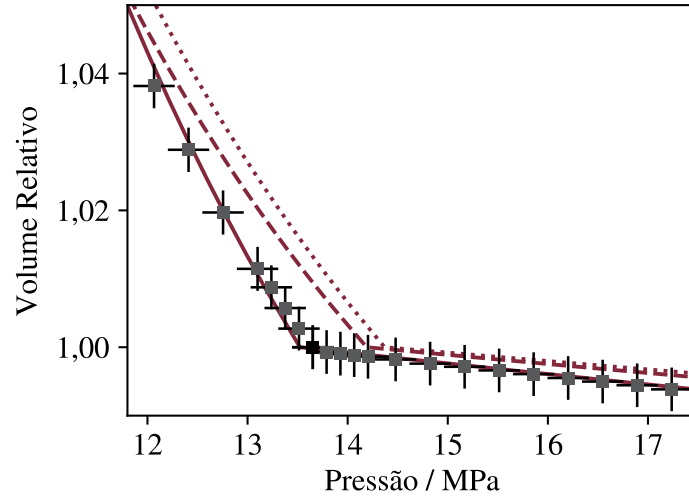


Figura 4.14: Simulação do experimento de CCE do fluido A a 328,2 K. (■) Ponto de bolha. Curvas correspondem às predições obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

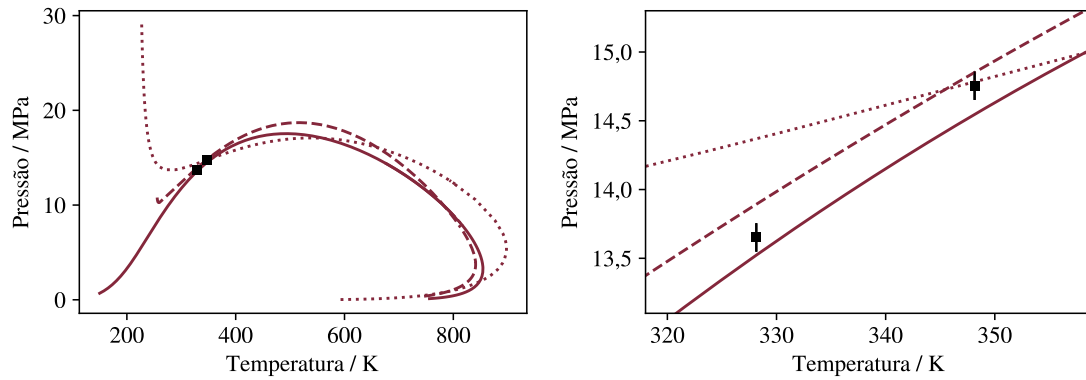


Figura 4.15: Envelopes de fases simulados para o fluido A. (■) Ponto de bolha. Curvas correspondem às predições obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

Quanto à compatibilidade entre os três modelos, a PR78 e a EPPR78 apresentaram curvas de bolha mais próximas dos pontos experimentais do que a GC-PPC-SAFT. Com o aumento da temperatura, a EPPR78 diverge mais na descrição da região próxima à cricondenbar, enquanto a GC-PPC-SAFT se distancia

das demais EdEs na região retrógrada. Embora a PR78 forneça uma predição razoável das pressões de bolha sem qualquer ajuste, é importante ressaltar que a descrição de densidades e a predição de equilíbrio de fases são funcionalidades interdependentes em uma EdE cúbica. Isso implica, muitas vezes, que uma maior acurácia na predição de uma propriedade possa indicar menor exatidão em outra, como ocorre com a densidade fornecida pela PR78.

4.2.2 FLUIDO B

Com a presença de CO_2 e N_2 em sua composição e maior RGO de *flash*, o fluido B possibilita avaliar o impacto de compostos quadrupolares não-aromáticos em elevados teores sobre o comportamento de fases e a modelagem termodinâmica dos experimentos PVT.

Para as frações de SCN acima de 7, ajustou-se a distribuição gama com parâmetros $\eta = 81,992 \text{ g mol}^{-1}$ e $\alpha = 1,118$. O SCN médio obtido a partir da distribuição molar também foi aproximadamente 22, valor esperado, uma vez que o mesmo óleo utilizado no preparo do fluido A também foi empregado no fluido B. A Figura 4.16 ilustra os dados composicionais das frações SCN, bem como a curva da distribuição molar ajustada.

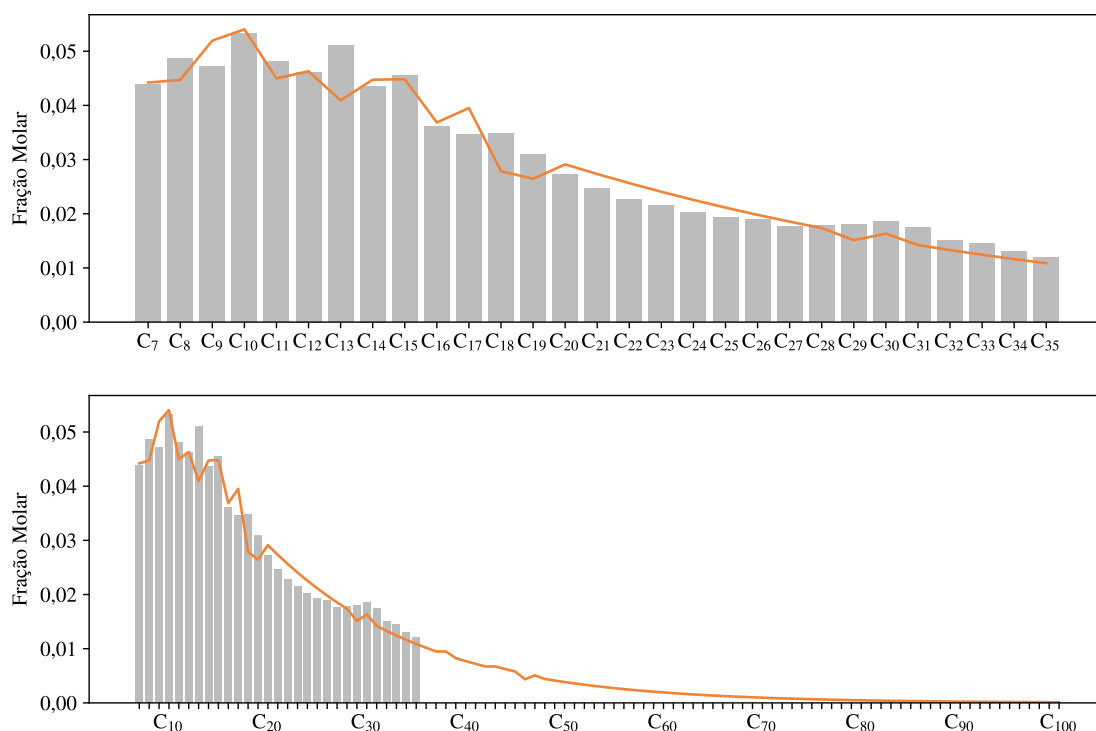


Figura 4.16: Dados oriundos da cromatografia do resíduo de *flash* do fluido B com a distribuição gama ajustada.

Tabela 4.6: Pseudocomponentes utilizados na simulação por caracterização composicional do fluido B e suas propriedades.

i	z_i	M_i (g mol ⁻¹)	SG _{i}	$p_{c,i}$ (MPa)	$10^3 v_{c,i}$ (m ³ mol ⁻¹)	$T_{c,i}$ (K)	ω_i
1	0,472	133,54	0,778	2,532	0,552	619,20	0,434
2	0,440	358,42	0,888	1,130	1,406	841,25	1,012
3	$9,35 \cdot 10^{-2}$	785,37	0,976	0,670	3,334	1006,08	1,513
4	$4,82 \cdot 10^{-3}$	1467,81	1,046	0,559	5,877	1108,43	1,720
5	$3,34 \cdot 10^{-5}$	2554,23	1,108	0,580	7,854	1172,18	1,703

Os cinco pseudocomponentes determinados a partir da quadratura de Gauss–Laguerre aplicada à distribuição gama estão descritos na Tabela 4.6. Neste caso, observam-se as mesmas implicações decorrentes do uso da correlação de Lee–Kesler para a determinação de p_c já verificadas para o fluido A: todas as propriedades variam monotonicamente, enquanto a pressão crítica apresenta um mínimo no quarto pseudocomponente, resultando em um valor máximo para ω . De modo geral, as propriedades dos pseudocomponentes se mostraram compatíveis com aquelas determinadas para o fluido A, reforçando a consistência decorrente da utilização do mesmo óleo do pré-sal.

A Tabela 4.7 organiza as quantidades de grupos dos pseudocomponentes únicos obtidos com a EPPR78 e a GC-PPC-SAFT a partir das propriedades PVT e de caracterização selecionadas. Novamente, observou-se uma melhor descrição da distribuição PNA com a EPPR78 e melhor descrição do SCN médio com a GC-PPC-SAFT. Tais conjuntos ótimos também foram verificados pela execução de 100 otimizações com estimativas iniciais aleatórias para cada modelo. Os resultados estão dispostos nos histogramas apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18.

A partir dos histogramas do fluido B obtidos com a EPPR78, observa-se que o intervalo associado ao máximo de frequências não foi compatível com o conjunto ótimo estimado para os grupos $(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$ e $(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$. Esses grupos correspondem às menores sensibilidades apresentadas na Tabela 4.8, o que justifica tal discrepância. Para a GC-PPC-SAFT, a maioria dos sete grupos analisados também não é compatível com os intervalos de máxima frequência, o que se explica pela baixa sensibilidade da função objetivo a variações nas quantidades de grupo nesse modelo. Esse comportamento é reforçado pelo histograma da função objetivo com a GC-PPC-SAFT, que concentra quase integralmente as frequências no primeiro intervalo.

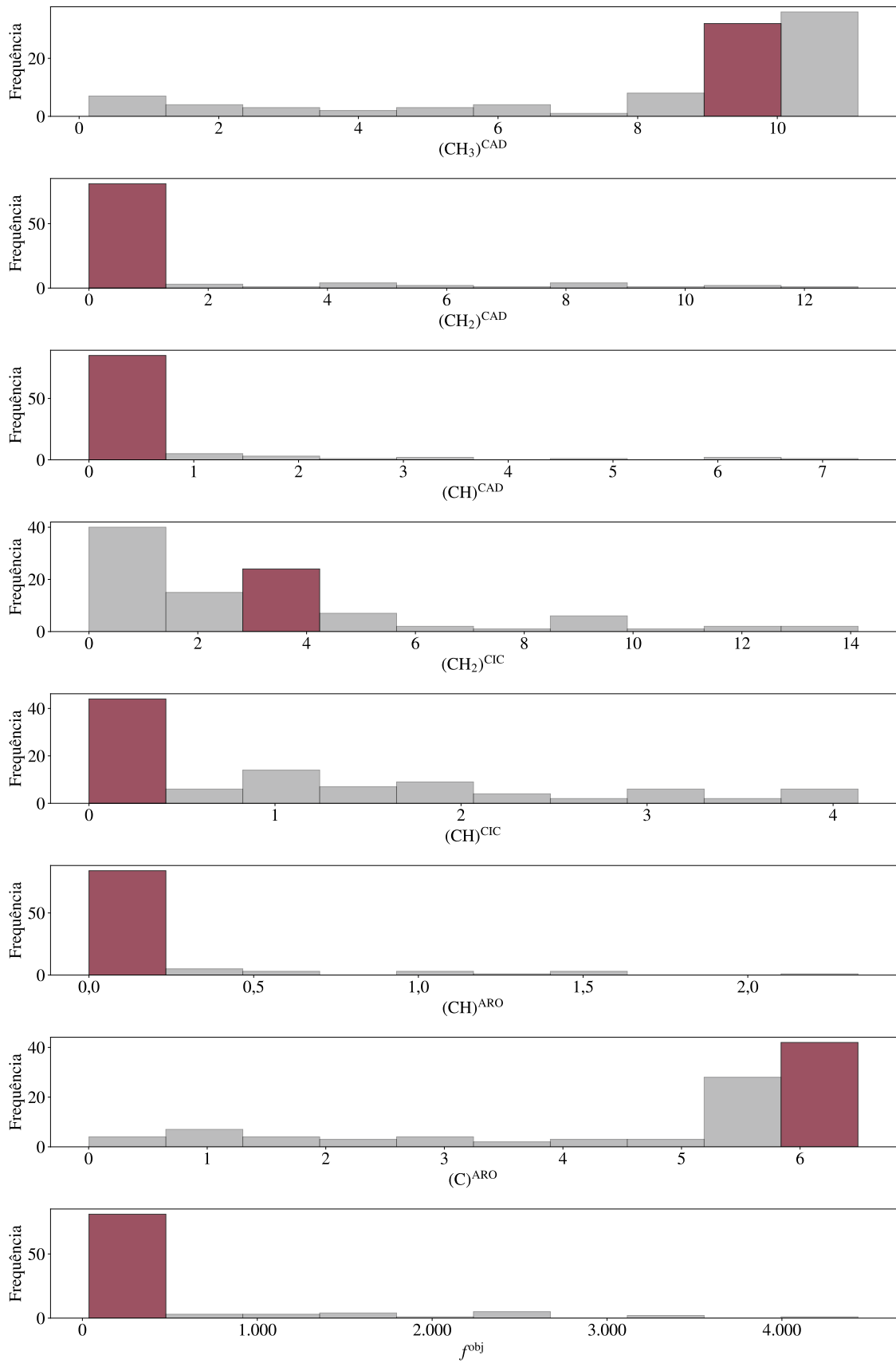


Figura 4.17: Histogramas de otimização das quantidades de grupos da EP78 para o fluido B com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.

