



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Tecnologia e Geociências  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Eng. Química  
Mestrado em Eng. Química

***Dissertação***

**Apresentação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Química**

**Equilíbrio de Fases de Sistemas  
CO<sub>2</sub>/Hidrocarboneto/Água a Altas Pressões**

*Giovanna Mões Albuquerque Pontes*

Recife, setembro de 2002.

Giovanna Mões Albuquerque Pontes.

# **Equilíbrio de Fases de Sistemas CO<sub>2</sub>/Hidrocarboneto/Água a Altas Pressões**

Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Tecnologia e Geociências  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Eng. Química  
Mestrado em Eng. Química  
Orientadores: Prof. Luiz Stragevitch  
Prof. Florival Rodrigues de Carvalho

Recife  
Departamento de Engenharia Química da UFPE  
2002

## **Página de Aprovação**

## ***Resumo***

A injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) tem sido utilizada como método secundário para extração de petróleo, como, por exemplo, na exploração de campos maduros.

O CO<sub>2</sub> injetado solubiliza-se no óleo provocando diminuição da sua viscosidade, aumento do volume e redução da tensão interfacial na superfície de contato com a água, facilitando assim seu escoamento no meio poroso e a sua retirada de dentro do reservatório. A presença de água de formação ou injeção no reservatório aumenta significativamente a complexidade do sistema do ponto de vista do equilíbrio de fases.

Para se efetuar essas previsões complexas, especialmente com a presença da água, são necessários modelos e propriedades termodinâmicas de boa qualidade. Este trabalho tem por objetivo o estudo do equilíbrio de fases do sistema CO<sub>2</sub>/hidrocarboneto/água a altas pressões. São apresentados os resultados da modelagem do equilíbrio líquido-líquido-vapor a altas pressões de sistemas do tipo CO<sub>2</sub>/hidrocarboneto/água em diferentes pressões.

Foi empregada a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de Wong-Sandler e o modelo NRTL e UNIQUAC de energia livre de Gibbs de excesso. Os parâmetros do modelo foram ajustados aos dados de equilíbrio de fases para tolueno e hexadecano. Os dados experimentais puderam ser correlacionados satisfatoriamente, o que mostra a boa representatividade do modelo.

---

PALAVRAS CHAVE: Equilíbrio de fases a alta pressão, equação de estado, modelo de energia de Gibbs de excesso, dióxido de carbono, regra de mistura.

## ***Abstract***

The injection of CO<sub>2</sub> is an enhanced oil recovery method by which the ultimate yield of a reservoir is substantially increased.

The CO<sub>2</sub> dissolved in the oil reduces both the bulk viscosity and the interfacial tension at oil – water interface; thereby facilitating extraction. The presence of water within a reservoir potentially increases significantly both the complexity of the phase equilibrium diagram for such a system and the overall recovery rate.

The objective of this study is to construct an accurate phase model for the general system CO<sub>2</sub>/hydrocarbon/water at several pressures

This model was developed using Peng-Robinson EOS, with Wong-Sandler mixing rules and an activity model based upon the Gibb's free energy, coupled with NRTL and UNIQUAC. Model parameters were adjusted using experimental data for toluene and hexadecane; subsequent correlation of experimental and calculated data exhibited good agreement.

---

KEYWORD: Phase equilibrium at high pressures, EOS, model Gibb's free energy, carbon dioxide, mixture rules.

À minha mãe, que sempre esteve  
presente  
nos momentos difíceis da realização  
deste Mestrado.

## *Agradecimentos*

- Ao professor Luiz Stragevitch, meu orientador, que teve a coragem e a paciência de me orientar.
- A Maurício, por agüentar o meu mau-humor devido às várias horas de trabalho e por entender que eu precisava trabalhar nos fins de semana.
- A Douglas, pela amizade e pelo companheirismo.
- A João, pela companhia e pelo apoio.
- Aos demais amigos do Mestrado e do DEQ, por toda a ajuda dada.
- Aos funcionários do Departamento por todo carinho e atenção.
- Ao Ian Drumond pela Colaboração.
- Aos professores do DEQ por todo carinho e pela ajuda.
- A ANP pelo apoio financeiro.
- A toda a minha família pelo apoio.

## *Índice de Figuras*

<b>Figura 1</b>	Esquema do equilíbrio de fases	<b>11</b>
<b>Figura 2</b>	Algoritmo Bolha P	<b>25</b>
<b>Figura 3</b>	Algoritmo Flash	<b>27</b>
<b>Figura 4</b>	Diagrama de fases para o sistema CO <sub>2</sub> /tolueno a 352 K.	<b>39</b>
<b>Figura 5</b>	Diagrama de fases para o sistema CO <sub>2</sub> /água a 353 K	<b>40</b>
<b>Figura 6</b>	Diagrama de fases de ELL para o sistema tolueno/água	<b>41</b>
<b>Figura 7</b>	Diagrama de fases para o sistema ternário CO <sub>2</sub> /tolueno/água-NRTL	<b>42</b>
<b>Figura 8</b>	Diagrama de fases para o sistema ternário CO <sub>2</sub> /tolueno/água-UNIQUAC	<b>43</b>
<b>Figura 9</b>	Diagrama de fases para o sistema CO <sub>2</sub> /hexadecano a 473,15 K	<b>46</b>
<b>Figura 10</b>	Diagrama de fases de ELL para o sistema hexadecano/água	<b>47</b>
<b>Figura 11</b>	Diagrama de fases para o sistema ternário CO <sub>2</sub> /hexadec./água-NRTL	<b>48</b>
<b>Figura 12</b>	Diagrama de fases para o sistema ternário CO <sub>2</sub> /hexadec./água-UNIQUAC	<b>49</b>
<b>Figura 13</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre o volume da fase rica em tolueno no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /tolueno a 373,15 K.	<b>51</b>
<b>Figura 14</b>	<i>Efeito da adição de CO<sub>2</sub> sobre a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/tolueno a 373,15 K.</i>	<b>52</b>
<b>Figura 15</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre o volume das fases, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /tolueno a 373,15 K e 100 bar.	<b>53</b>
<b>Figura 16</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre a viscosidade das fases, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /tolueno a 373,15 K e 100 bar.	<b>54</b>
<b>Figura 17</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre o volume da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /hexadecano a 473,15 K.	<b>55</b>
<b>Figura 18</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /hexadecano a 473,15 K.	<b>56</b>
<b>Figura 19</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre o volume das fases, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> /hexadecano a 473,15 K e 200 bar.	<b>57</b>
<b>Figura 20</b>	Efeito da adição de CO <sub>2</sub> sobre a viscosidade das fases, no sistema ternário água/CO <sub>2</sub> / hexadecano a 473,15 K e 2000 bar.	<b>58</b>

### **Nomenclatura**

<i>a</i>	<i>Parâmetro de energia</i>
<i>A<sub>ij</sub> A<sub>ji</sub></i>	Parâmetro de NRTL e do UNIQUAC
<i>b</i>	Parâmetro de co-volume.
<i>C</i> ou <i>C<sup>*</sup></i>	Parâmetro da regra de mistura
<i>D</i>	<i>Parâmetro da regra de mistura</i>
<i>ELV</i>	<i>Equilíbrio líquido vapor</i>
<i>ELL</i>	<i>Equilíbrio líquido líquido</i>
<i>ELLV</i>	<i>Equilíbrio líquido líquido vapor</i>
<i>EOS</i>	<i>Equação de estado</i>
<i>f</i>	<i>Fugacidade</i>
<i>F</i>	<i>Alimentação</i>
<i>G</i>	<i>Energia de Gibbs</i>
<i>GE</i>	<i>Energia de Gibbs de Gibbs de exesso</i>
<i>G<sub>ji</sub></i>	<i>Parâmetro de NRTL</i>
<i>H</i>	<i>Entalpia</i>
<i>k<sub>ij</sub></i>	Parâmetro de interação binária
<i>K<sub>i</sub></i>	Constante de ELV do componente i
<i>L</i>	Líquido
<i>M</i>	Massa molecular
<i>NRTL</i>	Modelo de atividade para cálculo de $G^E$
<i>n</i>	Número de moles
<i>N</i>	Número de moles
<i>P</i>	Pressão
<i>q</i>	Parâmetro de área superficial
<i>Q<sub>k</sub></i>	Área superficial relativa
<i>Q</i>	Parâmetro da regra de mistura
<i>r</i>	Parâmetro de volume
<i>R<sub>k</sub></i>	Volume relativo do subgrupo k
<i>S</i>	Entropia
<i>T</i>	Temperatura
<i>V</i>	Volume
$\bar{V}$	Volume parcial molar
$\underline{V}$	<i>Volume molar</i>
<i>V</i>	<i>Vapor</i>
<i>UNIFAC</i>	Modelo de atividade para cálculo de $G^E$
<i>UNIQUAC</i>	Modelo de atividade para cálculo de $G^E$
<i>x</i>	Fração molar da fase líquida
<i>y</i>	Fração molar da fase vapor
<i>Z</i>	Fator de compressibilidade
<i>z</i>	Composição geral

### *Símbolos Gregos*

$\alpha_{ij}$	Parâmetro de NRTL
$\varepsilon$	Parâmetro de energia potencial
$\eta$	Viscosidade dinâmica
$\Psi_{ij}$	Parâmetro de interação
$\omega$	Fator acêntrico
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\theta$	Fração de área
$\phi$	Fração de volume
$\sigma$	Desvio padrão
$\nu_k^{(i)}$	Número de subgrupos tipo k em uma molécula da espécie i
$\phi$	Coefficiente de fugacidade
$\tau_{ji}$	Parâmetro de NRTL
$\tau_{mk}$	Parâmetro cruzado do UNIFAC

### *Sobrescrito*

$(r_1), (r_2)$	Fluidos de referência.
$ex$	Energia de excesso
$NP$	Numero de pontos
$C$	Combinatorial
$R$	Residual
$(i)$	Componente
$O$	Molar
$I II$	Fases líquidas
$m$	Valor medido
$L$	Líquida
$V$	Vapor
$B$	Bolha

### *Subescrito*

$i, j, k$	Componentes
$1, 2$	Componentes
$M$	mistura
$c$	Propriedade crítica
$km$	Subgrupos
$r$	Propriedade Reduzida

## *Índice*

<b>1-INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>01</b>
<b>2-PETRÓLEO</b>	<b>05</b>
2.1- Introdução	06
2.2- Produção de Petróleo	09
<b>3-EQUILÍBRIO DE FASES</b>	<b>10</b>
3.1-Metodologia	11
3.1.1-Fugacidade	13
3.1.2-Cálculo da Fugacidade	14
3.1.3-Equações de Estado	15
3.1.4-Modelos de Coeficientes de Atividade	17
3.1.5-Ajuste de Parâmetros	22
3.2- Teoria	24
<b>4- EFEITO DO CO<sub>2</sub> NA VISCOSIDADE</b>	<b>31</b>
<b>5-RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>35</b>
5.1- Equilíbrio de Fases.	36
5.1.1-Sistema Água/CO <sub>2</sub> /Tolueno	37
5.1.2- Sistema Água/CO <sub>2</sub> /Hexadecano.	44
5.2- Viscosidade	50
5.2.1- Sistema Água/CO <sub>2</sub> /Tolueno.	51
5.2.2- Sistema Água/CO <sub>2</sub> /Hexadecano.	55
<b>6- CONCLUSÕES</b>	<b>60</b>
<b>7-BIBLIOGRAFIA</b>	<b>62</b>

# *Capítulo 1*

## *Introdução Geral*

## ***1-Introdução Geral***

O petróleo é conhecido pela humanidade desde a antiguidade quando os egípcios antigos usavam petróleo para iluminação, principalmente para iluminação de túmulos. Contudo, foi apenas após a descoberta do primeiro poço em Titusville na Pennsylvania (USA), em 1859 que o petróleo passou a ser consumido em grande escala (Ciência Hoje, 2000). Hoje, ele é responsável pela maior parte dos combustíveis que são utilizados pelos meios de transportes em todo o mundo e por boa parte da energia é gerada pelas termoelétricas.

A diminuição das reservas mundiais de petróleo fez com que o homem procurasse métodos para recuperar a maior quantidade possível do petróleo dos reservatórios. A exploração dos chamados campos maduros, campos em estágio avançado de exploração que têm a sua produção diminuída devido a à queda da pressão interna do poço e normalmente eram abandonados pelas grandes empresas exploradoras, tornou-se cada vez mais necessária, pois estes campos ainda continham cerca de 50% do seu petróleo inicial .