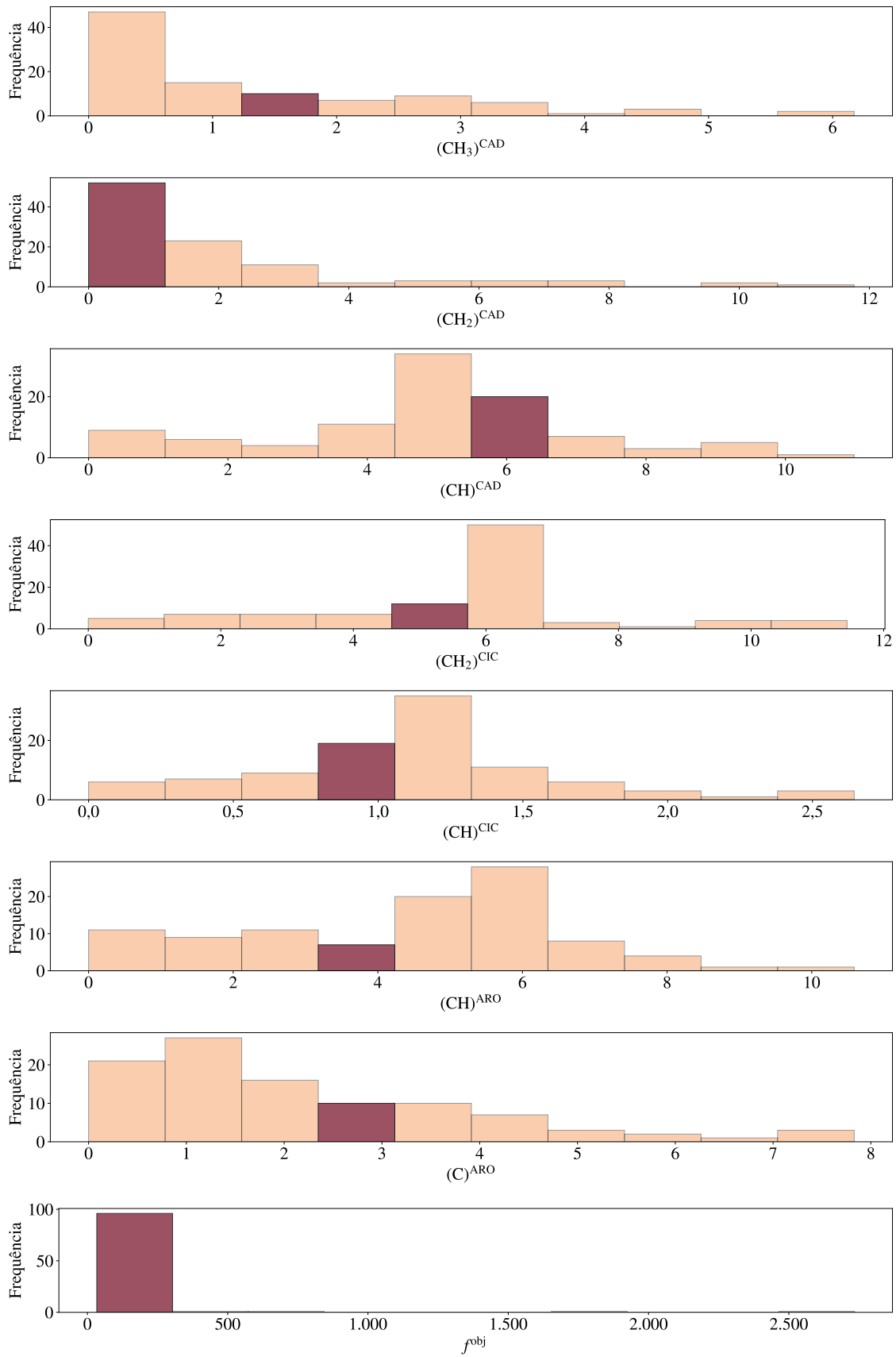


Figura 4.18: Histogramas de otimização das quantidades de grupos da GC-PPC-SAFT para o fluido B com 100 amostras e com o intervalo contendo o parâmetro ótimo em púrpura.

Tabela 4.7: Quantidades dos grupos constituintes do pseudocomponente único do fluido B para cada EdE.

	EP78	GC-PPC-SAFT
$(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$	9,698	1,765
$(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$	0,057	0,000
$(\text{CH})^{\text{CAD}}$	0,086	5,648
$(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$	4,085	5,378
$(\text{CH})^{\text{CIC}}$	0,000	1,036
$(\text{CH})^{\text{ARO}}$	0,000	4,208
$(\text{C})^{\text{ARO}}$	6,197	2,993
SCN^{psd}	20,123	21,028
P / %	48,9	35,2
N / %	20,3	30,5
A / %	30,8	34,3
f^{obj}	37,993	33,561

As simulações dos experimentos PVT resultaram nos dados apresentados na Figura 4.19. De modo geral, as duas EdEs preditivas apresentaram desempenhos semelhantes conforme dispostos na Tabela 4.9. A PR78 com pseudorização apresentou os maiores desvios para todas as propriedades PVT, evidenciando a necessidade de ajustes aos dados experimentais para essa abordagem. Em especial, os três modelos superestimaram o FVF do óleo.

Tabela 4.8: Sensibilidade da função objetivo em relação ao conjuntos ótimos de quantidades de grupos para o fluido B para cada EdE.

	EP78	GC-PPC-SAFT
$(\text{CH}_3)^{\text{CAD}}$	0,005	0,963
$(\text{CH}_2)^{\text{CAD}}$	3,065	0,874
$(\text{CH})^{\text{CAD}}$	3,343	0,962
$(\text{CH}_2)^{\text{CIC}}$	0,144	0,550
$(\text{CH})^{\text{CIC}}$	0,349	−0,125
$(\text{CH})^{\text{ARO}}$	4,362	0,634
$(\text{C})^{\text{ARO}}$	0,192	0,529

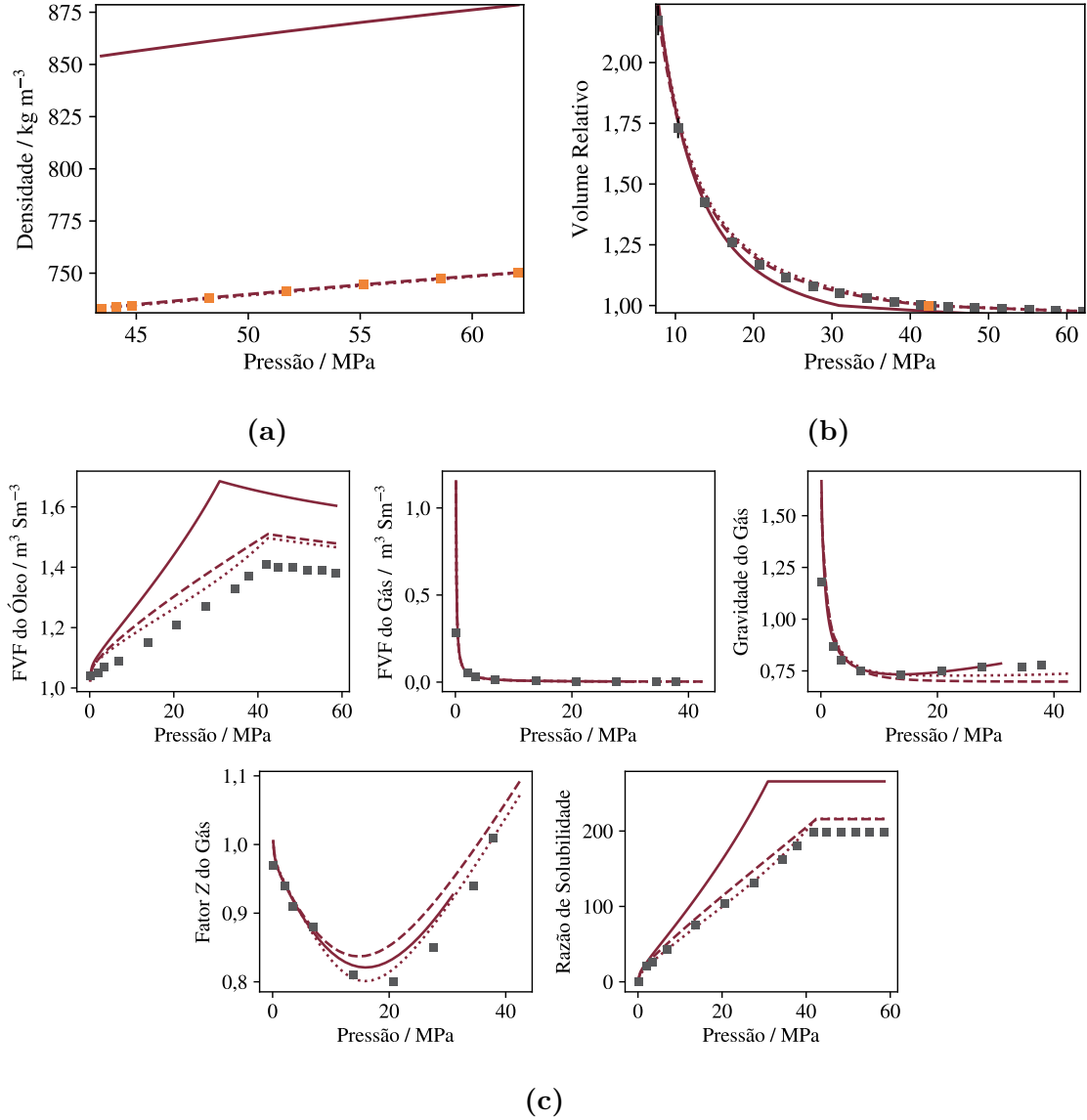


Figura 4.19: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com diferentes abordagens de pseudorização. Dados experimentais estão classificados como (■) incluídos no ajuste da quantidade de grupos e (●) não incluídos. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

Tabela 4.9: Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT incluídas no ajuste da quantidade de grupos para o fluido B.

	PR78	EPPR78	GC-PPC-SAFT
DPAM(ρ) / %	16,747	0,029	0,036
DPA(p_b) / %	27,123	0,002	0,023
DPA(RGO _{flash}) / %	20,789	0,509	0,111

A avaliação do desempenho das abordagens de pseudorização em outra temperatura foi realizada por meio da simulação do experimento de CCE a 351,2 K,

apresentada na Figura 4.20. Os desvios percentuais absolutos para o ponto de bolha em outra temperatura foram mais acentuados do que se observou na extrapolação realizada para o fluido A. A PR78 forneceu um desvio de 15,713%; a EPPR78, de 9,822%; e a GC-PPC-SAFT, de 9,277%. Para uma análise geral da capacidade de extrapolação, simulou-se ainda o envelope de fases do fluido B com os três modelos considerados, conforme mostrado na Figura 4.21.