Foi quando surgiram os métodos de recuperação avançada de petróleo, também conhecidos como IOR (Improved Oil Recovery).

O IOR é a união de dois métodos, a injeção de água nos poços para manutenção da pressão e os métodos de EOR (Enhanced Oil Recovery ou recuperação de óleo aumentada), que visam melhorar as condições de escoamento do petróleo no meio poroso onde ele se encontra. Dentre os métodos EOR pode-se citar a injeção de gases, tais como dióxido de carbono, nitrogênio, gás natural e vapor e injeção de polímeros e agentes tenso-ativos.

O método de recuperação por injeção de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) é um dos mais utilizados dentre as técnicas de EOR de injeção de gases. Ao ser injetado no poço, o CO<sub>2</sub> se solubiliza no petróleo proporcionando uma diminuição da viscosidade do mesmo, fazendo com que o petróleo escoe com maior facilidade e conseqüentemente tenha uma melhor recuperação. Esta técnica é bastante utilizada nos poços brasileiros, não só para a recuperação de campos maduros, como também em campos que tenham óleo pesado, ou seja, petróleo composto por hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Para a implantação do método de recuperação por injeção de CO<sub>2</sub>, bem como para a implantação de outros métodos de EOR, é necessário o conhecimento de determinados parâmetros, tais como permeabilidade, porosidade, tensão interfacial e o comportamento do equilíbrio de fases. No reservatório, no caso da injeção de CO<sub>2</sub>, em geral tem-se a fase rica em CO<sub>2</sub>, a rica em óleo e a rica em água. Esta água pode ser de formação, ou seja, foi formada antes da formação do petróleo, ou ainda água de injeção, usada como parte da técnica para empurrar o petróleo para fora do reservatório.

A presença de água aumenta significativamente a complexidade do sistema do ponto de vista do equilíbrio de fases. Portanto, para se obter resultados quantitativos do comportamento desses sistemas complexos, especialmente com a presença da água, são necessários modelos confiáveis, propriedades e dados termodinâmicos de boa qualidade.

Este trabalho tem por objetivo o estudo do equilíbrio de fases de sistemas representativos do tipo CO<sub>2</sub>/hidrocarboneto/água, a altas pressões. Será apresentada uma avaliação da representação quantitativa desses sistemas e, com o auxílio das ferramentas da termodinâmica, será estudado o efeito do CO<sub>2</sub> sobre as propriedades desses sistemas, como por exemplo, sobre a solubilidade, a viscosidade e a densidade da fase rica em hidrocarboneto. Este trabalho, portanto, também tem o objetivo de

compreender os fenômenos responsáveis pela melhoria da recuperação de óleo com a adição de CO<sub>2</sub>.

# *Capítulo 2*

## *Petróleo*

## **2-Petróleo**

### **2.1-Introdução**

O petróleo é uma mistura complexa, composta por hidrocarbonetos, aromáticos, alifáticos e naftênicos de diferentes estruturas e tamanhos. Além dos hidrocarbonetos encontram-se também outros compostos contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio. O oxigênio aparece freqüentemente sob a forma de ácidos naftênicos. O nitrogênio pode aparecer sob a forma de compostos similares às quinonas. E o enxofre pode surgir na forma de enxofre elementar, H<sub>2</sub>S ou compostos orgânicos como tiofenos, ácidos sulfônicos, mercaptans, entre outros (ANDRADE, 1988).

Atualmente não existe um consenso a respeito da origem do petróleo e do gás natural. Existem hipóteses que apontam para a origem orgânica e outras para a origem inorgânica dos hidrocarbonetos.

Os cientistas partidários da hipótese da origem inorgânica do petróleo e do gás baseiam-na na reação entre o hidrogênio e o carbono que ocorreriam sob pressões e temperaturas elevadíssimas e sem participação de matéria orgânica.

A outra hipótese sobre a origem do petróleo e do gás pressupõe que estes se formaram a partir de restos orgânicos (vegetais e animais), sob ação de pressões e temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio.

Independentemente da teoria sobre sua origem, as reservas exploráveis de petróleo e gás encontram-se, em rochas sedimentares (areias, grés, arenitos, calcários, conglomerados). Nas rochas ígneas e metamórficas encontra-se petróleo com menor freqüência, sem possuir importância comercial.

Uma acumulação natural do petróleo e gás no subsolo terrestre denomina-se depósito ou reservatório petrolífero ou gasífero. No caso de conter simultaneamente petróleo e gás no estado livre, chama-se petrogasífero (ABDULIN, 1988).

O petróleo migra, em direção à superfície, através de poros e falhas das rochas geradas pela solidificação das camadas de sedimentos, até encontrar uma camada impermeável disposta de tal forma que essa migração é impedida. São as chamadas “armadilhas”, decorrentes de dobras ou falhas da crosta terrestre produzidas por

movimentos tectônicos. Sem poder seguir seu caminho, o petróleo acumula-se em reservatórios naturais – as jazidas, que a humanidade empenha-se em localizar (Ciência Hoje, 2000).

O petróleo é um dos bens de consumo de maior importância para a economia brasileira e mundial. Precursor de inúmeros compostos, seu valor se deve a esses produtos que na sua maioria são de alto valor agregado e de grande utilização por parte da população mundial.

Embora conhecido desde tempos antigos, o petróleo era pouco aproveitado até meados do século 19, quando descobertas em maior escala propiciaram seu uso como combustível para iluminação, criando o interesse pela busca de novas jazidas. Ao longo do século 20, porém, sua importância como fonte de energia cresceu de modo acelerado. Se em 1900 a petróleo atendia apenas a 3,7% das necessidades mundiais de energia, na década de 90 ele respondeu, somado ao gás natural, por mais de 50% dessa demanda. Hoje, combustíveis derivados do petróleo e do gás natural movem máquinas, navios, trens, caminhões, automóveis, tratores e aviões, e boa parte da energia elétrica no mundo é gerada em usinas termoelétricas que utilizam esses combustíveis.

Além da energia, o petróleo também participa no dia-a-dia da humanidade, através de matérias-primas utilizadas na fabricação de plásticos, borrachas sintéticas, fibras para tecidos e outras aplicações tais como, chapas rígidas (capazes de substituir as de metal), tintas, ceras, solventes, artigos de limpeza, graxas, lubrificantes, explosivos, fertilizantes, inseticidas e outros produtos.

O mundo produz e consome hoje, por dia, cerca de 72 milhões de barris de petróleo (o barril tem cerca de 159 L) e cerca de 6,3 bilhões de m<sup>3</sup> de gás natural (Ciência Hoje, 2000). Arábia Saudita, Estados Unidos e Rússia são os principais produtores, e os dois últimos são os líderes na produção de gás natural. A produção brasileira, crescente na década de 90, alcançou em média cerca de 1,1 milhão de barris/dia de petróleo e 32,5 milhões de m<sup>3</sup>/dia de gás natural em 1999. Em junho de 2000, a produção nacional de petróleo atingiu 1,3 milhão de barris/dia, dos quais um milhão de barris foram extraídos na Bacia de Campos.

Contudo, mesmo com uma boa produção de petróleo, é interessante para o Brasil aumentar esta produção, de forma a igualar a mesma a seu consumo e assim alcançar a autonomia no setor de petróleo.

A quebra do monopólio estatal do petróleo em 1997 trouxe algumas mudanças, e uma delas foi a abertura do mercado para que empresas independentes possam também ter direito a áreas para exploração petrolífera. Este mercado tende a aumentar ainda mais com a concessão de campos petrolíferos em que a produção caiu a níveis relativamente baixos ou de novas jazidas que se mostram pouco rentáveis, pois as grandes companhias exploradoras, como Petrobrás, operam apenas em campos com produção elevada. Para tais empresas manter em operação campos que não se encaixam neste perfil é desvantajoso em função dos custos, desproporcionais à contribuição destes campos para a sua produção.

Campos em estágio avançado de exploração que apresentam produção baixa ou declinante são conhecidos como “campos maduros”. Muitas vezes, são abandonados, embora ainda contenham volume considerável de petróleo ou gás natural. Da mesma forma, um grande número de campos recém-descobertos não chegam a produzir, ou produzem com baixa rentabilidade porque o petróleo ou gás natural que contêm não é suficiente para que as empresas invistam na produção. Esses são os “campos marginais”. Esses dois tipos de campos, porém podem se tornar comerciais se operados por empresas menores, com tecnologias avançadas e estímulos adequados.

No aspecto tecnológico, o uso tecnologias de poços não-convencionais, de recuperação melhorada de petróleo e de gerenciamento de reservatório, são imprescindíveis. Novas técnicas de recuperação e perfuração revitalizam poços maduros, revertendo a tendência de queda na produção, e maximizam a recuperação do petróleo existente em campos marginais.

Aumentar a recuperação de petróleo em campos maduros requer o emprego de certos procedimentos especiais. Dependendo da geometria do reservatório, da porosidade e permeabilidade das rochas onde o petróleo se acumula, das características do fluido (diferentes para cada tipo de petróleo), do estágio de maturação do campo e da disponibilidade de recursos, a estratégia para o aumento de recuperação varia, mas geralmente baseia-se na aplicação de processos alternativos que melhorem as condições de escoamento do petróleo no meio poroso onde ele se encontra.

## **2.2- Produção de Petróleo**

Chamamos de produção primária o óleo produzido pela energia de caminho de reservatório original. Esta depende do caminho do reservatório, mas em média é de 30% do óleo do lugar e pode ser abaixo de 5%, se o caminho do reservatório for uma solução com gás. Isto deixa uma quantia considerável de óleo no reservatório depois da queda da pressão interna pelo esvaziamento (HYNE, 1995).

Devido a isto, o IOR (Improved Oil Recovery) ou recuperação melhorada de óleo (técnicas de engenharia que incluem injeção de água e EOR) é freqüentemente usado para recuperação de mais óleo decampos esvaziados. A IOR é iniciada com a injeção de água. Esta injeção proporciona um aumento de produção que, subsequente, sofrerá um declínio. É neste ponto que a EOR (Enhanced Oil Recovery ou recuperação de óleo aumentada) pode ser tentada e, se for economicamente viável, começará a ser aplicada. Ultimamente a recuperação de óleo tem sido feita usando métodos de IOR, pois estes se justificam economicamente.

Além dos métodos convencionais de injeção de água ou gás natural, processos de recuperação melhorada (EOR) são utilizados em campos maduros. Destacam-se, entre eles, a injeção de substâncias tais como CO<sub>2</sub>, nitrogênio, polímeros e agentes tensoativos, além de métodos térmicos e microbiológicos e a injeção alternada de água e gás (WAG). Esses métodos, em geral, visam reduzir a viscosidade do petróleo ou atuam nas relações de capilaridade no meio poroso, de modo a favorecer o escoamento do petróleo no reservatório e, em consequência, aumentar sua recuperação.

Um método de EOR que tem sido empregado no Brasil é a injeção de CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> reduz a viscosidade e provoca expansão do óleo, especialmente em reservatórios que apresentam pressões elevadas (SIMON, 1977). Contudo, o emprego desta ou de outras técnicas devem levar em consideração a presença de água no reservatório que tanto pode ser de água de formação ou de injeção. Portanto, para o sucesso desta tecnologia de recuperação melhorada o estudo do comportamento do sistema CO<sub>2</sub>/hidrocarboneto/água é de grande importância.

# *Capítulo 3*

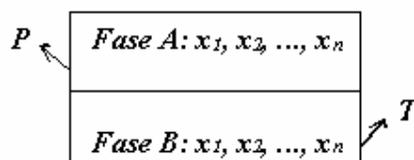
*Equilíbrio de Fases: Teoria e Metodologia*

### **3-Equilíbrio de fases**

#### **3.1-Metodologia**

No estudo do equilíbrio de fases estão envolvidas diversas variáveis, como temperatura, pressão, a natureza química e a composição das substâncias na mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases, abordada por vários livros-texto (por exemplo: SMITH e VAN NESS, 2000; PRAUSNITZ et al., 1986, SANDLER, 1999), busca estabelecer as relações entre tais variáveis, em particular, temperatura, pressão, e composição, que prevalecem em última instância quando duas ou mais fases chegam a um estado de equilíbrio.

Para relacionar quantitativamente as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio considera-se que cada fase é homogênea e que são livres para trocar energia e matéria entre si. Por uma fase homogênea em equilíbrio entende-se qualquer região onde o valor de todas as propriedades intensivas são uniformes no espaço. Propriedades intensivas independem da massa, tamanho, ou forma da fase. Como exemplo de propriedade intensiva tem-se a temperatura, densidade, pressão e composição (normalmente expressa em termos de frações molares). Quer-se também descrever o estado de duas ou mais fases que estão livres para interagir e que chegaram a um estado de equilíbrio. Então, dados os valores de algumas das propriedades no estado de equilíbrio, a tarefa é prever o restante.