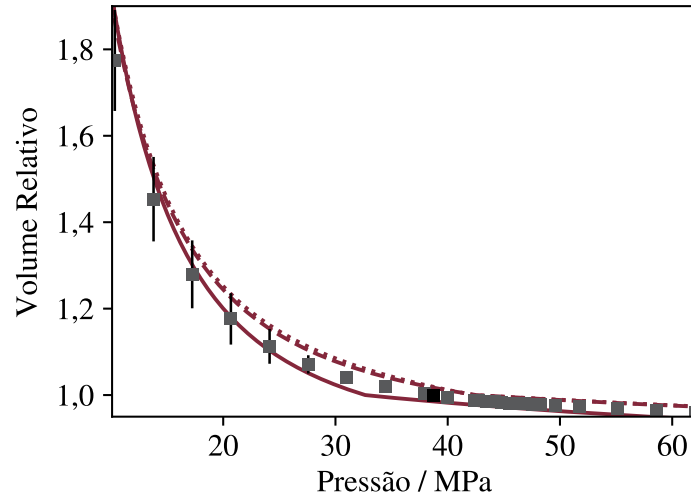


Figura 4.20: Simulação do experimento de CCE do fluido B a 78 °C. (■) Ponto de bolha. Curvas correspondem às predições obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

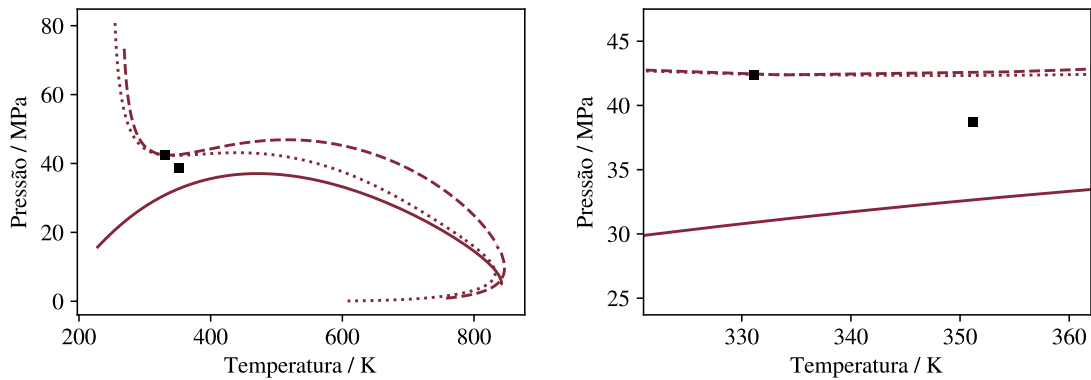


Figura 4.21: Envelopes de fases simulados para o fluido B. (■) Ponto de bolha. Curvas correspondem às predições obtidas com a (—) PR78, (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

A PR78, sem ajustes, forneceu os menores pontos de bolha dentre os três modelos, inclusive não sendo possível gerar a curva de orvalho por falta de convergência numérica. Ambos os modelos preditivos geraram uma curva de equilíbrio líquido-líquido em temperaturas abaixo de 300 K. Nesse caso, somente a

EPPR78 apresentou uma cricondenbar mais pronunciada em aproximadamente 50 MPa. Além disso, os três modelos apresentaram cricondenterma acima de 800 K. Logo, para o fluido B, constata-se que o ajuste com dados em uma única temperatura pode levar a erros mais significativos em propriedades a outras temperaturas. Ademais, a presença de CO_2 e N_2 podem implicar em comportamentos de fases mais complexos não previstos pelas EdEs selecionadas. Nesse contexto, a inclusão da pressão de bolha a 351,2 K no ajuste da quantidade de grupos pode resultar em um envelope mais consistente com dados experimentais, contribuindo para o planejamento de experimentos PVT adicionais.

4.3 SIMULAÇÕES COM FRAÇÃO SUBSTITUTA (SURROGATE)

Nesta seção são apresentadas e discutidas as simulações em que as frações SCN foram substituídas por uma mistura de substituta. Nas análises seguintes, foram consideradas somente as EdEs preditivas que admitem métodos de contribuição de grupos, neste caso, a EPPR78 e a GC-PPC-SAFT. Assim, são apresentados os resultados dessa abordagem para os fluidos A e B.

4.3.1 FLUIDO A

Para substituir as frações SCN do fluido A na modelagem, empregou-se a mistura substituta com as composições apresentadas na Tabela 4.10. A fim de avaliar a compatibilidade com a solução obtida pela abordagem do pseudocomponente único (psd), utilizaram-se os parâmetros médios da mistura substituta – *surrogate* (srg), calculados conforme as expressões da Subseção 3.4.3, para a comparação dos desvios percentuais absolutos listados na Tabela 4.11.

Os resultados das simulações dos experimentos PVT com a inclusão de uma fração substituta para o fluido A estão apresentados na Figura 4.22. Visualmente, observa-se a limitação de ambos os modelos na descrição das propriedades. Desvios expressivos ocorrem para a densidade HPHT e para a pressão de bolha, resultando em predições menos precisas do FVF de óleo e da razão de solubilidade, além de imprecisões na extensão da curva do fator de compressibilidade do gás.

Tabela 4.10: Composição percentual molar da fração substituta do fluido A para cada EdE.

	EPPr78 / %	GC-PPC-SAFT / %
Tetralina	0,578	20,113
Decalina	9,109	16,481
<i>n</i> -Hexadecano	0,000	17,713
<i>n</i> -Dodecilbenzeno	14,126	4,599
Esqualano	70,355	16,920
Coroneno	5,832	24,174
SCN ^{srg}	26,018	18,199
P / %	79,8	37,7
N / %	9,3	24,5
A / %	10,9	37,8
f^{obj}	14,593	91,810

Tabela 4.11: Parâmetros médios da fração substituta do fluido A para cada EdE.

Parâmetro X	Solução srg ¹	Solução psd ²	DPA(X) / %
p_c / MPa	0,89	0,84	6,0
T_c / K	810,84	847,28	4,3
ω	1,237	1,329	6,9
m	5,456	5,338	2,2
ϵ/k_B / K	283,03	349,00	18,9
σ / Å	2,586	4,490	42,4

¹ Parâmetros gerados a partir da solução gerada na abordagem do pseudocomponente único.

² Parâmetros gerados a partir da solução gerada na abordagem da fração substituta.

4.3.2 FLUIDO B

De maneira similar ao que foi mostrado para o fluido A, a composição da fração substituta para o fluido B é mostrada na Tabela 4.12. A comparação entre os parâmetros do pseudocomponente único e os médios da mistura substituta está disposta na Tabela 4.13. Já os resultados da simulação PVT estão ilustrados na 4.23, onde também se observam grandes desvios para a densidade HPHT e para a pressão de bolha, de modo a impactar na predição das outras propriedades que derivam dessas informações.

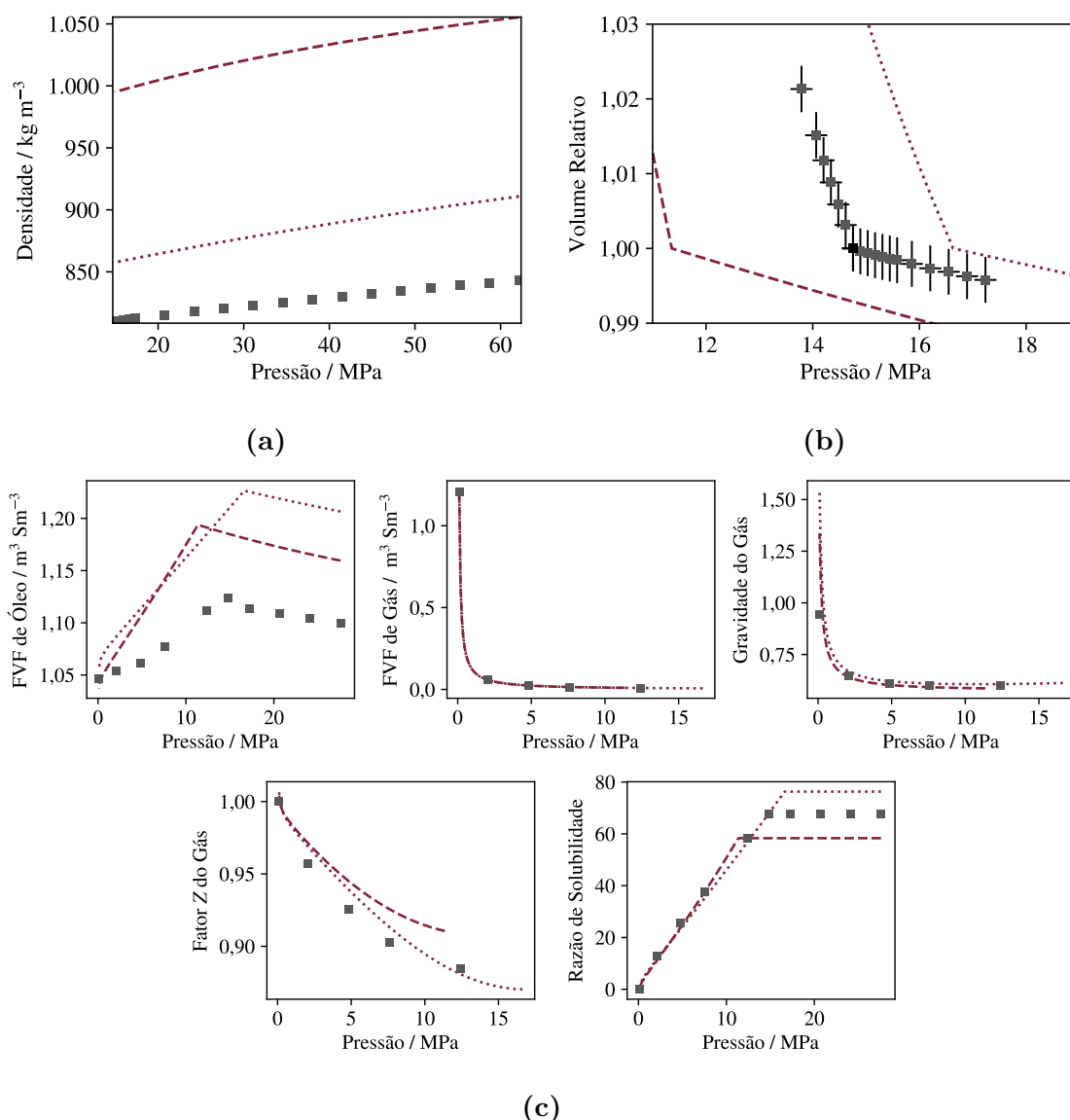


Figura 4.22: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com fração substituta. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

4.4 SOBRE AS ABORDAGENS

No que se refere à simulação PVT de fluidos de reservatório, a pseudorização totalmente preditiva com a PR78 apresentou desvios significativos, o que já era esperado, dado que a solução mais utilizada envolve o ajuste deliberado de dezenas de BIPs, retomando a problemática da potencial hiperparametrização. Como alternativa, propôs-se o uso das metodologias de contribuição de grupos associadas à EPPR78 e à GC-PPC-SAFT para representar a estrutura média de toda a fração SCN do óleo cru a partir de informações básicas do fluido analisado, reduzindo a dimensionalidade do problema à estimação de sete grupos químicos.

Tabela 4.12: Composição percentual molar da fração substituta do fluido B para cada EdE.

	EPPr78 / %	GC-PPC-SAFT / %
Tetralina	5,963	20,092
Decalina	6,781	15,585
<i>n</i> -Hexadecano	0,129	6,303
<i>n</i> -Dodecilbenzeno	0,568	1,281
Esqualano	65,010	36,207
Coroneno	21,549	20,532
SCN ^{srg}	26,072	20,596
P / %	65,5	43,4
N / %	9,2	23,6
A / %	25,3	33,0
f^{obj}	5,332	169,811

Tabela 4.13: Parâmetros médios da fração substituta do fluido B para cada EdE.

Parâmetro X	Solução srg ¹	Solução psd ²	DPA(X) / %
p_c / MPa	0,97	0,95	2,1
T_c / K	835,05	869,88	4,0
ω	1,192	1,268	6,0
m	6,222	6,111	1,8
ϵ/k_B / K	278,71	324,92	14,2
σ / Å	1,560	4,230	63,1

¹ Parâmetros gerados a partir da solução gerada na abordagem do pseudocomponente único.

² Parâmetros gerados a partir da solução gerada na abordagem da fração substituta.

Com os ajustes realizados em ambas as EdEs preditivas, foi possível simular os ensaios com elevada compatibilidade, inclusive em relação a dados experimentais não incluídos no ajuste. A principal limitação desta abordagem está na extrapolação em temperatura, uma vez que todos os dados utilizados no ajuste foram obtidos em uma única condição térmica. Cabe ressaltar que uma importante vantagem desse método é a padronização do fluxo de informações para a parametrização, uma vez que basta informar as quantidades de grupos do pseudocomponente, em vez de dezenas de parâmetros de EdE e de BIPs para descrever um fluido.

Adicionalmente, a estimação das quantidades de grupos substitui a estimação direta dos parâmetros de EdE, visto que tanto os métodos de Constantinou quanto a própria GC-PPC-SAFT permitem gerar os parâmetros do modelo, ao mesmo tempo

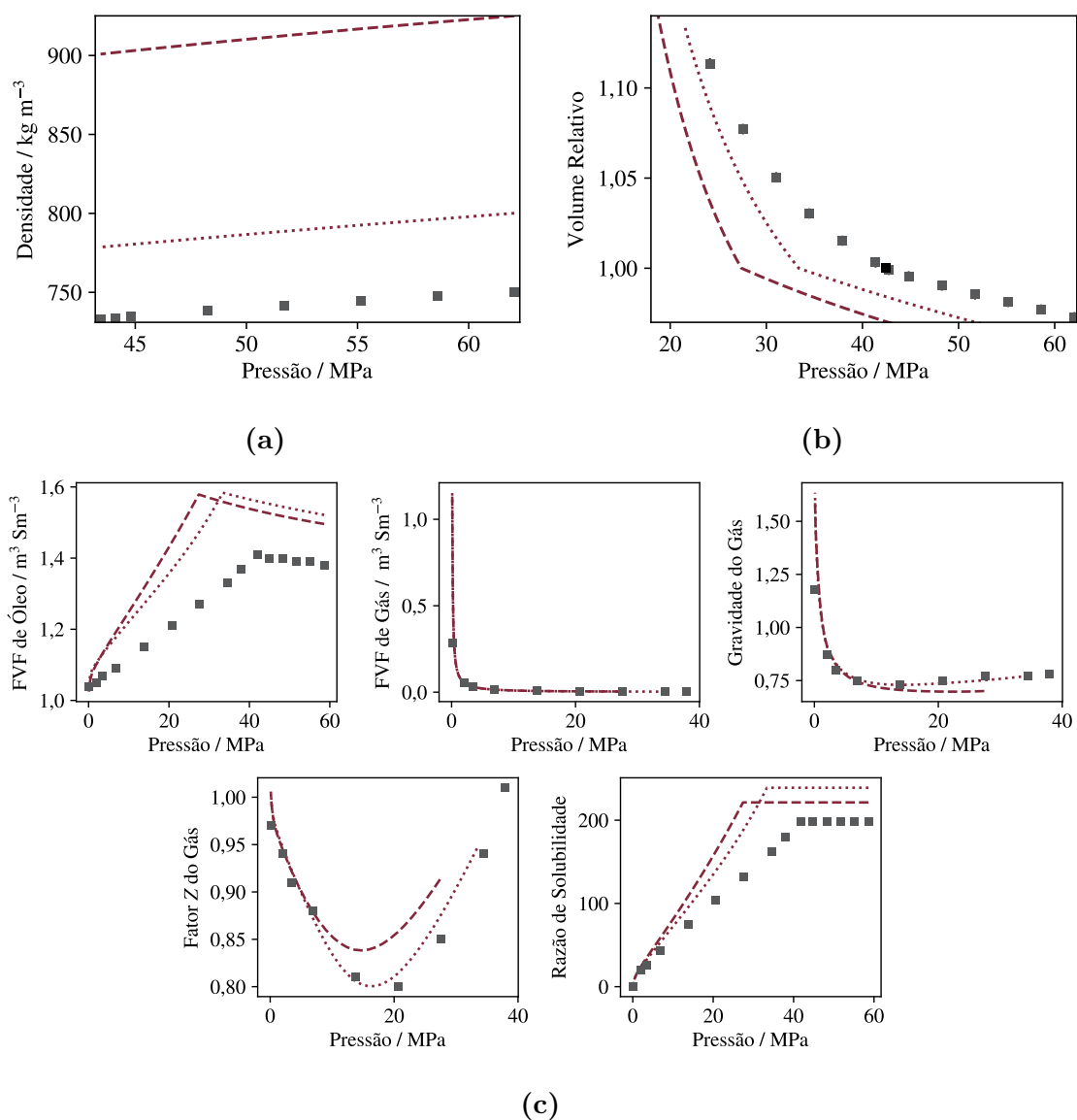


Figura 4.23: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com fração substituta. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

em que fornecem os BIPs adequados para o fluido construído. Considerando uma maior flexibilidade do método, no caso de haver dados suficientes para conferir graus de liberdade ao processo de otimização, a abordagem do pseudocomponente único pode ser expandida para incluir dois ou mais pseudocomponentes, de acordo com os grupos químicos contemplados no ajuste.

Na abordagem com a fração substituta, partiu-se da hipótese de que um conjunto ótimo de composições poderia ser obtido assumindo que os parâmetros médios de EdE, calculados a partir da inclusão dos seis componentes, estivessem associados a melhores previsões das propriedades PVT, sobretudo quanto mais próximos fossem dos parâmetros resultantes da abordagem do pseudocomponente

único. Contudo, pelas simulações realizadas, observa-se que, além da dificuldade em compatibilizar a solução ótima com a caracterização do fluido, as médias dos parâmetros propostas não se mostraram uma métrica eficaz para a formulação da fração substituta nos fluidos vivos estudados.

Adicionalmente, as limitações inerentes ao modelo empregado também afetam a expectativa de verossimilhança entre a parametrização por contribuição de grupos e as propriedades reais dos componentes substitutos considerados. Por exemplo, RIAZI [4] destacou que a EdE de Peng-Robinson fornece boas previsões de densidade apenas para compostos com fator acêntrico menor que 0,33, sendo necessário o uso de métodos de correção de volume. No caso da correção de Péneloux, emprega-se o parâmetro de Rackett que, quando obtido pela Equação 3.34, já incorpora erros mais significativos para hidrocarbonetos pesados, uma vez que a expressão de YAMADA e GUNN [94] foi originalmente desenvolvida para compostos leves.

Nesse contexto, a EdE mais adequada para indicar a formulação de um fluido sintético substituto, com a finalidade de simulação ou até de experimentação em laboratório, deve fornecer propriedades compatíveis com aquelas obtidas experimentalmente para cada composto incluído. Assim, as EdEs preditivas baseadas em contribuição de grupos permitem avaliar o desempenho da previsão para compostos cujo conjunto de dados experimentais disponíveis na literatura seja limitado, impossibilitando uma parametrização robusta. Ainda assim, é razoável comparar as previsões da EdE associada a um método de contribuição de grupos com dados experimentais.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam dados experimentais para o *n*-dodecilbenzeno e para o esqualano, respectivamente, juntamente com as previsões da EPPR78 e da GC-PPC-SAFT. Nota-se que a GC-PPC-SAFT proporciona a melhor descrição tanto das densidades quanto do equilíbrio líquido-vapor desses dois substitutos. Além disso, os elevados desvios observados para as densidades calculadas pela EPPR78, mesmo com a correção de Péneloux, confirmam a limitação da acurácia dos parâmetros obtidos pelos métodos de Constantinou quando aplicados a substâncias de maior massa molecular e com número mais elevado de grupos estruturais.

A escolha dos componentes substitutos também deve considerar um viés prático. A inclusão do coroneno surgiu como uma forma de elevar a T_c^{sg} com a EPPR78, bem como os parâmetros $(\epsilon/k_B)^{\text{sg}}$ e σ^{sg} com a GC-PPC-SAFT, dado que os grupos aromáticos são os que mais contribuem para tais propriedades. Contudo, esse recurso evidencia uma vulnerabilidade numérica do método, já que o coroneno foi introduzido apenas para atender às metas de ajuste dos parâmetros de EdE.

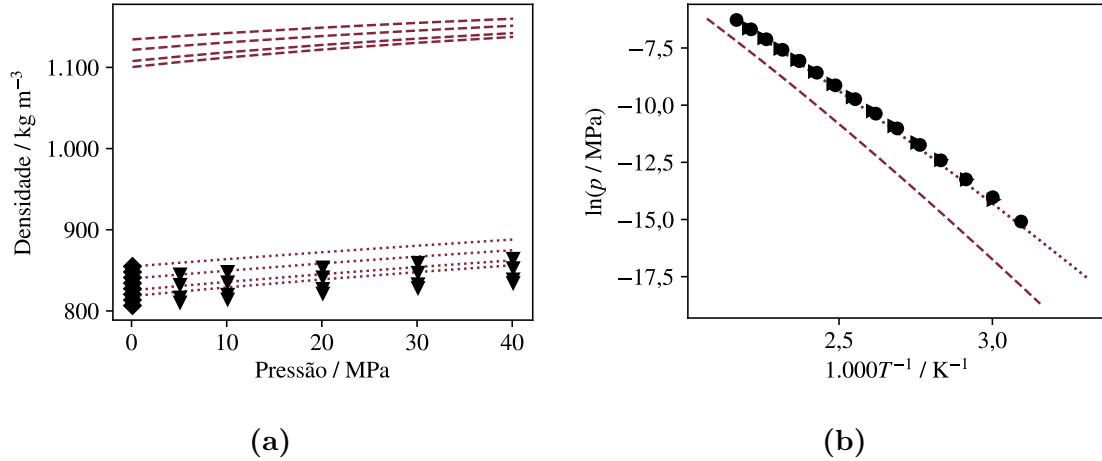


Figura 4.24: Dados experimentais e previsões de (a) densidade HPHT e (b) pressões de saturação do *n*-dodecilbenzeno.

Dados experimentais de (◆) LUNING PRAK *et al.* [119], (▼) ET-TAHIR *et al.* [120], (►), O'NEIL [96] e (●) VONNIEDERHAUSERN *et al.* [121]. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

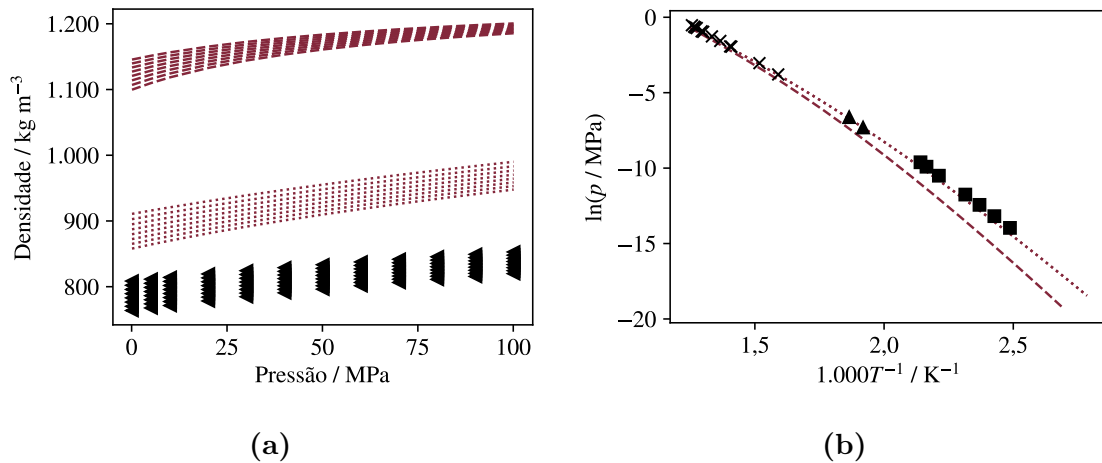


Figura 4.25: Dados experimentais e previsões de (a) densidade HPHT e (b) pressões de saturação do esququalano.

Dados experimentais de (◄) MYLONA *et al.* [122], (■) MOKBEL *et al.* [123], (▲) O'NEIL [96] e (×) VONNIEDERHAUSERN *et al.* [121]. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (---) EPPR78 e a (.....) GC-PPC-SAFT.

Além disso, a utilização do coroneno envolve duas questões até então desconsideradas. A primeira é de ordem termodinâmica: por ser um sólido quando puro e nas temperaturas típicas no contexto de análise PVT de óleos vivos, sua inclusão exigiria a consideração de potenciais equilíbrios sólido-líquido, possivelmente até compatíveis com estudos de precipitação de asfaltenos. A segunda é de ordem econômica: o preço por quilograma do coroneno é notavelmente elevado. A Tabela 4.14 apresenta valores por quilograma para cada componente substituto, considerando-se a densidade e, em alguns casos, a extrapolação a partir

das quantidades comercializadas. Embora compostos como o *n*-dodecilbenzeno e o esqualano apresentem variações expressivas de preço em função da pureza e do tamanho da embalagem, o coroneno se destaca pelo custo elevado de aquisição, o que inviabiliza sua aplicação em qualquer abordagem experimental.

Tabela 4.14: Preço aproximado por quilograma de cada componente substituto.

	Fornecedor	Pureza / %	Preço / US\$/kg
Tetralina	Sigma-Aldrich	99	180,00
Decalina	Sigma-Aldrich	≥99	450,00
	Fisher Scientific	98	170,00
<i>n</i> -Hexadecano	Fisher Scientific	99	180,00
	Sigma-Aldrich	99	390,00
<i>n</i> -Dodecilbenzeno	Sigma-Aldrich	97	6.680,00
	Tokyo Chemical Industry	≥98	1.000,00
Esqualano	Sigma-Aldrich	96	750,00
	Fisher Scientific	99	310,00
	Honeywell	≥99	3.700,00
Coroneno	Sigma-Aldrich	97	890.000,00
	Fisher Scientific	95	995.000,00

Assim, constata-se que a escolha de substitutos voltada apenas a mimetizar a caracterização do fluido de reservatório não obrigatoriamente resulta em uma boa descrição das propriedades PVT. Além disso, torna-se necessário viabilizar a construção da fração substituta a partir de uma EdE preditiva que seja capaz de descrever, de forma consistente, tanto o comportamento de fases quanto as propriedades volumétricas. Com base nos resultados apresentados, a GC-PPC-SAFT pode ser adotada como modelo de referência para a determinação de misturas substitutas. Com enfoque na predição de propriedades PVT para aplicações em simulação, planejamento ou estudos experimentais, propõe-se, então, uma nova função objetivo mantendo-se somente os três primeiros termos da Equação 3.36 para estimar uma nova composição ótima da mistura substituta.