**Figura 1 – Esquema do equilíbrio de fases.**

A figura 1 ilustra esquematicamente o tipo de problema que a termodinâmica do equilíbrio de fases procura resolver. Considere que duas fases multicomponentes A e B

atingiram o estado de equilíbrio e que seja conhecida a temperatura  $T$  das duas fases e as frações molares  $x_1, x_2, \dots$  na fase A. O objetivo é então encontrar as frações molares  $x_1, x_2, \dots$  da fase B e a pressão  $P$  do sistema. Alternativamente, podem ser conhecidas  $x_1, x_2, \dots$  da fase A e  $P$ , de modo que o objetivo passa a ser o de encontrar  $x_1, x_2, \dots$  na fase B e  $T$ . Esse tipo de problema pode envolver ainda outras combinações de variáveis conhecidas e desconhecidas. O número de propriedades intensivas que devem ser especificadas para fixar complementarmente o estado de equilíbrio é determinado pela regra das fases de Gibbs. Na ausência de reações químicas ela pode ser escrita da seguinte forma

$$\left( \begin{array}{l} \text{Números de propriedades} \\ \text{intensivas independentes} \end{array} \right) = (\text{Número de componentes}) - (\text{Número de fases}) + 2$$

Para resolver problemas do tipo ilustrado na figura 1, é necessário traduzir uma abstração, isto é, a equação termodinâmica de equilíbrio, em algo real, ou seja, informação quantitativa sobre temperatura, pressão, e composições. Graças a Gibbs, a equação termodinâmica de equilíbrio agora é bem conhecida e ela só é necessária como um ponto de partida. Em qualquer problema relativo à distribuição de algum componente  $i$  entre duas fases A e B em equilíbrio inicia-se com a relação

$$\mu_i^A = \mu_i^B \tag{3.1-1}$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico do componente  $i$ . É então que o problema começa; tem-se que perguntar agora como  $\mu_i^A$  está relacionado com a  $T$ ,  $P$ , e  $x_i^A$  e da mesma forma, como  $\mu_i^B$  está relacionado com a  $T$ ,  $P$  e  $x_i^B$ . Para estabelecer estas relações, é conveniente introduzir certas funções auxiliares como fugacidade e atividade. Estas funções não resolvem o problema, mas elas facilitam nossos esforços para achar uma solução, uma vez que elas tornam o problema um pouco mais fácil de ser visualizado. Fugacidade e atividade são quantidades mais palpáveis para nossas sensações físicas que o conceito abstrato de potencial químico. Supondo que a fase A seja vapor e que a fase B seja líquida, então podemos escrever a equação (3.3-1) como sendo

$$f_i^A = f_i^B \quad (3.1-2)$$

onde, na fase vapor,  $y_i$  é a fração molar e  $\varphi_i$  é o coeficiente de fugacidade, e na fase líquida,  $x_i$  é a fração molar,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade, e  $f_i^0$  é a fugacidade do componente  $i$  em alguma condição de referência conhecida.

### 3.1.1-Fugacidade

O potencial químico não tem um equivalente imediato no mundo físico sendo então desejável expressá-lo em termos de alguma função auxiliar, que, neste caso, é a fugacidade.

Para gás ideal puro, a fugacidade é igual a pressão, e para um componente  $i$  em uma mistura de gases ideais, é igual a sua pressão parcial  $P_i = y_i P$ . Desde que todos os sistemas, puro ou composto de misturas, comportem-se como um gás ideal a baixa pressão, a definição formal de fugacidade é dada pelo limite

$$\lim \frac{f_i}{y_i P} \rightarrow 1 \quad \text{quando} \quad P \rightarrow 0 \quad (3.1.1-1)$$

onde  $y_i$  é a fração molar de  $i$ . O conceito de fugacidade ajuda a fazer a transição da termodinâmica clássica para a teoria das forças intermoleculares, pois, se a fugacidade é uma pressão corrigida, estas correções são devidas a não idealidade que, possivelmente, pode ser interpretada por considerações moleculares.

Conhecendo o conceito de fugacidade, pode-se reescrever o critério para o equilíbrio de fases como sendo a igualdade das fugacidades em cada fase, ou seja, para que um sistema esteja em equilíbrio é necessário que as fugacidades de um dado componente sejam iguais em cada fase. Assim

$$f_i^A = f_i^B \quad (3.1.1-2)$$

A equação (3.1.1-2) resulta em algo muito útil. A partir dela conclui-se que o equilíbrio descrito em termos de potenciais químicos pode ser substituído, sem perda de generalidade, pela descrição em termos de fugacidade.

### 3.1.2-Cálculo da Fugacidade

Considerando a equação a  $T=cte$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.1.2-1)$$

e

$$\mu_i = \int_0^P \left[ \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right] dP + RT \ln y_i P + H_i^0 - TS_i^0 \quad (3.1.2-2)$$

onde  $H_i^0$  é a entalpia molar de um componente puro  $i$  considerado como um gás ideal a temperatura  $T$  e  $S_i^0$  é a entropia molar de um componente puro  $i$  considerado como um gás ideal a temperatura  $T$  e a 1 bar de pressão.

Substituindo a equação (3.1.2-2) na equação (3.1.2-1), teremos

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \frac{f_i}{y_i P} = \int_0^P \left[ \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (3.1.2-3)$$

onde  $\bar{V}_i \equiv (\partial V / \partial n_i)_{T,P,n_j}$  é o volume parcial molar de  $i$  e  $\phi_i = f_i / y_i P$  é chamado de coeficiente de fugacidade. Para misturas de gases ideais  $\phi_i = 1$ . Para um componente puro,  $\bar{V}_i = \underline{V}_i$ , e a equação (3.1.2-3) pode ser simplificada para

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left[ \underline{V}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (3.1.2-4)$$

onde  $\underline{V}_i$  é o volume molar do componente puro  $i$ . A equação (3.1.2-4) é frequentemente expressa na forma equivalente

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad T = \text{cte} \quad (3.1.2-5)$$

onde Z, o fator de compressibilidade, é definido por

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} \quad (3.1.2-6)$$

O fator de compressibilidade, necessário para o cálculo da fugacidade pela equação (3.1.2-6), é comumente calculado por meio de diferentes tipos de equações de estado.

### **3.1.3-Equações de Estado**

Para a modelagem realizada neste trabalho, foi utilizada a equação de estado de PENG e ROBINSON (1976), que é expressa por

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (3.1.3-1)$$

onde  $P$  é a pressão,  $T$  é a temperatura,  $\underline{V}$  é o volume molar,  $R$  é a constante universal dos gases,  $b$  é o parâmetro de co-volume e  $a$  é o parâmetro de energia. Para componentes puros  $a$  e  $b$  são dados por

$$a(T, \omega) = a_c \alpha(T_r, \omega) \quad (3.1.3-2)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.1.3-3)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r}) \quad (3.1.3-4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.2699\omega^2 \quad (3.1.3-5)$$

$$b = b_c = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.1.3-6)$$

onde  $T_c$  e  $P_c$  são, respectivamente, a temperatura e a pressão críticas,  $T_r$  é a temperatura reduzida e  $\omega$  é o fator acêntrico.

Para misturas  $a$  e  $b$  são calculados de forma clássica pelas seguintes equações

$$a_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m z_i z_j a_{ij} \quad (3.1.3-7)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.1.3-8)$$

$$b_M = \sum_{i=1}^m z_i b_i \quad (3.1.3-9)$$

onde  $a_i$  e  $b_i$  são os parâmetros  $a$  e  $b$  para os componentes puros, e  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária.

Devido à complexidade do sistema estudado neste trabalho, causada pela presença da água, fez-se necessário a utilização de regras de mistura mais adequadas, como a regra de mistura de Wong-Sandler (WONG e SANDLER, 1992). Essa regra de mistura emprega modelos de coeficientes de atividade, os quais são empregados na predição da não idealidade de misturas líquidas de compostos condensáveis. Neste caso, entretanto, a regra de mistura será usada para o cálculo do equilíbrio de fases envolvendo uma fase vapor e um componente não condensável, o CO<sub>2</sub>. Contudo, essa foi a regra de mistura que melhor modelou o ELL entre a água e o hidrocarboneto e, por essa razão, foi usada para fazer uma aproximação no caso do ELV.

Na regra de mistura de Wong-Sandler (WONG e SANDLER, 1992), os parâmetros  $a$  e  $b$  de mistura são dados por

$$a_M = RT \frac{QD}{1-D} \quad (3.1.3-10)$$

$$b_M = \frac{Q}{1-D} \quad (3.1.3-11)$$

em que

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m z_i z_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right)}{2} + \frac{\left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} \times (1 - k_{ij}) \quad (3.1.3-12)$$

$$D = \frac{A^E}{CRT} \sum_{i=1}^m z_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.1.3-13)$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1) \quad (3.1.3-14)$$

onde  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária,  $A^E$  é a energia de Helmholtz de excesso que pode ser aproximada, a baixas pressões, pela energia de Gibbs de excesso. Neste trabalho foram empregados o modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e o modelo UNIQUAC (ABRAM e PRAUSNITZ, 1975) para o cálculo da energia livre de Gibbs de excesso.

### **3.1.4-Modelos de Coeficientes de Atividade**

A termodinâmica molecular desenvolve o comportamento de soluções líquidas com base no conceito de composição local. No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não-aleatórias que resultam de diferenças de tamanho, forma e forças intermoleculares. O conceito foi introduzido por G.M. Wilson em 1964, com a publicação de um modelo para o comportamento de soluções, desde então conhecido como equação de Wilson (WILSON, 1964). O sucesso desta equação na correlação de dados do ELV incentivou o desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, mais notadamente a equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (RENON e PRAUSNITZ, 1968) e o modelo UNIQUAC (ABRAM e PRAUSNITZ, 1975). Um

desenvolvimento posterior significativo, baseado na equação UNIQUAC, é o método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) (FREDENSLUND et al, 1975), no qual os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuições de vários grupos que formam as moléculas de uma solução.

Os modelos de composição local possuem flexibilidade limitada no ajuste aos dados, porém são adequados para a maioria dos objetivos da engenharia. Além disso, eles são implicitamente passíveis de generalização para sistemas multicomponentes sem a introdução de qualquer parâmetro além dos necessários para a descrição dos sistemas binários constituintes.

O modelo NRTL de energia de Gibbs de excesso é dado por

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \quad (3.1.4-1)$$

em que

$$\tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{T} \quad (3.1.4-2)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (3.1.4-3)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (3.1.4-4)$$

em termos de coeficiente de atividade tem-se

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (3.1.4-5)$$

Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  do modelo NRTL e o parâmetro  $k_{ij}$  foram obtidos pela regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases, através da otimização de funções objetivo.

O modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) é baseado na teoria da mecânica estatística e permite que composições locais sejam o resultado da diferença de tamanho e de energia entre as moléculas na mistura. O resultado disso é a expressão

$$\frac{\underline{G}^e}{RT} = \frac{\underline{G}^e(\text{combinatorial})}{RT} + \frac{\underline{G}^e(\text{residual})}{RT} \quad (3.1.4-6)$$

onde o primeiro termo mede as diferenças de tamanho e forma das moléculas, e o segundo termo mede, em grande parte, as diferenças entre as energias de interação. Para sistemas multicomponentes estes termos são dados por

$$\frac{\underline{G}^e(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (3.1.4-7)$$

$$\frac{\underline{G}^e(\text{residual})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (3.1.4-8)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.1.4-9)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.1.4-10)$$

$$\ln \tau_{ij} = \frac{(u_{ij} - u_{ji})}{RT} \quad (3.1.4-11)$$

A expressão para o coeficiente de atividade do UNIQUAC é

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (3.1.4-12)$$

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.1.4-13)$$

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (3.1.4-14)$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad (3.1.4-15)$$

O método UNIFAC para a predição de coeficientes de atividade depende do conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução das unidades estruturais a partir das quais as moléculas são formadas, e não de uma solução das próprias moléculas. Estas unidades estruturais são chamadas de subgrupos, e algumas delas estão tabeladas. Um número, definido como  $k$ , identifica cada subgrupo. O volume relativo  $R_k$  e a área superficial relativa  $Q_k$  são propriedades dos subgrupos, e os seus valores também estão tabulados. Uma das vantagens do método UNIFAC é que um número relativamente pequeno de subgrupos pode ser usado para formar um número muito grande de moléculas.

Os coeficientes de atividade não dependem somente das propriedades dos subgrupos  $R_k$  e  $Q_k$ , mas também da interação entre os subgrupos. Os subgrupos similares estão relacionados a um grupo principal. As identificações dos grupos principais, como CH<sub>2</sub> e ACH (grupo aromático com metila), são somente descritivas. Todos os subgrupos que pertencem ao mesmo grupo principal são considerados idênticos em relação às interações entre grupos. Conseqüentemente, os parâmetros que caracterizam as interações entre os grupos são identificados através de pares dos grupos principais. Os valores do parâmetro  $a_{mk}$  para alguns destes pares são fornecidos em tabelas.

O método UNIFAC está baseado na equação UNIQUAC, cujos coeficientes de atividade são expressos pelas equações

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.1.4-16)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (3.1.4-17)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.1.4-18)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.1.4-19)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (3.1.4-20)$$

Quando aplicadas a uma solução de grupos, a equação (3.1.4-20) é escrita na forma

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (3.1.4-21)$$

Onde

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (3.1.4-22)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (3.1.4-23)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (3.1.4-24)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (3.1.4-25)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.1.4-26)$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (3.1.4-27)$$

$$\tau_{mk} = \exp \left( \frac{-a_{mk}}{T} \right) \quad (3.1.4-28)$$

Os índices  $i$  e  $j$  identificam as espécies, e  $k$  e  $m$  os subgrupos. A grandeza  $v_k^{(i)}$  é o número de subgrupos tipo  $k$  em uma molécula da espécie  $i$ . Os valores dos parâmetros dos subgrupos  $R_k$  e  $Q_k$  e os parâmetros de interação entre grupos  $a_{mk}$  podem ser obtidos, por exemplo, de WEIDLICH e GMEHLING (1987).

Algumas vezes o modelo UNIFAC tradicional é incapaz de ajustar alguns parâmetros necessários para a predição de certos equilíbrios de fases. Neste caso se faz necessário a escolha de um outro modelo de atividade. Uma boa sugestão é método UNIFAC modificado (WEIDLICH e GMEHLING, 1987, e GMEHLING e SCHILLER, 1993), cujas equações que são diferenciadas do UNIFAC tradicional são apresentadas abaixo.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (3.1.4-29)$$

$$J_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (3.1.4-30)$$

$$\tau_{mk} = \exp \left( \frac{-(a_{mk} + b_{mk} T + c_{mk} T^2)}{T} \right) \quad (3.1.4-31)$$

### 3.1.5-Ajuste de Parâmetros

Tanto os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  do modelo NRTL, quanto os  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ , do UNIQUAC e o parâmetro  $k_{ij}$ , foram ajustados a partir da regressão dos dados experimentais através da minimização da função objetivo

$$F_{ELV} = \sum_{j=1}^{NP} \left[ \left( \frac{P_j - P_j^m}{\sigma_{P_j}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{m-1} \left( \frac{y_{ij} - y_{ij}^m}{\sigma_{y_{ij}}} \right)^2 \right] \quad (3.1.5-1)$$

para dados de ELV e

$$F_{ELL} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^{m-1} \left[ \left( \frac{x_{ij}^I - x_{ij}^{I,m}}{\sigma_{x_{ij}}^I} \right) + \left( \frac{x_{ij}^{II} - x_{ij}^{II,m}}{\sigma_{x_{ij}}^{II}} \right) \right]^2 \quad (3.1.5-2)$$

para dados de ELL. Foi usado o método de Nelder e Mead (1965) para minimizar as funções objetivo, onde  $\sigma$  é o desvio padrão observado nos dados medidos.

### **3.2- Teoria**

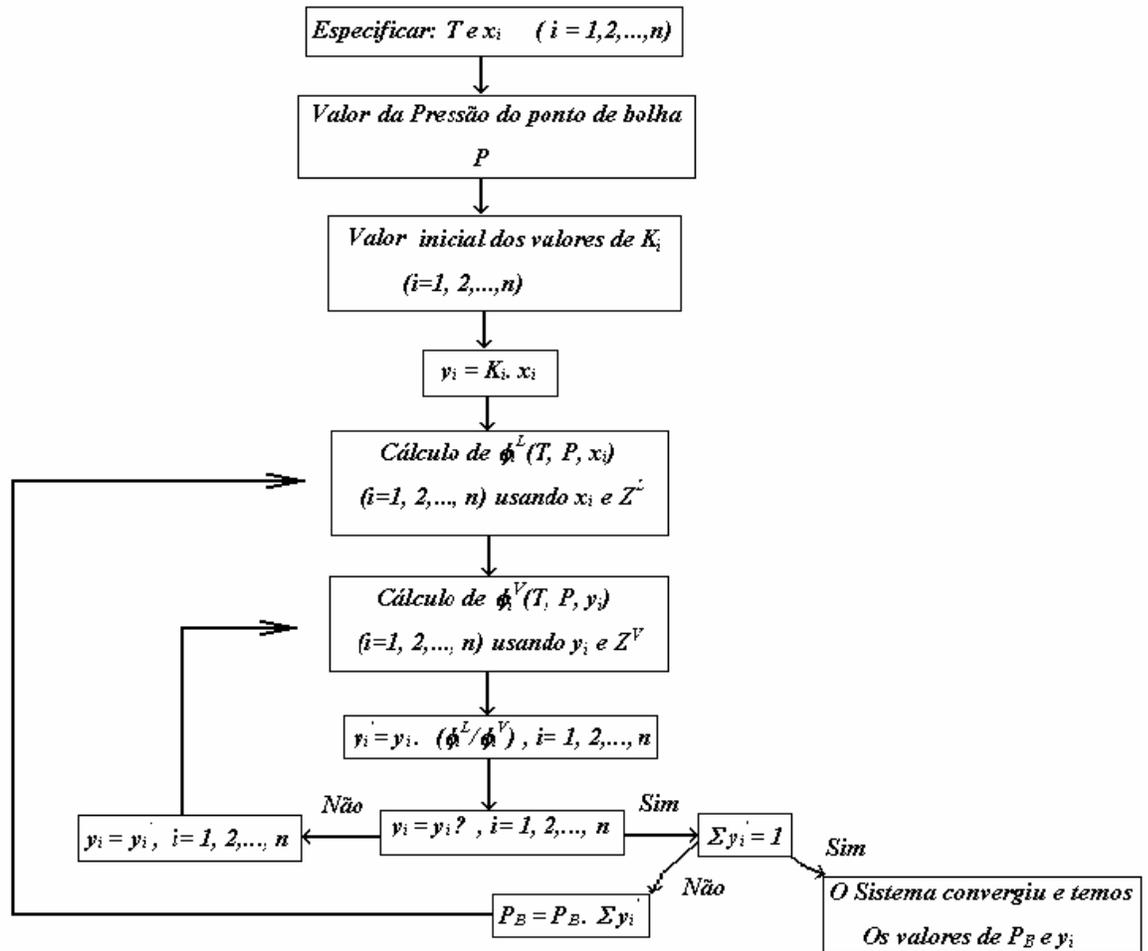
Conforme apresentado no tópico anterior, o cálculo do equilíbrio de fases tem por objetivo a determinação de temperatura, pressão e composições no equilíbrio. Devido ao grande volume de cálculos, estes são feitos computacionalmente.

Dentre os vários algoritmos utilizados para o cálculo do equilíbrio de fases, se encontram os algoritmos de ponto de bolha e de orvalho. Neste trabalho foi utilizado o algoritmo bolha P (SANDLER, 1999) para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor e o algoritmo *flash* para o cálculo das composições para o equilíbrio dos sistemas líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Os algoritmos foram implementados em linguagem Fortran por ser uma linguagem muito difundida no meio científico e por ter uma grande quantidade de sub-rotinas aplicadas à área de engenharia disponíveis em bibliotecas de domínio público.

O algoritmo de ponto de bolha consiste em especificar a temperatura e as composições da fase líquida, ou seja,  $T$  e  $x_i$ , e no cálculo da pressão de ponto de bolha ( $P$ ) e da composição da fase vapor ( $y_i$ ). Para se iniciar o programa é necessário um valor inicial para a pressão de bolha e para  $K_i$ , que é a razão entre a composição da fase vapor ( $y_i$ ) e a composição da fase líquida ( $x_i$ ). O primeiro laço do programa verifica se  $\sum y_i = 1$ , e então, a igualdade das fugacidades será satisfeita para cada espécie com a fugacidade calculada a partir de uma equação de estado. Se esta restrição não for satisfeita, os valores da pressão e de  $K_i$  deverão ser ajustados e o cálculo repetido. A figura 2 representa o diagrama do algoritmo para resolver o problema de um bolha P.

O valor inicial para a pressão de ponto de bolha e para valores de  $K_i$  para todas as espécies na mistura em geral não afeta a solução final para o problema, mas podem influenciar o número de iterações requeridas para obter a solução. Os valores iniciais para  $K_i$  foram calculados pela equação

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{3.2-1}$$



**Figura 2 – Algoritmo Bolha P para cálculo de equilíbrio de fases.**

em que os valores de  $x_i$  e os valores iniciais para  $y_i$  são retirados dos dados experimentais que são fixados no início do programa. O mesmo ocorre para o valor inicial para a pressão de ponto de bolha  $P_B$ , que também é retirada dos dados experimentais.

Embora o algoritmo de ponto de bolha seja específico para cálculos de pressão de ponto de bolha, uma ligeira mudança pode ser feita para que este seja usado em outros cálculos de equilíbrio de fases. Por exemplo, especificando  $P$  e substituindo  $P_B = P_B \Sigma y_i'$  na iteração subsequente por  $T_B = T_B / \Sigma y_i'$ , obteremos um algoritmo para o cálculo da temperatura do ponto de bolha, caso mantivermos fixas a pressão e a composições da fase líquida.

O cálculo do flash isotérmico consiste em especificar a temperatura, a pressão e as composições globais, e no cálculo das composições das fases, ou ambas líquidas, ou duas líquidas e uma vapor. É necessário para este algoritmo satisfazer a igualdade das relações de fugacidades das espécies químicas, como em outro cálculo de equilíbrio de fases, mas é também necessário fazer o balanço de massa do sistema,

$$x_i L + y_i V = z_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.2-2)$$

$$L + V = F \quad (3.2-3)$$

$$\Psi = \frac{V}{F} \quad (3.2-4)$$

e as condições de soma

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{e} \quad \sum_i y_i = 1 \quad (3.2-5)$$

Neste cálculo,  $T$  e  $P$  são conhecidos, mas as frações molares da fase líquida ( $x_i$ ), as frações molares da fase vapor ( $y_i$ ), e a razão líquido-vapor ( $L/V$ ) são desconhecidas. O algoritmo de resolução para um flash isotérmico é apresentado na figura 3. Neste algoritmo, os valores fixados de  $T$ ,  $P$  e os valores iniciais das composições das fases líquidas e os valores iniciais da fase vapor são retirados dos dados experimentais que são lidos no início do programa.

Inicialmente o programa verifica se a subtração dos somatórios das composições é nula. Em caso negativo ele calcula um novo valor para a razão líquido-vapor e em caso positivo, ele continua a executar o programa. Posterior a isso, ele verifica a igualdade das fugacidades num laço mais externo. Caso esta igualdade não seja verificada, ele calcula um novo valor para  $K_i$  e, caso contrário, significa que o sistema convergiu e teremos os valores calculados das composições das fases líquidas e vapor.