As simulações apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27 exibem maior acurácia na predição das propriedades medidas experimentalmente, conforme resumido na Tabela 4.16. Esse resultado evidencia, de forma ainda mais clara, a dificuldade em se priorizar a caracterização em detrimento do comportamento PVT na determinação de possíveis frações substitutas para fluidos de reservatório.

Tabela 4.15: Composição percentual molar da fração substituta dos fluidos A e B para a GC-PPC-SAFT com ajuste de propriedades PVT.

	Fluido A / %	Fluido B / %
Tetralina	0,000	0,000
Decalina	30,945	0,000
<i>n</i> -Hexadecano	0,000	0,000
<i>n</i> -Dodecilbenzeno	33,014	100,000
Esqualano	36,041	0,000

Tabela 4.16: Desvios percentuais absolutos médios das propriedades PVT com as novas frações substitutas utilizando a GC-PPC-SAFT.

	Fluido A	Fluido B
DPAM(ρ) / %	0,840	3,678
DPA(p_b) / %	8,290	1,146
DPA(RGO _{flash}) / %	5,174	10,210

Experimentalmente, torna-se viável o preparo de uma mistura sintética a partir dos compostos discretizados na cromatografia, recombinaos em proporções equivalentes à mistura substituta, de modo a reproduzir o RGO de *flash* obtido em laboratório. De forma complementar, os dados experimentais dessa mistura sintética podem ser utilizados para retroalimentar a GC-PPC-SAFT por meio do ajuste das energias de pseudoionização dos substitutos empregados, configurando um processo deliberado e dinâmico para estudos laboratoriais.

Nesse contexto, destaca-se a relevância do estudo e da aquisição de dados experimentais de hidrocarbonetos compatíveis com as frações mais pesadas do petróleo, de modo a alimentar modelos preditivos como os aqui discutidos e possibilitar uma descrição mais realista dos fluidos de reservatório. É inevitável reconhecer que, no estudo de fluidos complexos, a modelagem consistente de substâncias puras e de misturas binárias constitui o alicerce de qualquer simulação, contribuindo para maior acurácia na predição de propriedades.

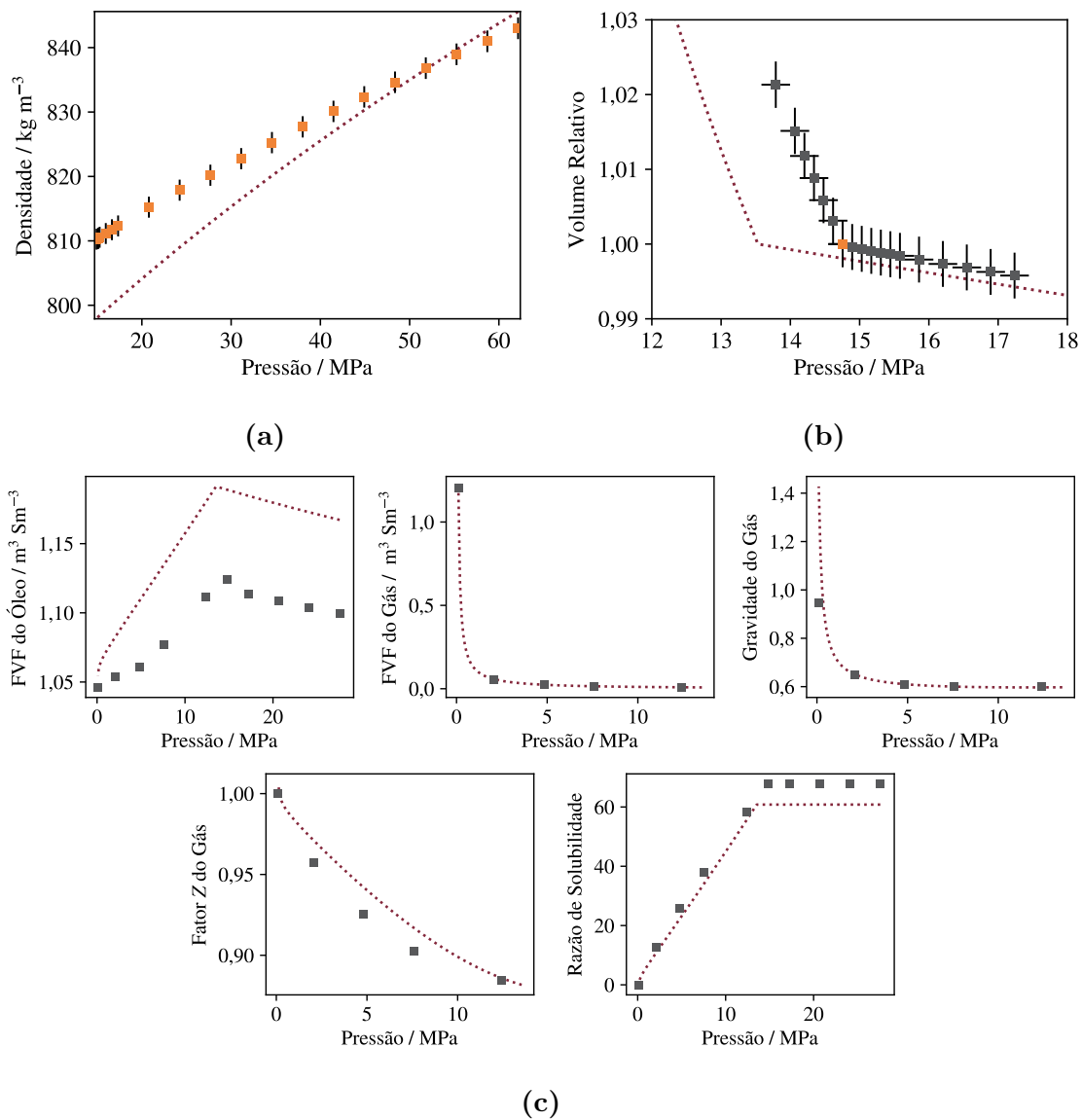


Figura 4.26: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido A com a nova fração substituta. Dados experimentais estão classificados como (■) incluídos no ajuste da composição da fração substituta e (■) não incluídos. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (.....) GC-PPC-SAFT.

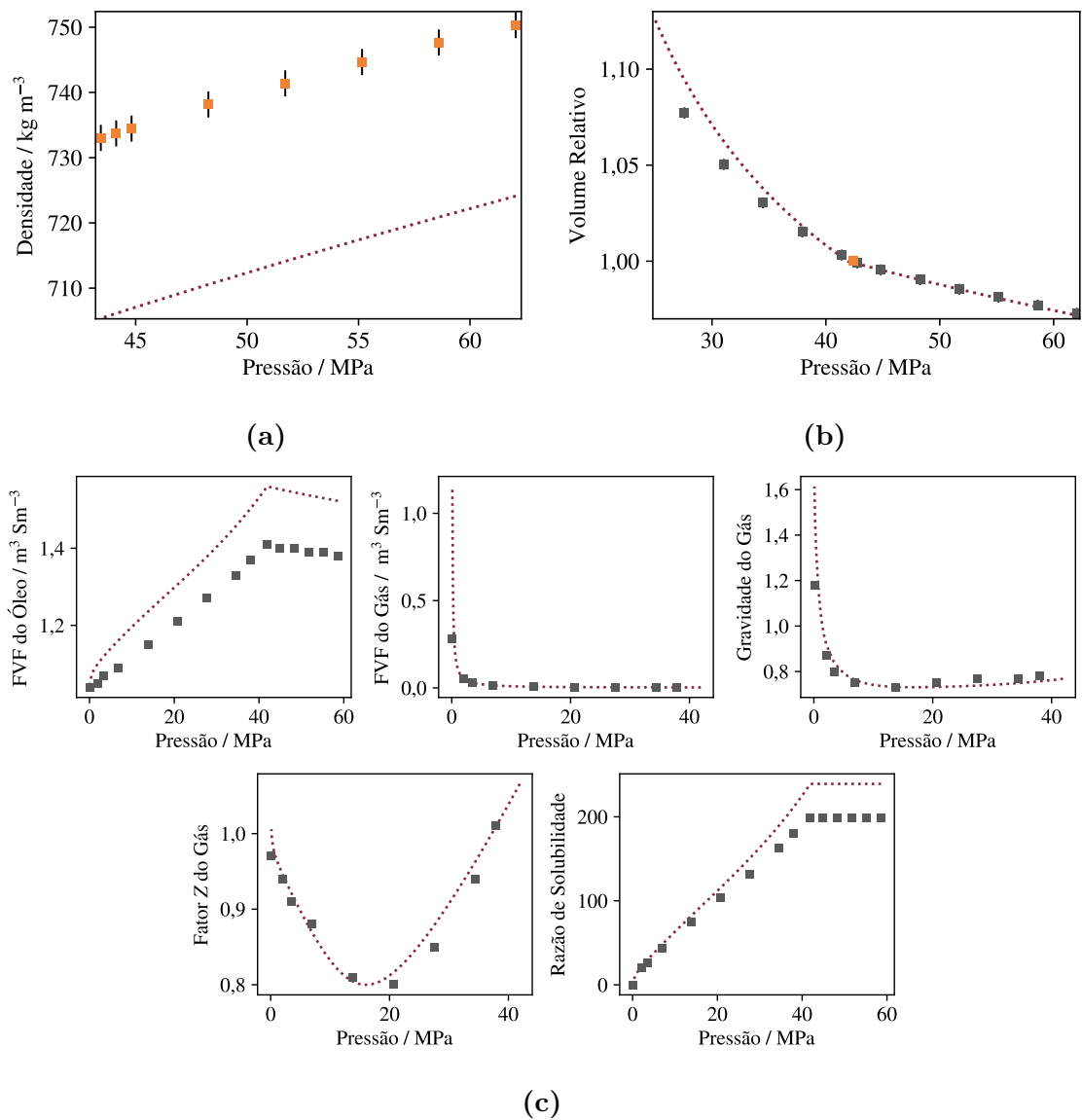


Figura 4.27: Dados experimentais e simulações dos experimentos de (a) densidade HPHT, (b) CCE e (c) DL do fluido B com a nova fração substituta. Dados experimentais estão classificados como (■) incluídos no ajuste da composição da fração substituta e (■) não incluídos. Curvas correspondem às previsões obtidas com a (.....) GC-PPC-SAFT.

Capítulo 5

Conclusões

Uma biblioteca computacional na linguagem Julia foi construída para a simulação de experimentos PVT de rotina para óleo, de modo a aproveitar a capacidade preditiva das equações de estado EPPR78 e GC-PPC-SAFT. Para este trabalho, algoritmos generalistas, aplicáveis a qualquer modelo que forneça densidade e fugacidade, para a simulação dos experimentos de densidade HPHT, expansão a composição constante e liberação diferencial foram desenvolvidos e verificados. A partir da descrição acurada de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários, foi possível verificar a implementação das duas EdEs, com o desempenho de predição de densidades sendo melhor com a GC-PPC-SAFT ao simular um ensaio de CCE com a mistura binária $\text{CO}_2 + n\text{C}_6$ reportada por RIBEIRO [79].

A pseudorização totalmente preditiva com a PR78 baseada na caracterização composicional do resíduo de *flash* mostrou limitações significativas, enquanto as metodologias de contribuição de grupos associadas à EPPR78 e à GC-PPC-SAFT permitiram reduzir a dimensionalidade do problema e reproduzir satisfatoriamente dados experimentais com a abordagem do pseudocomponente único, ainda que com restrições quanto à extrapolação em temperatura.

A formulação de misturas substitutas como representantes da fração SCN a partir de médias de parâmetros de EdE não se mostrou eficaz para reproduzir as propriedades PVT dos fluidos vivos estudados, evidenciando limitações tanto dessa métrica quanto dos próprios modelos empregados. Assim, a avaliação do desempenho dos modelos na descrição das densidades e do equilíbrio de fases de alguns componentes substitutos puros indicou que a GC-PPC-SAFT apresenta maior robustez na predição das propriedades de hidrocarbonetos mais pesados. Nesse contexto, a determinação da composição ótima com foco nas mesmas propriedades PVT utilizadas na abordagem do pseudocomponente único, por meio da GC-PPC-SAFT, resultou em desempenho superior ao obtido com o uso de médias.

Conclui-se que a aplicação de uma mistura substituta para representar

um fluido de reservatório enfrenta limitações quanto à disponibilidade de hidrocarbonetos que conciliem custo acessível, modelagem robusta por equações de estado amplamente empregadas e compatibilidade com frações mais pesadas do petróleo. Assim, torna-se essencial o estudo contínuo de sistemas simples e binários contendo hidrocarbonetos mais pesados, de modo a gerar dados experimentais aliados à modelagem, possibilitando a formulação de misturas substitutas cada vez mais representativas e adequadas para investigações do comportamento de fases em condições de reservatório.

Logo, como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se:

- Investigação do comportamento de fases e volumétrico de hidrocarbonetos pesados (parafínicos, naftênicos e aromáticos) puros e em sistemas contendo gases típicos de fluidos de reservatório (N_2 , CO_2 , C_1 e C_3), visando alimentar modelos preditivos baseados em métodos de contribuição de grupos;
- Expansão da biblioteca computacional desenvolvida para aplicações em ensaios de recuperação avançada de petróleo ou em estudos de gás condensado;
- Aplicação das abordagens de pseudorização propostas a outros tipos de fluidos de reservatório;
- Desenvolvimento de novas alternativas para o uso de equações de estado associadas a métodos de contribuição de grupos na modelagem de fluidos complexos;
- Abordagem experimental das misturas sintéticas formuladas pela abordagem da fração substituta e avaliação da compatibilidade das propriedades PVT medidas com as de fluidos reais.

Referências Bibliográficas

- [1] BLACK, B. C. *Crude Reality: Petroleum in World History*. Exploring World History. Lanham, Rowman & Littlefield Publishers, 2012.
- [2] TRIGGIA, A. A. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2001.
- [3] FANCHI, J. R., CHRISTIANSEN, R. L. *Introduction to Petroleum Engineering*. Nova Jersey, Wiley, 2016.
- [4] RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM manual series MNL 50. West Conshohocken, ASTM International, 2005.
- [5] PEDERSEN, K. S., CHRISTENSEN, P. L., SHAIKH, J. A. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton, CRC Press, 2024.
- [6] DODSON, C. R., GOODWILL, D., MAYER, E. H. “Application of Laboratory PVT Data to Reservoir Engineering Problems”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 5, n. 12, pp. 287–298, dez. 1953. doi: 10.2118/953287-G.
- [7] MILLER, H. C. *Function of Natural Gas in the Production of Oil*. Monograph (United States. Bureau of Mines). Nova Iorque, American Petroleum Institute, 1929.
- [8] COLEMAN, S., WILDE, H. D., MOORE, T. W. “Quantitative Effect of Gas-oil Ratios on Decline of Average Rock Pressure”, *Transactions of the AIME*, v. 86, n. 01, pp. 174–184, dez. 1930. doi: 10.2118/930174-G.
- [9] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. “Fact Sheet Captura e Armazenamento de Carbono”. 2024. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/fact-sheet-captura-e-armazenamento-de-carbono>>. [Online; acesso em 25 de novembro de 2024].

- [10] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. “Matriz Energética”. 2024. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. [Online; acesso em 25 de novembro de 2024].
- [11] AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. “Net Zero by 2050”. 2024. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>>. [Online; acesso em 25 de novembro de 2024].
- [12] ORR, F. M., J., YU, A. D., LIEN, C. L. “Phase Behavior of CO₂ and Crude Oil in Low-Temperature Reservoirs”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 21, n. 04, pp. 480–492, ago. 1981. doi: 10.2118/8813-PA.
- [13] AL GHAFRI, S. Z., MAITLAND, G. C., TRUSLER, J. M. “Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil+CO₂”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 365, pp. 20–40, 2014. doi: 10.1016/j.fluid.2013.12.018.
- [14] SIMONCELLI, A. P., GOMÉZ, W., CHARIN, R. M., et al. “Phase behavior of systems with high CO₂ content: Experiments and thermodynamic modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 515, pp. 112574, 2020. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112574.
- [15] MEDEIROS, H. A. D., ALVES, A. A. A., DARIDON, J. L., et al. “Fluid phase equilibria of Brazilian presalt crude oil – CO₂ systems at high pressure and high temperature”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 201, pp. 106033, 2023. doi: 10.1016/j.supflu.2023.106033.
- [16] IMO-JACK, O., EMELLE, C. “An Analytical Approach to Consistency Checks of Experimental PVT Data”. v. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, pp. SPE-167560–MS, 2013. doi: 10.2118/167560-MS.
- [17] REGUEIRA, T., LIU, Y., WIBOWO, A. A., et al. “High pressure phase equilibrium of ternary and multicomponent alkane mixtures in the temperature range from (283 to 473) K”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 449, pp. 186–196, 2017. doi: 10.1016/j.fluid.2017.06.021.
- [18] FORTUNY, M., SILVA, E. B., FILHO, A. C., et al. “Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure”, *Fuel*, v. 87, n. 7, pp. 1241–1248, 2008. doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.013.
- [19] MEDEIROS, H. A. D., ALVES, A. A. A., DARIDON, J. L., et al. “Fluid phase equilibria of Brazilian presalt crude oil – CO₂ systems at high pressure and high temperature”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 201, pp. 106033, 2023. doi: 10.1016/j.supflu.2023.106033.

- [20] AHMED, T. *Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling*. Houston, Gulf Professional Publishing, 2007.
- [21] HOSEIN, R., MAYRHOO, R., MCCAIN, W. D. “Determination and validation of saturation pressure of hydrocarbon systems using extended Y-function”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 124, pp. 105–113, 2014. doi: 10.1016/j.petrol.2014.10.022.
- [22] WHITSON, C., BRULÉ, M., OF PETROLEUM ENGINEERS OF AIME., S. *Phase Behavior*. Henry L. Doherty Series. Richardson, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [23] KATZ, D., FIROOZABADI, A. “Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 30, n. 11, pp. 1649–1655, nov. 1978. doi: 10.2118/6721-PA.
- [24] ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I. *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied mathematics series. Washington, Dover Publications, 1965.
- [25] SOREIDE, I. *Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State*. Tese de Doutorado, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, abr. 1989.
- [26] TSONOPOULOS, C. “Critical constants of normal alkanes from methane to polyethylene”, *AIChE Journal*, v. 33, n. 12, pp. 2080–2083, 1987. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690331219>.
- [27] DUAN, J., WANG, W., LIU, H., et al. “Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 345, pp. 1–10, 2013. doi: 10.1016/j.fluid.2013.01.016.
- [28] RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E. “Simplify Property Predictions”, *Hydrocarbon Processing*, v. 59, n. 11, pp. 115–118, 1980.
- [29] KESLER, M. G., LEE, B. I. “Improve Prediction of Enthalpy of Fractions”, *Hydrocarbon Processing*, pp. 153–158, 1976.
- [30] CAVETT, R. “Physical Data for Distillation Calculations: Vapor-Liquid Equilibria”. In: *Proc. 27th Annual Meeting*, pp. 351–366, Dallas, 1962. American Petroleum Institute.

- [31] TWU, C. H. “An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, n. 2, pp. 137–150, 1984. doi: 10.1016/0378-3812(84)85027-X.
- [32] TSONOPOULOS, C., HEIDMAN, J. L., HWANG, S. *Thermodynamic and transport properties of coal liquids*. Nova Iorque, John Wiley and Sons, dez. 1985.
- [33] HALL, K. R., YARBOROUGH, L. “New Simple Correlation for Predicting Critical Volume”, *Chemical Engineering*, p. 76, nov. 1971.
- [34] LEE, B. I., KESLER, M. G. “A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, pp. 510–527, 1975. doi: -10.1002/aic.690210313.
- [35] EDMISTER, W. C., LEE, B. I. *Applied hydrocarbon thermodynamics*. Second edition. ed. Houston, Gulf Pub. Co., 1984. ISBN: 0872018555.
- [36] KORSTEN, H. “Internally Consistent Prediction of Vapor Pressure and Related Properties”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 3, pp. 813–820, 2000. doi: 10.1021/ie990579d.
- [37] CHEN, D. H., DINIVAH, M. V., JENG, C. Y. “New acentric factor correlation based on the Antoine equation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 1, pp. 241–244, 1993. doi: 10.1021/ie00013a034.
- [38] BENSON, S. W. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. 2nd ed. New York, Wiley, 1976.
- [39] JOBACK, K. G., REID, R. C. “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, *Chemical Engineering Communications*, v. 57, n. 1-6, pp. 233–243, 1987. doi: 10.1080/00986448708960487.
- [40] LYDERSEN, A. L. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions*. University of Wisconsin, Engineering Experiment Station. Report no. 3. Madison, 1955.
- [41] AMBROSE, D. D. *Correlation and estimation of vapour-liquid critical properties: I. critical temperatures of organic compounds*. NPL Report Chem ; 92. Teddington, National Physical Laboratory, 1978.
- [42] KLINCEWICZ, K. M., REID, R. C. “Estimation of critical properties with group contribution methods”, *AIChE Journal*, v. 30, n. 1, pp. 137–142, 1984. doi: 10.1002/aic.690300119.

- [43] CONSTANTINOU, L., GANI, R. “New group contribution method for estimating properties of pure compounds”, *AIChE Journal*, v. 40, n. 10, pp. 1697–1710, 1994. doi: 10.1002/aic.690401011.
- [44] CONSTANTINOU, L., GANI, R., O’CONNELL, J. P. “Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, n. 1, pp. 11–22, 1995. doi: 10.1016/0378-3812(94)02593-P.
- [45] MARRERO, J., GANI, R. “Group-contribution based estimation of pure component properties”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 183-184, pp. 183–208, 2001. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00431-9.
- [46] LI, J., XIA, L., XIANG, S. “A new method based on elements and chemical bonds for organic compounds critical properties estimation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 417, pp. 1–6, 2016. doi: 10.1016/j.fluid.2016.01.008.
- [47] ZHOU, C., ZHANG, X., QI, M., et al. “Evaluation and modification of group contribution methods for critical properties of organic compounds”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 579, pp. 114023, 2024. doi: 10.1016/j.fluid.2023.114023.
- [48] KORETSKY, M. D. *Engineering and Chemical Thermodynamics*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2013.
- [49] MICHELSEN, M. L. “The isothermal flash problem. Part I. Stability”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1–19, 1982. doi: 10.1016/0378-3812(82)85001-2.
- [50] BAKER, L. E., PIERCE, A. C., LUKS, K. D. “Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 22, n. 05, pp. 731–742, out. 1982. doi: 10.2118/9806-PA.
- [51] RACHFORD, H. H., J., RICE, J. “Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 4, n. 10, pp. 19–3, out. 1952. doi: 10.2118/952327-G.
- [52] MICHELSEN, M. L. “The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 21–40, 1982. doi: 10.1016/0378-3812(82)85002-4.
- [53] BENNETT, C. O., BRASKET, C. J., TIERNEY, J. W. “Calculation of equilibrium flash vaporization curves by an integration method”, *AIChE Journal*, v. 6, n. 1, pp. 67–70, 1960. doi: 10.1002/aic.690060114.

- [54] MICHELSEN, M., MOLLERUP, J. *Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects*. 2nd ed. Holte, Tie-Line Publications, 2007.
- [55] ZHU, Y., WEN, H., XU, Z. “Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, n. 17, pp. 3451–3459, 2000. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00015-4.
- [56] LI, Z., FIROOZABADI, A. “General Strategy for Stability Testing and Phase-Split Calculation in Two and Three Phases”, *SPE Journal*, v. 17, n. 04, pp. 1096–1107, nov. 2012. doi: 10.2118/129844-PA.
- [57] PETITFRERE, M., NICHITA, D. V. “Robust and efficient Trust-Region based stability analysis and multiphase flash calculations”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, pp. 51–68, 2014. doi: 10.1016/j.fluid.2013.08.039.
- [58] VIDAL, A., KOUKOUVINIS, P., GAVAISES, M. “Vapor-liquid equilibrium calculations at specified composition, density and temperature with the perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 521, pp. 112661, 2020. doi: 10.1016/j.fluid.2020.112661.
- [59] SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 8 ed. Nova Iorque, McGraw-Hill Education, 2018.
- [60] SOAVE, G. “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1197–1203, 1972. doi: 10.1016/0009-2509(72)80096-4.
- [61] PENG, D.-Y., ROBINSON, D. B. “A New Two-Constant Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, n. 1, pp. 59–64, 1976. doi: 10.1021/i160057a011.
- [62] JAUBERT, J.-N., MUTELET, F. “VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 224, n. 2, pp. 285–304, 2004. doi: 10.1016/j.fluid.2004.06.059.
- [63] PRIVAT, R., JAUBERT, J.-N., MUTELET, F. “Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method)”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 6, pp. 2033–2048, 2008. doi: 10.1021/ie071524b.

- [64] NEZBEDA, I. “On Molecular-Based Equations of State: Perturbation Theories, Simple Models, and SAFT Modeling”, *Frontiers in Physics*, v. 8, 2020. doi: 10.3389/fphy.2020.00287.
- [65] KONTOGEORGIS, G. M., LIANG, X., ARYA, A., et al. “Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications?” *Chemical Engineering Science: X*, v. 7, pp. 100060, 2020. doi: 10.1016/j.cesx.2020.100060.
- [66] ZMPITAS, W., GROSS, J. “Detailed pedagogical review and analysis of Wertheim’s thermodynamic perturbation theory”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 428, pp. 121–152, 2016. doi: 10.1016/j.fluid.2016.07.033.
- [67] CHAPMAN, W. G., JACKSON, G., GUBBINS, K. E. “Phase equilibria of associating fluids”, *Molecular Physics*, v. 65, n. 5, pp. 1057–1079, 1988. doi: 10.1080/00268978800101601.
- [68] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics”, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, pp. 19–34, 1984.
- [69] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations”, *Journal of Statistical Physics*, v. 35, pp. 35–47, 1984.
- [70] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites”, *Journal of Statistical Physics*, v. 42, pp. 459–476, 1986.
- [71] WERTHEIM, M. S. “Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization”, *Journal of Statistical Physics*, v. 42, pp. 477–492, 1986.
- [72] GROSS, J., SADOWSKI, G. “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 4, pp. 1244–1260, 2001. doi: 10.1021/ie0003887.
- [73] NGUYEN, T.-B., DE HEMPTINNE, J.-C., CRETON, B., et al. “GC-PPC-SAFT Equation of State for VLE and LLE of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds. Sensitivity Analysis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 21, pp. 7014–7029, 2013. doi: 10.1021/ie3028069.