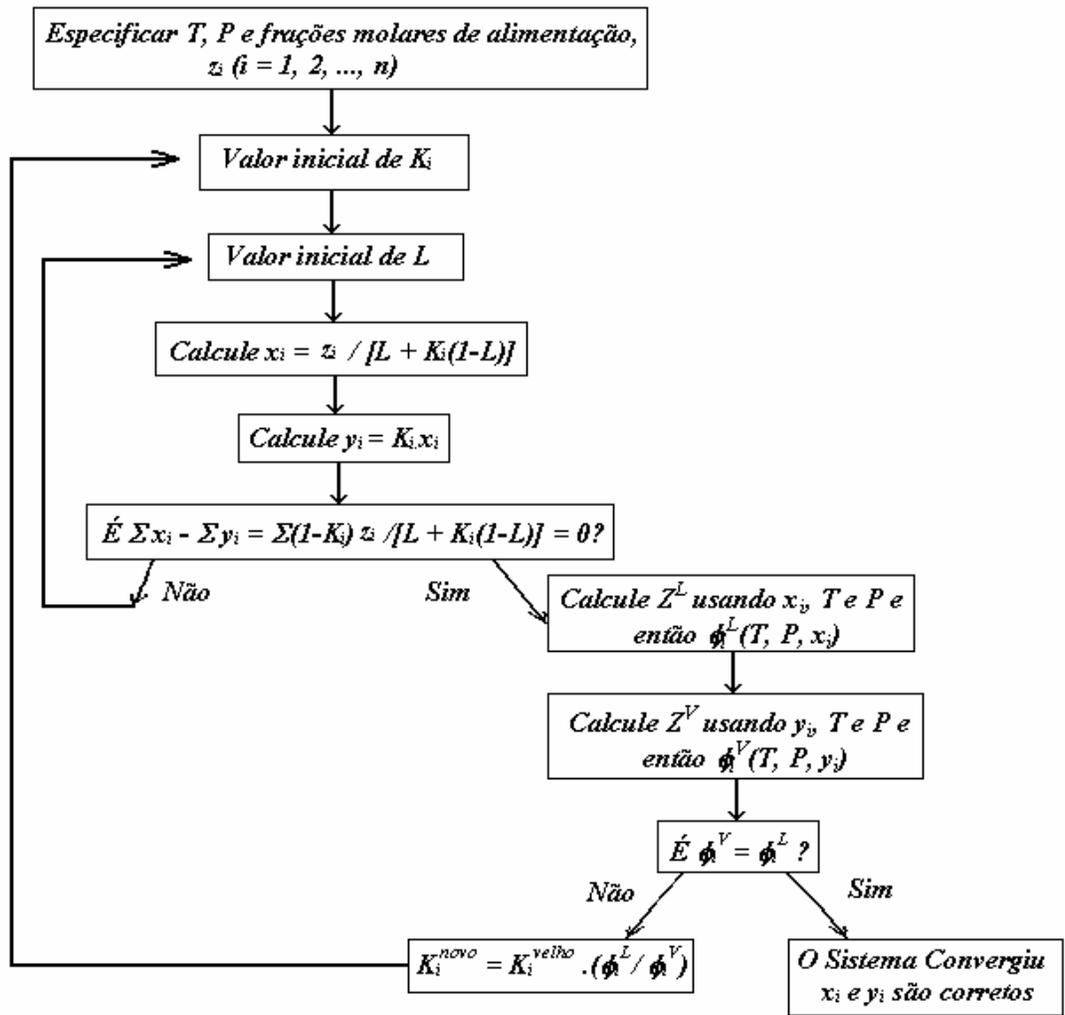


Figura 3- Algoritmo Flash para cálculo de equilíbrio de fases.

Neste algoritmo, os valores iniciais para as razões de equilíbrio  $K_i$  foram calculados como no algoritmo de bolha P, e para a fração de líquido  $L$  foi escolhido um valor entre 0 e 1, e usando as equações abaixo obtidas por simples rearranjo da equações (3.2-2) a (3.2-4)

$$x_i = \frac{z_i}{\Psi K_i + (1 - \Psi)} \quad (3.2-6)$$

e

$$y_i = K_i x_i \quad (3.2-7)$$

Além disso, das equações dos somatórios, temos

$$\sum_i^n x_i = \sum_i^n \frac{z_i}{\Psi K_i + (1 - \Psi)} = 1 \quad (3.2-8)$$

e

$$\sum_i^n y_i = \sum_i^n \frac{K_i z_i}{\Psi K_i + (1 - \Psi)} = 1 \quad (3.2-9)$$

ou equivalentemente,

$$\sum_i^n x_i - \sum_i^n y_i = \sum_i^n \frac{(1 - K_i) z_i}{\Psi K_i + (1 - \Psi)} = 0 \quad (3.2-10)$$

As equações (3.2-6) e (3.2-7) são usadas diretamente no algoritmo de flash.

O que diferencia um cálculo de equilíbrio de fases de outro é a forma como o coeficiente de fugacidade é calculado. Dependendo do modelo empregado, ou seja, da equação de estado, da regra de mistura e do modelo de coeficientes de atividade utilizados, tem-se distintos cálculos de equilíbrio de fases, embora utilizando o mesmo algoritmo.

O modelo utilizado neste trabalho emprega a equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), e a regra de mistura de Wong-Sandler (WONG e SANDLER, 1992). É possível encontrar na literatura outras regras de misturas como a LCVM (Linear Combination of the Vidal and Michelsen) (BOUKOUVALAS et al, 1994) e MHV2 (Modificada de Huron Vidal 2) (DAHL, S., et al, 1991), entre outras, e o modelo PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong), onde a equação de estado é a de Soave-Redlich-Kwong, MHV1 (Modificada de Huron Vidal 1) a regra de mistura e o modelo UNIFAC é usado para cálculo da atividade (HOLDERBAUM and GMEHLING, 1991). Estas regras de mistura e este modelo também são capazes de fazer uma boa predição do ELV, principalmente a LCVM, como pode ser visto nos trabalhos de VOUTSAS et al. (1996), BOUKOUVALAS et al. (1994). Contudo, não foram encontrados artigos que fizessem uso de tais modelos para a predição do ELL, que é um equilíbrio de difícil modelagem. Por esta razão a escolha da regra de mistura WS. Esta regra de mistura, descrita no item anterior, exige a utilização de um modelo

para o cálculo dos coeficientes de atividade. Dentre os vários modelos conhecidos para este cálculo, foram empregados o modelo UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), e o modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968).

O modelo final empregado para neste trabalho, após a inclusão da equação de estado e da regra de mistura, é expressa pela equação (3.2-11).

$$\ln \phi_i = \frac{(\partial Nb / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \times \left\{ \left[ \frac{1}{N} (\partial N^2 a / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}} \right] - \frac{(\partial Nb / \partial N_i)_{T, N_{j \neq i}}}{b} \right\} \times \ln \left[ \frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right] \quad (3.2-11)$$

onde

$$\left( \frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} = \frac{1}{1 - D} \left( \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} \right) - \frac{Q}{(1 - D)^2} \left( 1 - \frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) \quad (3.2-12)$$

$$\frac{1}{N} \left( \frac{\partial N^2 a}{\partial N_i} \right) = RTD \left( \frac{\partial Nb}{\partial N_i} \right) + RTb \left( \frac{\partial ND}{\partial N_i} \right) \quad (3.2-13)$$

$$Q = \sum_i \sum_j z_i z_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.2-14)$$

$$D = \frac{G^e(T, z_i)}{C^* RT} + \sum_i z_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.2-15)$$

$$\left( \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i} \right) = 2 \sum_j z_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.2-16)$$

$$\frac{\partial ND}{\partial N_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C^*} \quad (3.2-17)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial N \underline{G}^e(T, z_i)}{\partial N_i} \right]_{T, N_{j \neq i}} \quad (3.2-18)$$

$$C^* = \frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} \quad (3.2-19)$$

Os termos  $\ln \gamma_i$  e  $\underline{G}^e(T, z_i)$  são calculados pelos modelos de coeficientes de atividade, NRTL e UNIQUAC, descritos no item anterior.

# *Capítulo 4*

*Efeito do CO<sub>2</sub> na Viscosidade*

## ***4- Efeito do CO<sub>2</sub> na Viscosidade***

Como descrito no capítulo 2, a maior parte das técnicas de recuperação de petróleo visa a diminuição da viscosidade do mesmo, de modo a proporcionar um melhor escoamento deste no meio poroso em que se encontra. Com este objetivo, foi usado um modelo de viscosidade após a determinação das composições das fases em equilíbrio para calcular a viscosidade resultante da fase rica em hidrocarbonetos após a solubilização da quantidade de dióxido de carbono estimada pelos cálculos de equilíbrio de fases. Quer se mostrar que nas condições estimadas, a quantidade de dióxido de carbono que se solubiliza no hidrocarboneto causa uma redução da viscosidade que pode aumentar a recuperação do hidrocarboneto.

O modelo escolhido para o cálculo da viscosidade resultante da fase rica em hidrocarboneto foi o método de Teja e Rice (TEJA e RICE, 1981<sup>a,b</sup>). A escolha desse modelo foi feita considerando sua simplicidade, confiabilidade por ser essencialmente interpolativo, e também porque o objetivo era apenas compreender o efeito do CO<sub>2</sub> nas propriedades do sistema.

Para uma modelagem reológica mais prática para óleos, poderiam ser usados outros modelos mais sofisticados. Como exemplo, podemos citar o modelo da teoria da fricção (QUIÑONES-CISNEROS et al, 2001) que apresenta uma boa representatividade dos dados experimentais numa larga faixa de hidrocarbonetos que vai do metano ao *n*-octadecano e para várias misturas de *n*-alcanos. O modelo modificado de Pedersen (DEXHEIMER et al., 2001), por ser um modelo que possibilita a predição da viscosidade de óleos quando não existem dados de composição e por ele ser facilmente implementado em alguns softwares de simulação de reservatórios. E os próprios modelos da Pedersen (PEDERSEN et al., 1984; PEDERSEN e FREDENSLUND, 1986), que são usados para simulação em reservatórios de petróleo e no projeto de equipamentos para petroquímicas.

Baseado em um tratamento de estados correspondente para o fator de compressibilidade de misturas, os autores deste modelo propuseram uma forma análoga para a viscosidade de misturas líquidas,

$$\ln(\eta_M \varepsilon_M) = \ln(\eta \varepsilon)^{(r_1)} + \left[ \ln(\eta \varepsilon)^{(r_2)} - \ln(\eta \varepsilon)^{(r_1)} \right] \frac{\omega_M - \omega^{(r_1)}}{\omega^{(r_2)} - \omega^{(r_1)}} \quad (4-1)$$

onde os sobrescritos  $(r_1)$  e  $(r_2)$  referem-se a dois fluidos de referência,  $\eta$  é a viscosidade,  $\omega$  o fator acêntrico e  $\varepsilon$  é um parâmetro de energia potencial similar a viscosidade inversa reduzida, mas que é definida como

$$\varepsilon = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}} \quad (4-2)$$

A variação de composição é introduzida em nas definições de  $\omega_M$ ,  $V_{cM}$ ,  $T_{cM}$  e  $M_M$ . As regras de misturas usadas para estes cálculos foram:

$$V_{cM} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (4-3)$$

$$T_{cM} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cM}} \quad (4-4)$$

$$M_M = \sum_i x_i M_i \quad (4-5)$$

$$\omega_M = \sum_i x_i \omega_i \quad (4-6)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (4-7)$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2} \quad (4-8)$$

em que  $\psi_{ij}$  é um parâmetro de interação que deve ser encontrado a partir de dados experimentais. Este parâmetro independe da temperatura ou da composição.

É importante notar que, no uso da equação (4-1) para uma dada mistura em uma temperatura específica, os valores da viscosidade para os dois fluidos de referência  $\eta^{(r_1)}$  e  $\eta^{(r_2)}$  devem ser obtidos não na temperatura  $T$ , mas a uma temperatura igual a  $T[(T_c)^{(r_1)}/T_{cM}]$  para  $(r_1)$  e  $T[(T_c)^{(r_2)}/T_{cM}]$  para  $(r_2)$ , onde  $T_{cM}$  é dado pela equação (4-4).

Apesar de ser um modelo simples, ele dá bons resultados para misturas, especialmente as binárias. Foram observados resultados bons para muitas misturas numa faixa de sistemas não polares até sistemas altamente polares como os organo-aquosos. Para misturas não polares, o erro médio calculado foi em torno de 1%. Para misturas não polar-polar e polar-polar, este erro ficou próximo de 2,5%. Entretanto, misturas contendo água apresentaram erros de até 9%.

# *Capítulo 5*

*Resultados e Discussões*

## ***5-Resultados e Discussões***

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o cálculo do equilíbrio de fases em sistemas representativos do tipo água/hidrocarboneto/CO<sub>2</sub> a altas pressões. Também são analisados os efeitos do CO<sub>2</sub> sobre propriedades importantes do sistema, tais como, a solubilidade, a viscosidade e a densidade.

Foram escolhidos dois hidrocarbonetos representativos para os sistemas água/hidrocarboneto/CO<sub>2</sub>: tolueno e *n*-hexadecano. A opção pelos sistemas representativos foi feita considerando que o objetivo do trabalho é uma avaliação do equilíbrio de fases desse tipo de sistema, bem como compreender os efeitos do CO<sub>2</sub>. Um sistema representativo permite simplificar a abordagem, bem como permite a validação dos resultados pela disponibilidade de dados experimentais. A abordagem do problema real seria substancialmente diferente, pois, o petróleo é mistura complexa de hidrocarbonetos.

### ***5.1- Equilíbrio de Fases.***

A obtenção dos parâmetros  $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  e  $k_{ij}$  dos modelos foi feita através do ajuste de dados experimentais. Os três primeiros parâmetros fazem parte do modelo NRTL.  $A_{ij}$  e  $A_{ji}$  também fazem parte do modelo UNIQUAC e  $k_{ij}$  é o parâmetro de interação binária existente na regra de mistura. Estes parâmetros foram correlacionados pela minimização das funções objetivo descritas no capítulo 3, em que foi empregado o método de Nelder e Mead (1965).

### **5.1.1-Sistema Água/CO<sub>2</sub>/Tolueno**

Os parâmetros binários ( $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  e  $k_{ij}$ ) foram ajustados a partir de dados de ELV e ELL para sistemas binários. Foram considerados os dados experimentais de ELV para os sistemas CO<sub>2</sub>/tolueno (MUHLBAUER e RAAL, 1991) e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (MAURER et al., 2000), e de ELL para o sistema tolueno/H<sub>2</sub>O (ANDERSON e PRAUSNITZ, 1986).

O resumo dos resultados da correlação de parâmetros é apresentado nas Tabelas 1 e 2.

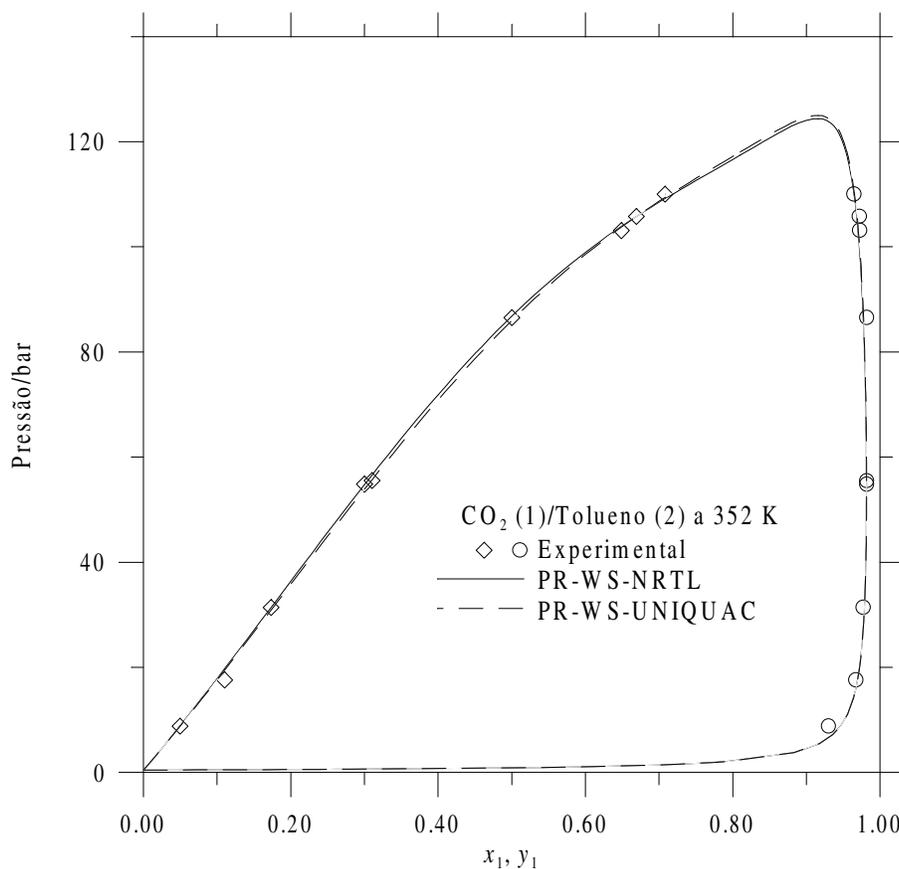
Tabela 1 – Resultados da correlação de dados de ELV e ELL binários pelo modelo PR-WS-NRTL.

Sistema	Faixa de T(K)	Faixa de P(BAR)	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	α <sub>12</sub>	k <sub>12</sub>	ΔP/P (%)	Δx <sub>1</sub> (mol%)
CO <sub>2</sub> (1)/Tolueno (2)	352	8 – 110	619,58*	-214,93*	0,2*	-0.7033	1,73	–
CO <sub>2</sub> (1)/H <sub>2</sub> O (2)	353	40 – 130	1346,4	471,46	0,2*	0,3195	1,95	–
Tolueno(1) /H <sub>2</sub> O (2)	373 – 473	1 – 24	1714,1 0,1143T	– 2240,7 0.0543T	+ 0.28859	0,81274	–	0,099

\* Parâmetro mantido fixo.

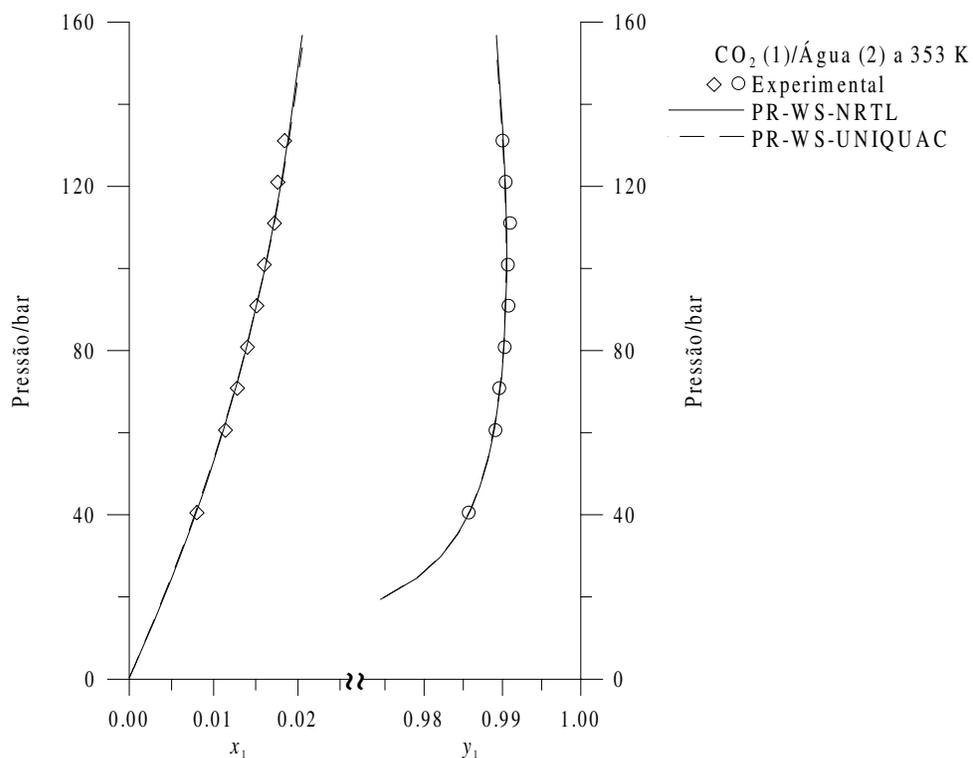
Tabela 2 – Resultados da correlação de dados de ELV e ELL binários pelo modelo PR-WS-UNIQUAC.

Sistema	Faixa de T(K)	Faixa de P(bar)	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	k <sub>12</sub>	ΔP/P (%)	Δx <sub>1</sub> (mol%)
CO <sub>2</sub> (1) Tolueno (2)	352	8 – 110	50,253	72,311	-0,6998	1,66	–
CO <sub>2</sub> (1) H <sub>2</sub> O (2)	353	40 – 130	1048,2	116,02	0,3157	2,43	–
Tolueno(1) H <sub>2</sub> O (2)	373 – 473	1 – 24	2064,8	561,77	0,7461	–	0,194



**Figura 4 – Diagrama de fases para o sistema  $\text{CO}_2$ /tolueno a 352 K. (Dados experimentais de MUHLBAUER e RAAL, 1991).**

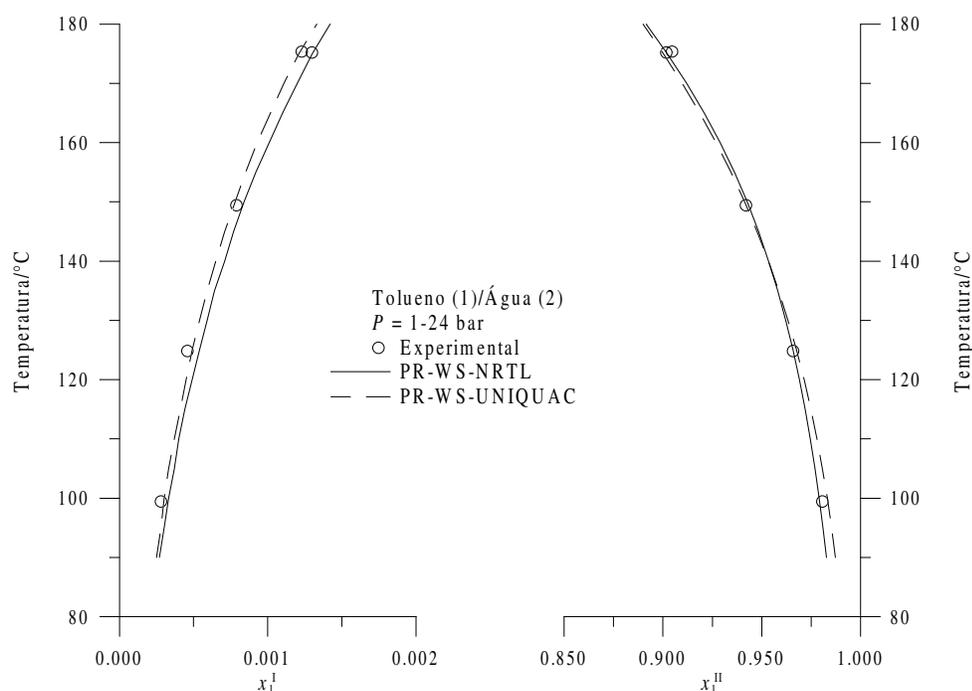
Na Figura 4 é apresentado o diagrama de fases de ELV medido e calculado para o sistema  $\text{CO}_2$ /tolueno usando os modelos de coeficientes de atividade NRTL e UNIQUAC. Para ambos os casos o modelo para o cálculo do equilíbrio de fases mostrou-se ser bastante representativo. Pode ser observada a boa concordância entre os dados experimentais e os valores calculados. Os desvios médios na pressão para este sistema foram de 1,73% para o NRTL e 1,66% para o UNIQUAC, conforme apresentados nas tabelas 1 e 2.



**Figura 5 – Diagrama de fases para o sistema CO<sub>2</sub>/água a 353 K. (Dados experimentais de MAURER et al., 2000).**

O diagrama de fases do sistema binário CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O é apresentado na Figura 5. Nele também pode ser observado o bom desempenho do modelo. Este sistema apresentou desvios médios na pressão de 1,95% para o NRTL e 2,43% para o UNIQUAC.

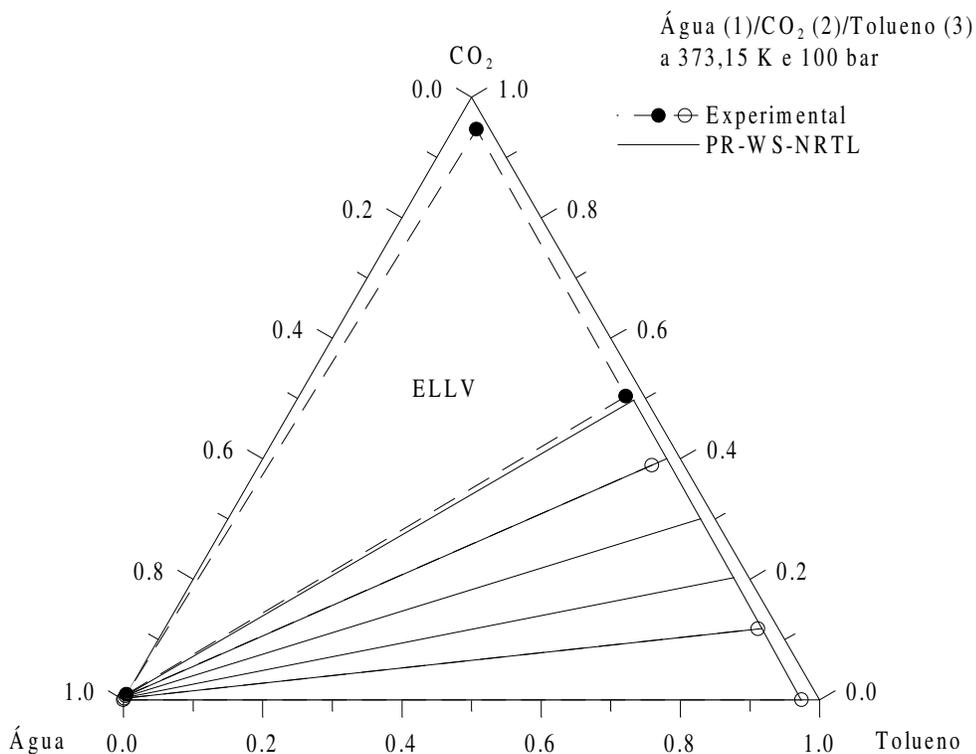
As temperaturas dos dois sistemas das Figuras 4 e 5 foram escolhidas como sendo as mais próximas da temperatura em que foram medidos os dados do sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/tolueno, a 373 K (PFOHL et al., 1997).