- [74] GUBBINS, K., TWU, C. “Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures—I theory”, *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 7, pp. 863–878, 1978. doi: 10.1016/0009-2509(78)85176-8.
- [75] TWU, C., GUBBINS, K. “Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures—II: Polar, quadrupolar and octopolar molecules”, *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 7, pp. 879–887, 1978. doi: 10.1016/0009-2509(78)85177-X.
- [76] TAMOUZA, S. M. *Evaluation d’une Equation d’Etat Basee sur la Mecanique Statistique*. Phd thesis, University Paris XIII, Villetaneuse, France, set. 2004.
- [77] NGUYEN-HUYNH, D., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al. “Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij Correlation Method Based on London’s Theory. 1. Application to CO₂ + n-Alkane, Methane + n-Alkane, and Ethane + n-Alkane Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 22, pp. 8847–8858, 2008. doi: 10.1021/ie071643r.
- [78] NGUYEN-HUYNH, D., TRAN, T. K. S., TAMOUZA, S., et al. “Modeling Phase Equilibria of Asymmetric Mixtures Using a Group-Contribution SAFT (GC-SAFT) with a kij Correlation Method Based on London’s Theory. 2. Application to Binary Mixtures Containing Aromatic Hydrocarbons, n-Alkanes, CO₂, N₂, and H₂S”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 22, pp. 8859–8868, 2008. doi: 10.1021/ie071644j.
- [79] RIBEIRO, R. M. *Modelagem e simulação de experimentos PVT com a equação de estado GC-PPC-SAFT e determinação da incerteza do ponto de bolha*. Trabalho de conclusão de curso (graduação), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, maio 2025.
- [80] DODSON, C., GOODWILL, D., MAYER, E. “Application of Laboratory PVT Data to Reservoir Engineering Problems”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 5, n. 12, pp. 287–298, dez. 1953. doi: 10.2118/953287-G.
- [81] CONRAD, P., GRAVIER, J. “Peng-Robinson Equation of State Checks Validity of PVT Experiments”, *Oil and Gas Journal*, v. 78, pp. 77–78, 83, jan. 1980.
- [82] WHITSON, C. H., TORP, S. B. “Evaluating Constant-Volume Depletion Data”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 35, n. 03, pp. 610–620, mar. 1983. doi: 10.2118/10067-PA.

- [83] BOUETT, L. W., GRADER, A. S., ORR, F. M., J. “Simulation of PVT Experiments”, *SPE Reservoir Engineering*, v. 4, n. 04, pp. 481–487, nov. 1989. doi: 10.2118/16502-PA.
- [84] FEVANG, O., SINGH, K., WHITSON, C. H. “Guidelines for Choosing Compositional and Black-Oil Models for Volatile Oil and Gas-Condensate Reservoirs”. v. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. SPE-63087-MS, out. 2000. doi: 10.2118/63087-MS.
- [85] VARDCHARRAGOSAD, P., DUPLAA, A., AYALA, L. “Identification of pitfalls in PVT gas condensate modeling using modified black-oil formulations”, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 4, pp. 457–469, dez. 2014. doi: 10.1007/s13202-014-0103-4.
- [86] ANDRÉ, D., AGGOR WOANANU, S., ANYIM, C. “An Integrated Technique for Natural Gas Numerical PVT Modelling: Case Study of Retrograde Condensate Gas with Python Programming”, *European Journal of Engineering and Technology Research*, v. 9, pp. 23–32, abr. 2024. doi: 10.24018/ejeng.2024.1.1.3155.
- [87] BEZANSON, J., EDELMAN, A., KARPINSKI, S., et al. “Julia: A Fresh Approach to Numerical Computing”, *CoRR*, v. abs/1411.1607, 2014.
- [88] LIANG, X., KONTOGEORGIS, G. M. “New Variant of the Universal Constants in the Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory Equation of State”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 4, pp. 1373–1384, 2015. doi: 10.1021/ie503925h.
- [89] TOPLISS, R. J., DIMITRELIS, D., PRAUSNITZ, J. M. “Computational aspects of a non-cubic equation of state for phase-equilibrium calculations. Effect of density-dependent mixing rules”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 12, n. 5, pp. 483–489, 1988. doi: 10.1016/0098-1354(88)85067-1. XVIII Congress: The Use of Computers in Chemical Engineering.
- [90] HEIDEMANN, R. A., KHALIL, A. M. “The calculation of critical points”, *AIChE Journal*, v. 26, n. 5, pp. 769–779, 1980. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690260510>.
- [91] CHUEH, P. L., PRAUSNITZ, J. M. “Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 13, n. 6, pp. 1099–1107, 1967. doi: 10.1002/aic.690130612.

- [92] PRAUSNITZ, J., LICHTENTHALER, R., DE AZEVEDO, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Nova Jersey, Pearson Education, 1986.
- [93] PÉNELOUX, A., RAUZY, E., FRÉZE, R. “A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, n. 1, pp. 7–23, 1982. doi: 10.1016/0378-3812(82)80002-2.
- [94] YAMADA, T., GUNN, R. D. “Saturated liquid molar volumes. Rackett equation”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 18, n. 2, pp. 234–236, 1973. doi: 10.1021/je60057a006.
- [95] *Technical Data Book: Petroleum Refining*. N. pt. 5-7, Technical Data Book: Petroleum Refining. Washington, API Publishing Services, 1997.
- [96] O’NEIL, M. J. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 15 ed. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2013.
- [97] KUKKADAPU, G., WHITESIDES, R., WANG, M., et al. “Development of a diesel surrogate for improved autoignition prediction: Methodology and detailed chemical kinetic modeling”, *Applications in Energy and Combustion Science*, v. 16, pp. 100216, 2023. doi: 10.1016/j.jaecs.2023.100216.
- [98] LUNING PRAK, D. J., LUNING PRAK, P. J., TRULOVE, P. C., et al. “Formulation of Surrogate Fuel Mixtures Based on Physical and Chemical Analysis of Hydrodepolymerized Cellulosic Diesel Fuel”, *Energy & Fuels*, v. 30, n. 9, pp. 7331–7341, 2016. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01114.
- [99] MUELLER, C. J., CANNELLA, W. J., BAYS, J. T., et al. “Diesel Surrogate Fuels for Engine Testing and Chemical-Kinetic Modeling: Compositions and Properties”, *Energy & Fuels*, v. 30, n. 2, pp. 1445–1461, 2016. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02879.
- [100] DE HEMPTINE, J., MOUGIN, P., BARREAU, A., et al. “Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State”, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 61, n. 3, pp. 363–386, 2006. doi: 10.2516/ogst:2006039a.
- [101] JAUBERT, J.-N., VITU, S., MUTELET, F., et al. “Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 237, n. 1, pp. 193–211, 2005. doi: 10.1016/j.fluid.2005.09.003.

- [102] VITU, S., PRIVAT, R., JAUBERT, J.-N., et al. “Predicting the phase equilibria of CO₂+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method)”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 45, n. 1, pp. 1–26, 2008. doi: 10.1016/j.supflu.2007.11.015.
- [103] LIN, H.-M., SEBASTIAN, H. M., SIMNICK, J. J., et al. “Gas-liquid equilibrium in binary mixtures of methane with N-decane, benzene, and toluene”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 24, n. 2, pp. 146–149, 1979. doi: 10.1021/je60081a004.
- [104] SRIVASTAN, S., DARWISH, N. A., GASEM, K. A. M., et al. “Solubility of methane in hexane, decane, and dodecane at temperatures from 311 to 423 K and pressures to 10.4 MPa”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 37, n. 4, pp. 516–520, 1992. doi: 10.1021/je00008a033.
- [105] REAMER, H. H., OLDS, R. H., SAGE, B. H., et al. “Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 34, n. 12, pp. 1526–1531, 1942. doi: 10.1021/ie50396a025.
- [106] WEBSTER, L. A., KIDNAY, A. J. “Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 46, n. 3, pp. 759–764, 2001. doi: 10.1021/je000307d.
- [107] YUCELEN, B., KIDNAY, A. J. “Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Propane System from 240 to 330 K at Pressures to 15 MPa”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 44, n. 5, pp. 926–931, 1999. doi: 10.1021/je980321e.
- [108] NIESEN, V. G., RAINWATER, J. C. “Critical locus, (vapor + liquid) equilibria, and coexisting densities of (carbon dioxide + propane) at temperatures from 311 K to 361 K”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 22, n. 8, pp. 777–795, 1990. doi: 10.1016/0021-9614(90)90070-7.
- [109] ROOF, J. G., BARON, J. D. “Critical loci of binary mixtures of propane with methane, carbon dioxide, and nitrogen”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 12, n. 3, pp. 292–293, 1967. doi: 10.1021/je60034a003.
- [110] REAMER, H. H., SAGE, B. H. “Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System.” *Journal of*

Chemical & Engineering Data, v. 8, n. 4, pp. 508–513, 1963. doi: 10.1021/je60019a010.

- [111] OCCHIOGROSSO, R. N., IGEL, J. T., MCHUGH, M. A. “Phase behavior of carbon dioxide-aromatic hydrocarbon mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 26, n. 2, pp. 165–179, 1986. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)90004-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)90004-X).
- [112] BAMBERGER, A., SIEDER, G., MAURER, G. “High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 17, n. 2, pp. 97–110, 2000. doi: 10.1016/S0896-8446(99)00054-6.
- [113] REAMER, H. H., SAGE, B. H., LACEY, W. N. “Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Ethane-n-Pentane System.” *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 5, n. 1, pp. 44–50, 1960. doi: 10.1021/je60005a012.
- [114] REAMER, H. H., SAGE, B. H., LACEY, W. N. “Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Propane-Carbon Dioxide System”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 43, n. 11, pp. 2515–2520, 1951. doi: 10.1021/ie50503a035.
- [115] HAMAM, S. E. M., LU, B. C. Y. “Isothermal vapor-liquid equilibriums in binary system propane-carbon dioxide”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 21, n. 2, pp. 200–204, 1976. doi: 10.1021/je60069a020.
- [116] RENON, H., LAUGIER, S., SCHWARTZENTRUBER, J., et al. “New determinations of high pressure vapor-liquid equilibria in binary systems containing n-propylbenzene with nitrogen or carbon dioxide consistent with the prausnitz-keeler test.” *Fluid Phase Equilibria*, v. 51, pp. 285–298, 1989. doi: 10.1016/0378-3812(89)80371-1.
- [117] BAMBERGER, A., SCHMELZER, J., WALTHER, D., et al. “High-pressure vapour-liquid equilibria in binary mixtures of carbon dioxide and benzene compounds: experimental data for mixtures with ethylbenzene, isopropylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethenylbenzene and isopropenylbenzene, and their correlation with the generalized Bender and Skjold-Jørgensen’s group contribution equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 97, pp. 167–189, 1994. doi: 10.1016/0378-3812(94)85014-3.
- [118] PEDERSEN, K. S., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A. “On the dangers

of “tuning” equation of state parameters”, *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 2, pp. 269–278, 1988. doi: 10.1016/0009-2509(88)85039-5.

- [119] LUNING PRAK, D. J., LUNING PRAK, P. J., COWART, J. S., et al. “Densities and Viscosities at 293.15–373.15 K, Speeds of Sound and Bulk Moduli at 293.15–333.15 K, Surface Tensions, and Flash Points of Binary Mixtures of n-Hexadecane and Alkylbenzenes at 0.1 MPa”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 62, n. 5, pp. 1673–1688, 2017. doi: 10.1021/acs.jced.7b00087.
- [120] ET-TAHIR, A., BONED, C., LAGOURETTE, B. “Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure”, *International Journal of Thermophysics*, v. 16, n. 6, nov. 1995. doi: 10.1007/BF02083543.
- [121] VONNIEDERHAUSERN, D. M., WILSON, G. M., GILES, N. F. “Critical Point and Vapor Pressure Measurements at High Temperatures by Means of a New Apparatus with Ultralow Residence Times”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, n. 2, pp. 157–160, 2000. doi: 10.1021/jc990232h.
- [122] MYLONA, S. K., ASSAEL, M. J., COMUÑAS, M. J. P., et al. “Reference Correlations for the Density and Viscosity of Squalane from 273 to 473 K at Pressures to 200 MPa”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 43, n. 1, pp. 013104, mar. 2014. doi: 10.1063/1.4863984.
- [123] MOKBEL, I., BLONDEL-TELOUK, A., VELLUT, D., et al. “Vapor–liquid equilibria of two binary mixtures: benzene+n-tetradecane and benzene+squalane”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 149, n. 1, pp. 287–308, 1998. doi: 10.1016/S0378-3812(98)00271-4.