**Figura 6 – Diagrama de fases de ELL para o sistema tolueno/água. A pressão varia entre 1 e 24 bar. (Dados experimentais de ANDERSON e PRAUSNITZ, 1986).**

A Figura 6 apresenta o diagrama de fases de ELL para o sistema binário tolueno/água. Este sistema é difícil de ser correlacionado, tendo sido necessário um número maior de parâmetros. Neste caso os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$  foram considerados dependentes da temperatura, conforme apresentado nas Tabelas 1 e 2. Os desvios médios para este sistema para as composições foram de 0,099 mol% para o NRTL e de 0,194 mol% para UNIQUAC.

Os resultados da Figura 6 representam um resultado importante do ponto de vista do equilíbrio de fases. Tentativas de se representar quantitativamente dados de ELL por meio de equações de estado têm apresentado resultados apenas qualitativos, conforme exhaustivamente discutido na literatura. A representação obtida aqui não somente foi quantitativa como também foi conseguida em um sistema de grande assimetria. Além disso, entre os sistemas de ELL, este é um dos mais complicados por ser do tipo água/hidrocarboneto.

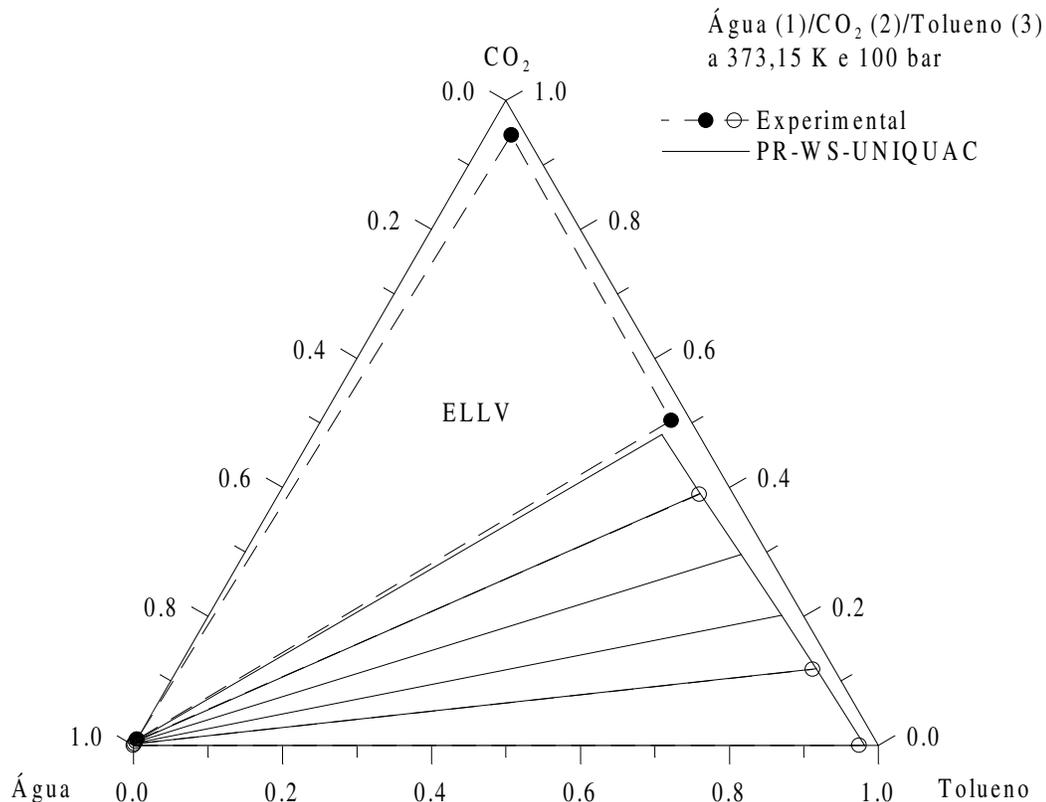


**Figura 7 – Diagrama de Fases para o sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/tolueno a 373,15 K e 100 bar para NRTL. (Dados experimentais de PFOHL et al., 1997).**

Na Figura 7 é apresentado o diagrama de fases medido e calculado por NRTL do sistema ternário H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-tolueno a 373 K e 100 bar. Ao contrário dos sistemas binários que tiveram seus parâmetros ajustados a partir de dados experimentais, o diagrama de fases deste sistema foi predito através dos parâmetros dos binários anteriormente calculados. Mesmo assim, o sistema ternário pôde ser descrito quantitativamente na região de ELL, apresentando um desvio médio de 1,8 mol%. Este desvio médio ainda inclui outros dois conjuntos de dados a 200 e 300 bar. Pode ainda ser observado na Figura 7 que a inclinação das linhas de amarração foi corretamente predita. Finalmente, deve ser considerado que os parâmetros dos binários CO<sub>2</sub>/tolueno e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O foram ajustados a 353 K, enquanto que a predição no sistema ternário foi a 373 K.

Este é outro resultado de grande importância. Na prática industrial, dados de ELL calculados por modelos de coeficientes de atividade nunca são baseados em misturas binárias, pois, é sabido fornecerem previsões incorretas dos ternários. Neste caso, entretanto, mesmo para um sistema contendo água e hidrocarboneto, onde esse problema é mais pronunciado, a predição foi satisfatória. Esse resultado tem uma

implicação importante no esforço necessário para medir dados de equilíbrio de fases, pois, ao não ser necessário medir o ternário, ganha-se em tempo e custos.



**Figura 8 – Diagrama de Fases para o sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/tolueno a 373,15 K e 100 bar para UNIQUAC. (Dados experimentais de PFOHL et al., 1997).**

A mesma análise feita com o modelo NRTL para o sistema ternário foi feita com o modelo UNIQUAC, conforme apresentado na figura 8. Os resultados obtidos com os dois modelos foram equivalentes e não foram apresentados na mesma figura para fins de clareza.

### **5.1.2- Sistema Água/CO<sub>2</sub>/Hexadecano.**

Os parâmetros binários ( $A_{ij}$ ,  $A_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  e  $k_{ij}$ ) também foram ajustados a partir de dados de ELV e ELL para sistemas binários. Foram considerados os dados experimentais de ELV para os sistemas CO<sub>2</sub>/hexadecano (BRUNNER et al., 1994) e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (MAURER et al., 2000), e de ELL para o sistema hexadecano/H<sub>2</sub>O (BRUNNER et al., 1994).

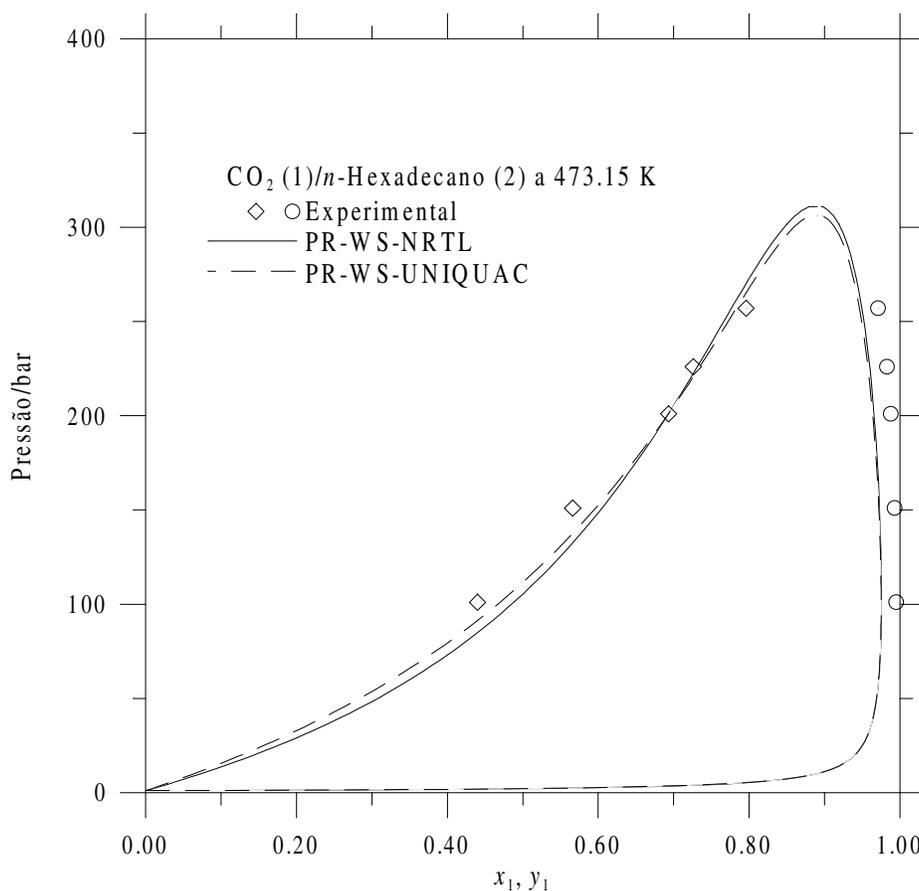
Tabela 3 – Resultados da correlação de dados de ELV e ELL binários pelo modelo PR-WS-NRTL.

Sistema	Faixa de T(K)	Faixa de P(bar)	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	$\alpha_{12}$	k <sub>12</sub>	$\Delta P/P$ (%)	$\Delta x_1$ (mol %)
CO <sub>2</sub> (1) Hexa decano (2)	473,15	101-257	826,59	-1138,00	0,47*	-0,3511	7,9	–
CO <sub>2</sub> (1) H <sub>2</sub> O (2)	353	40 – 130	1346,4	471,46	0,2*	0,3195	1,947	–
Hexa decano (1) H <sub>2</sub> O (2)	25-200	1-201	4372,6 -6,9687T	5291,4 -2,4582T	0,2*	–	–	0,001

\* Parâmetro mantido fixo.

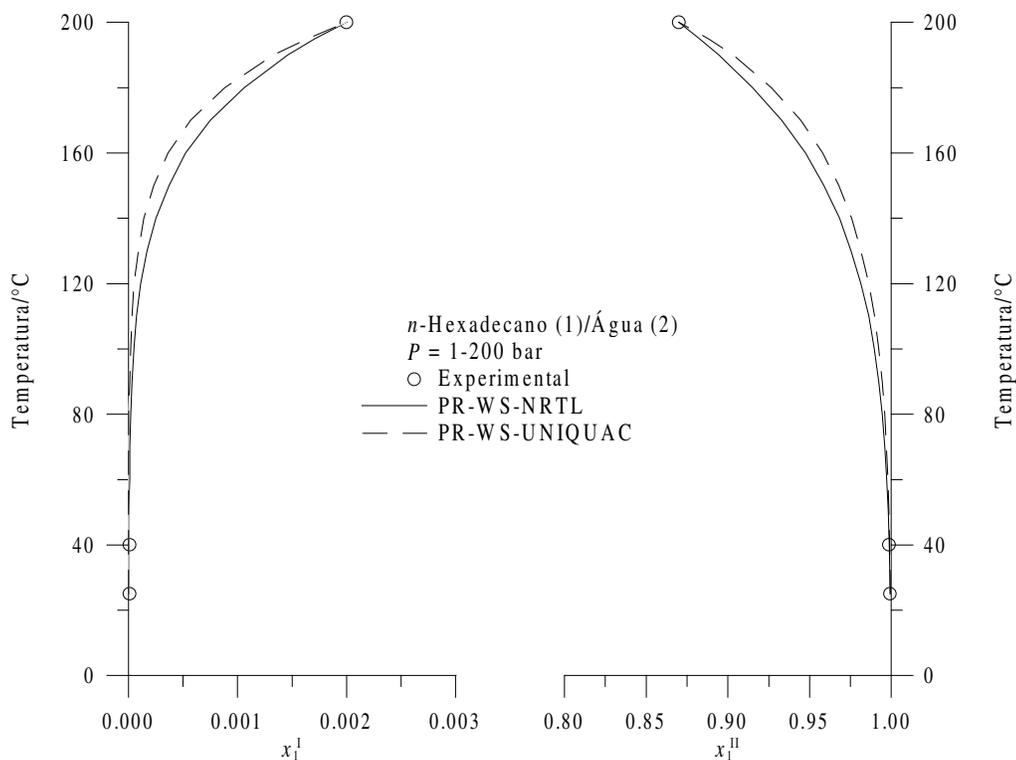
Tabela 4 – Resultados da correlação de dados de ELV e ELL binários pelo modelo PR-WS-UNIQUAC.