Apêndice A: Parâmetros de Equação de Estado

Neste apêndice, apresentam-se os parâmetros da EPPR78 e da GC-PPC-SAFT utilizados para simular os experimentos PVT. Os compostos estão agrupados conforme a sua aplicação no presente trabalho.

Tabela A.1: Parâmetros da EPPR78 dos compostos abordados na verificação da implementação da EdE.

Componente	p_c (MPa)	T_c (K)	ω
Dióxido de carbono	7,383	304,2	0,224
Metano	4,599	190,5	0,011
Propano	4,248	369,8	0,152
<i>n</i> -Decano	2,110	617,7	0,491
<i>n</i> -Isopropilbenzeno	3,209	631,2	0,338

Tabela A.2: Parâmetros da GC-PPC-SAFT dos compostos abordados na verificação da implementação da EdE.

Componente	m	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	J (eV)	Q (B)	$x_p m^Q$
Dióxido de carbono	1,846	140,0	2,984	13,78	4,30	0,52
Etano	1,607	191,4	3,521	11,52	0,00	0,00
Propano	1,956	211,2	3,635	10,74	0,00	0,00
<i>n</i> -Pentano	2,720	229,9	3,753	9,23	0,00	0,00
<i>n</i> -Decano	4,630	245,0	3,842	8,23	0,00	0,00
<i>n</i> -Propilbenzeno	3,458	281,7	3,824	7,88	7,00	0,25

A fração de SCN 6 foi tratado como um pseudocomponente nas simulações com a equação de estado Peng–Robinson 78. Os parâmetros de EdE utilizados foram $p_c = 3,440$ MPa, $T_c = 510,3$ K e $\omega = 0,255$ com base na Tabela 4.6 de RIAZI [4].

Tabela A.3: Parâmetros de EdE dos compostos discretizados na cromatografia.

Componente	p_c (MPa)	T_c (K)	ω	m	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	J (eV)	Q (B)	$x_p m^Q$
Nitrogênio	3,398	126,2	0,037	0,926	98,7	3,721	15,58	1,80	1,00
Dióxido de carbono	7,383	304,2	0,224	1,846	140,0	2,984	13,78	4,30	0,52
Metano	4,599	190,5	0,011	1,000	150,0	3,704	12,61	0,00	0,00
Etano	4,872	305,3	0,100	1,607	191,4	3,521	11,52	0,00	0,00
Propano	4,248	369,8	0,152	1,956	211,2	3,635	10,74	0,00	0,00
Isobutano	3,648	408,1	0,181	1,859	229,1	3,849	11,26	0,00	0,00
<i>n</i> -Butano	3,796	425,1	0,200	2,338	222,7	3,709	9,77	0,00	0,00
Isopentano	3,381	460,4	0,228	2,475	235,1	3,865	10,34	0,00	0,00
<i>n</i> -Pentano	3,370	469,7	0,252	2,720	229,9	3,753	9,23	0,00	0,00
Metilciclopentano	3,785	532,8	0,230	2,337	283,8	3,927	8,30	0,00	0,00
Benzeno	4,898	562,2	0,210	2,286	294,2	3,757	8,45	8,52	0,25
Cicloexano	4,073	553,6	0,210	1,836	297,1	4,474	7,20	0,00	0,00
Metilcicloexano	3,471	572,2	0,235	2,643	285,7	4,005	8,14	0,00	0,00
Tolueno	4,106	591,8	0,262	2,694	287,9	3,793	8,04	9,17	0,25
Etilbenzeno	3,606	617,2	0,303	3,076	284,4	3,810	7,95	8,78	0,25
m-Xileno	3,536	617,1	0,326	3,088	283,2	3,820	7,75	7,12	0,25
o-Xileno	3,734	630,3	0,310	3,246	283,2	3,820	7,75	8,55	0,25
p-Xileno	3,511	616,2	0,322	3,102	283,2	3,820	7,75	9,52	0,25

Tabela A.4: Parâmetros de EdE dos componentes substitutos.

Componente	p_c (MPa)	T_c (K)	ω	m	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	J (eV)	Q (B)	$x_p m^Q$
Tetralina	3,288	683,0	0,678	2,752	312,7	4,148	6,784	7,12	0,25
Decalina	2,855	657,4	0,609	3,100	307,6	4,015	7,591	0,00	0,00
<i>n</i> -Hexadecano	1,344	716,5	1,080	6,922	250,9	3,876	7,887	0,00	0,00
<i>n</i> -Dodecilbenzeno	1,454	757,7	1,084	6,896	271,2	3,877	7,607	7,00	0,25
Esqualano	0,660	819,9	1,376	10,268	261,5	4,013	8,550	0,00	0,00
Coroneno	2,273	977,3	0,966	4,596	339,4	4,018	5,727	7,00	0,25

Apêndice B: GC-PPC-SAFT

A Teoria Estatística Polar de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada Polar de Contribuição de Grupo constitui uma extensão do modelo desenvolvido por GROSS e SADOWSKI [72], incorporando agora termos adicionais que descrevem interações quadrupolo-quadrupolo, fundamentadas na teoria proposta por GUBBINS e TWU [74, 75].

Esta equação de estado gera seus próprios parâmetros a partir de regras de contribuição de grupos. Essas regras são voltadas para a determinação do número de segmentos (m), da profundidade reduzida do poço quadrado de potencial (ϵ/k_B), do diâmetro de segmento independente da temperatura (σ) e da energia de pseudoionização (J). As regras são expressas pelas seguintes equações:

$$m = \sum_{i=1}^{N_g} n_i R_i \quad (\text{B.1})$$

$$\epsilon/k_B = \left[\prod_{i=1}^{N_g} (\epsilon/k_B)_i^{n_i} \right]^{1/N_{\text{total}}} \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{N_g} n_i \sigma_i}{N_{\text{total}}} \quad (\text{B.3})$$

$$J = \left[\prod_{i=1}^{N_g} J_i^{n_i} \right]^{1/N_{\text{total}}} \quad (\text{B.4})$$

$$N_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \quad (\text{B.5})$$

onde N_g é o número de grupos químicos e n_i é o número de ocorrências do grupo i na molécula avaliada. Ademais, R_i , σ_i e $(\epsilon/k_B)_i$ são parâmetros de grupo com valores reportados nas publicações originais [76, 77, 73].

Os parâmetros de interação binária (k_{ij}) são obtidos a partir das energias de pseudoionização dos componentes i e j pela seguinte relação:

$$k_{ij} = 1 - \frac{2\sqrt{J_i J_j}}{J_i + J_j} \quad (\text{B.6})$$

O modelo é formulado a partir da soma de contribuições para a energia livre de Helmholtz residual ($\tilde{a}^{\text{res}}$):

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} + \tilde{a}^{\text{multi}} \quad (\text{B.7})$$

em que as parcelas referentes à contribuição de cadeia rígida ($\tilde{a}^{\text{hc}}$) e à de dispersão ($\tilde{a}^{\text{disp}}$) seguem a mesma descrição apresentada por GROSS e SADOWSKI [72], enquanto a contribuição multipolar ($\tilde{a}^{\text{multi}}$) é tratada segundo as expressões propostas por NGUYEN-HUYNH *et al.* [77].

As expressões listadas a seguir se referem a um fluido com N_c componentes, cuja fração molar do componente i é denotada por z_i .

B.1 CONTRIBUIÇÃO DE CADEIA RÍGIDA

$$\tilde{a}^{\text{hc}} = \bar{m}\tilde{a}^{\text{hs}} - \sum_i^{N_c} z_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{\text{hs}} \quad (\text{B.8})$$

$$\bar{m} = \sum_i^{N_c} z_i m_i \quad (\text{B.9})$$

$$\tilde{a}^{\text{hs}} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (\text{B.10})$$

$$g_{ii}^{\text{hs}} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{B.11})$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho_N \sum_i^{N_c} z_i m_i d_i^n \quad (\text{B.12})$$

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i}{k_B T} \right) \right] \quad (\text{B.13})$$

B.2 CONTRIBUIÇÃO DE DISPERSÃO

$$\tilde{a}^{\text{disp}} = -2\pi\rho_N I_1 \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho_N \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{B.14})$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (\text{B.15})$$

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} z_i z_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{B.16})$$

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_c} z_i z_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{B.17})$$

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{B.18})$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{B.19})$$

em que $\eta = \zeta_3$ e os termos $a_i(\bar{m})$ e $b_i(\bar{m})$ são definidos como:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (\text{B.20})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (\text{B.21})$$

i	a_{0i}	a_{1i}	a_{2i}
0	0,9105631445	-0,3084016918	-0,0906148351
1	0,6361281449	0,1860531159	0,4527842806
2	2,6861347891	-2,5030047259	0,5962700728
3	-26,547362491	21,419793629	-1,7241829131
4	97,759208784	-65,255885330	-4,1302112531
5	-159,59154087	83,318680481	13,776631870
6	91,297774084	-33,746922930	-8,6728470368

(B.22)

i	b_{0i}	b_{1i}	b_{2i}
0	0,7240946941	-0,5755498075	0,0976883116
1	2,2382791861	0,6995095521	-0,2557574982
2	-4,0025849485	3,8925673390	-9,1558561530
3	-21,003576815	-17,215471648	20,642075974
4	26,855641363	192,67226447	-38,804430052
5	206,55133841	-161,82646165	93,626774077
6	-355,60235612	-165,20769346	-29,666905585

(B.23)

B.3 CONTRIBUIÇÃO MULTIPOLAR

O termo multipolar é baseado em uma aproximação de Padé que inclui termos de segunda e terceira ordens oriundos de técnicas de perturbação:

$$\tilde{a}^{\text{multi}} = \frac{\tilde{a}_2^{\text{multi}}}{1 - \frac{\tilde{a}_{3A}^{\text{multi}} + \tilde{a}_{3B}^{\text{multi}}}{\tilde{a}_2^{\text{multi}}}} \quad (\text{B.24})$$

onde cada termo é definido pelos seguintes somatórios:

$$\tilde{a}_2^{\text{multi}} = -\frac{14\pi}{5} \frac{\rho_N}{k_B T} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} z_i z_j (x_p^Q m)_i (x_p^Q m)_j \frac{\tilde{Q}_i^2 \tilde{Q}_j^2}{d_{ij}^7} J_{ij}^{(10)} \quad (\text{B.25})$$

$$\tilde{a}_{3A}^{\text{multi}} = \frac{144\pi}{245} \frac{\rho_N}{(k_B T)^2} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} z_i z_j (x_p^Q m)_i (x_p^Q m)_j \frac{\tilde{Q}_i^3 \tilde{Q}_j^3}{d_{ij}^{12}} J_{ij}^{(15)} \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} \tilde{a}_{3B}^{\text{multi}} = & \frac{32\sqrt{2002\pi}}{2025} \frac{\rho_N^2}{(k_B T)^2} \cdot \\ & \cdot \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} z_i z_j z_k (x_p^Q m)_i (x_p^Q m)_j (x_p^Q m)_k \frac{\tilde{Q}_i^2 \tilde{Q}_j^2 \tilde{Q}_k^2}{d_{ij}^3 d_{ik}^3 d_{jk}^3} K_{ijk}^{(444,555)} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

$$K_{ijk} = (K_{ij} K_{ik} K_{jk})^{1/3} \quad (\text{B.28})$$

Nas Equações B.25–B.27, $\tilde{Q}$ é o momento de quadrupolo reduzido definido como:

$$\tilde{Q} = \frac{Q}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \quad (\text{B.29})$$

em que Q é o momento de quadrupolo e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Já $J_{ij}^{(n)}$ and $K_{ij}^{(lll,nnn)}$ são integrais definidas por GUBBINS e TWU [74], ambas determinadas pela Equação B.30 como funções da densidade e temperatura reduzidas:

$$\ln |J_{ij}^{(n)}| = A_{(n)} \rho^{*2} \ln T_{ij}^* + B_{(n)} \rho^{*2} + C_{(n)} \rho^* \ln T_{ij}^* + D_{(n)} \rho^* + E_{(n)} \ln T_{ij}^* + F_{(n)} \quad (\text{B.30})$$

$$\rho^* = \rho_N \bar{m} d^3 \quad (\text{B.31})$$

$$T_{ij}^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}} \quad (\text{B.32})$$

em que a seguinte regra de mistura é utilizada:

$$d = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} z_i z_j m_i m_j d_{ij}^3}{\bar{m}^2} \right)^{1/3} \quad (\text{B.33})$$

$$d_{ij} = \frac{d_i + d_j}{2} \quad (\text{B.34})$$