Sistema	Faixa de T(K)	Faixa de P(bar)	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	k <sub>12</sub>	$\Delta P/P$ (%)	$\Delta x_1$ (mol %)
CO <sub>2</sub> (1) Hexa Decano (2)	473,15	101-257	2293,0	-657,45	-0,251	5,18	–
CO <sub>2</sub> (1) H <sub>2</sub> O (2)	353	40 – 130	1048,2	116,02	0,3157	2,43	–
Hexa decano (1) H <sub>2</sub> O (2)	25-200	1-201	2130,1 -1,229T	868,70 -1,918T	–	–	0,194



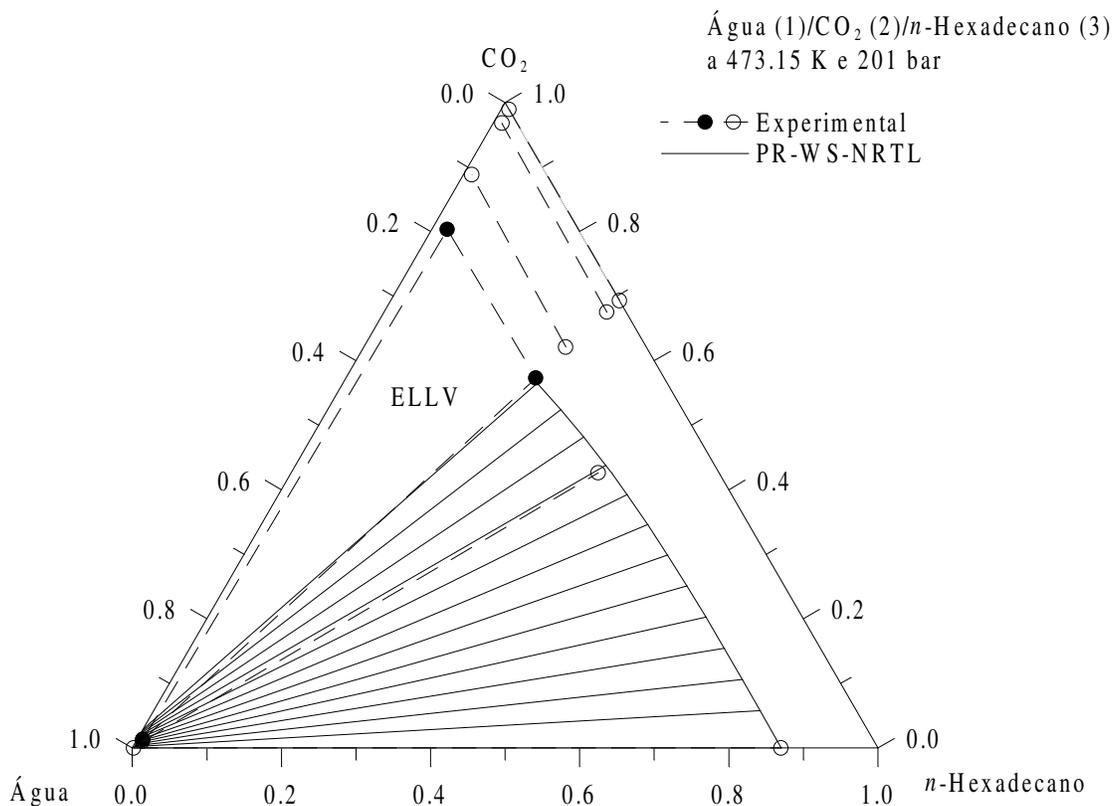
**Figura 9 – Diagrama de fases para o sistema CO<sub>2</sub>/hexadecano a 473,15 K. (Dados experimentais de BRUNNER et al., 1994).**

Na Figura 9 é apresentado o diagrama de fases de ELV medido e calculado para o sistema CO<sub>2</sub>/hexadecano usando como modelos de atividade o NRTL e o UNIQUAC. O modelo não representou tão bem este sistema como o CO<sub>2</sub>/tolueno. Pode-se notar um desvio moderado entre os dados experimentais e os valores simulados, principalmente na região vapor. Os desvios médios na pressão para este sistema foram de 7,9% para o NRTL e 5,18% para o UNIQUAC, como demonstrados nas tabelas 1 e 2.



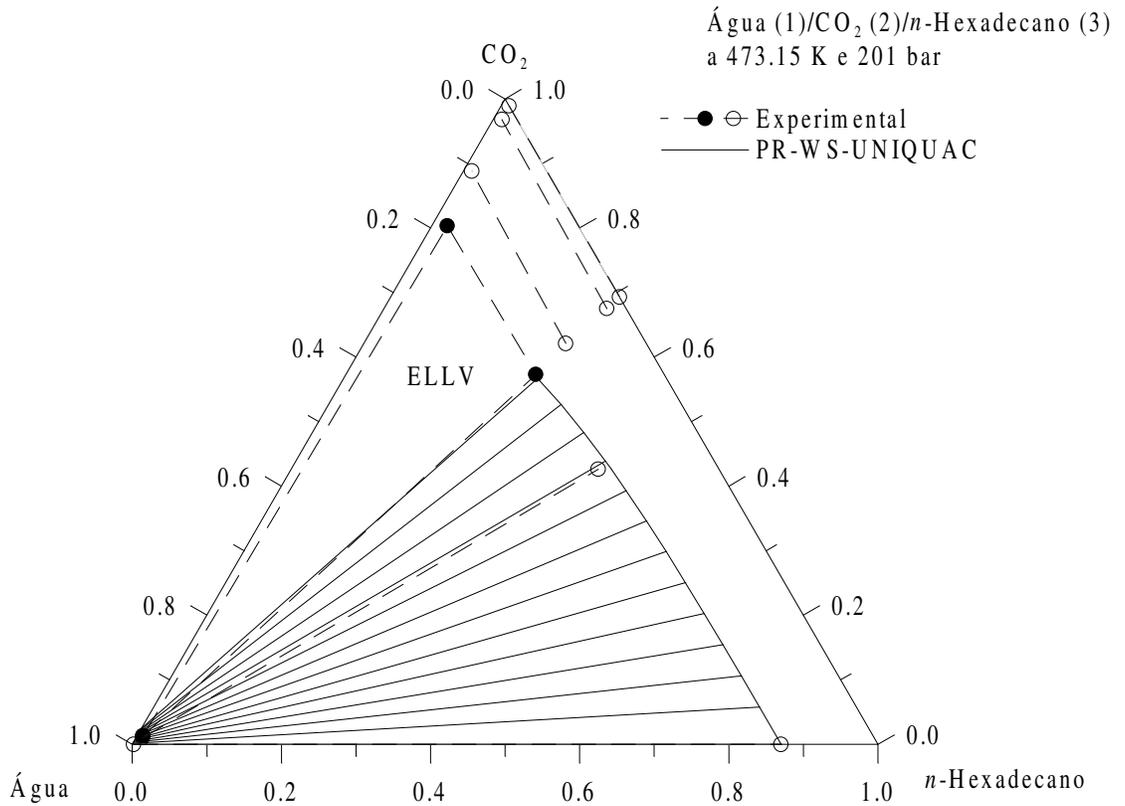
**Figura 10 – Diagrama de fases de ELL para o sistema hexadecano/água. A pressão varia entre 1 e 200 bar. (Dados experimentais de BRUNNER et al., 1994).**

A Figura 10 apresenta o diagrama de fases de ELL para o sistema binário hexadecano/água. Este sistema foi difícil de ser correlacionado, devido ao pequeno número de dados experimentais. Neste caso os parâmetros  $A_{12}$  e  $A_{21}$  também foram considerados dependentes da temperatura, conforme apresentado nas Tabelas 3 e 4. Os desvios médios para este sistema para as composições foram de 0,001 mol% para o NRTL e de 0,194 mol% para UNIQUAC.



**Figura 11 – Diagrama de Fases para o sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/hexadecano a 473,15 K e 201 bar para NRTL. (Dados experimentais de BRUNNER et al., 1994).**

Na Figura 11 é apresentado o diagrama de fases medido e calculado do sistema ternário H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-hexadecano a 473,15 K e 201 bar para o NRTL. Este diagrama de fases deste sistema também teve seus parâmetros preditos através dos binários anteriormente calculados. Mesmo com o ajuste não muito bom apresentado pelo sistema CO<sub>2</sub>/hexadecano, o sistema ternário pôde ser descrito quantitativamente na região de ELL. Mas uma vez pode ser observado que a inclinação das linhas de amarração foi corretamente predita. Deve ser considerado ainda que os parâmetros do binário CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O foram ajustados a 353 K, enquanto que a predição no sistema ternário foi a 473,15 K.



**Figura 12 – Diagrama de Fases para o sistema ternário água/CO<sub>2</sub>/hexadecano a 473,15 K e 201 bar para UNIQUAC. (Dados experimentais de BRUNNER et al., 1994).**

As mesmas observações feitas para o ternário com o NRTL podem ser trazidas para este ternário, devido a grande semelhança entre eles.

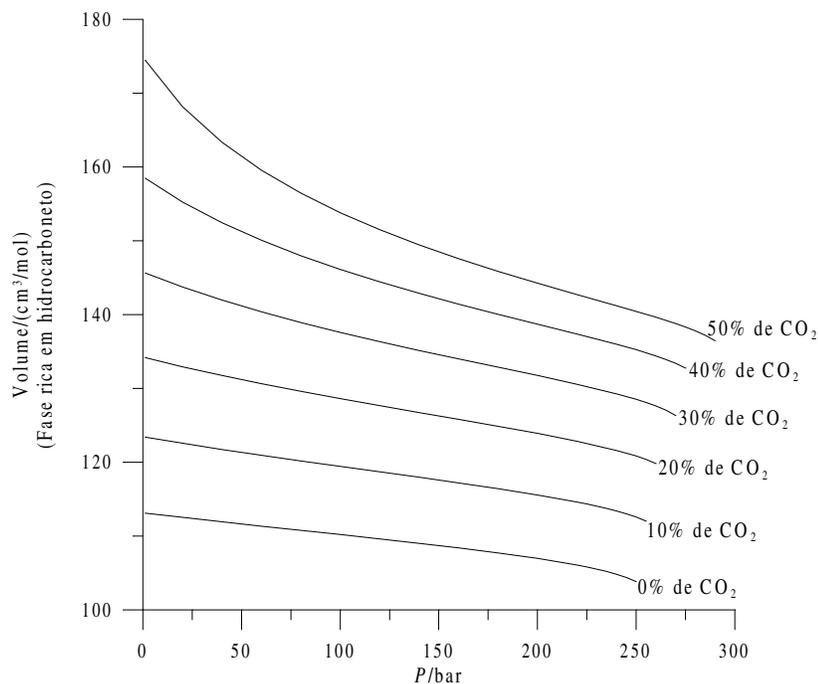
O modelo representou bem o sistema mesmo com todos os problemas apresentados anteriormente.

## **5.2- Viscosidade**

Os dados de temperatura, pressão e composições, preditas para o sistema ternário, foram empregados para avaliar o efeito da adição do CO<sub>2</sub> em outras propriedades importantes para a extração de hidrocarbonetos de um reservatório. Entre essas propriedades tem-se a densidade, ou o volume, e a viscosidade. A viscosidade é uma importante propriedade considerando-se o escoamento do óleo no meio poroso do reservatório, no poço, e em seu transporte para o processamento.

O volume das fases em equilíbrio é automaticamente calculado com o uso do modelo baseado na equação de estado e as viscosidades das fases em equilíbrio foram estimadas pelo método de Teja e Rice (TEJA e RICE, 1981) com a correção do efeito da pressão pelo método de Lucas (Reid et al., 1988). As viscosidades e pressões de vapor de líquido puro saturado, requeridas pelo método Teja-Rice-Lucas, foram calculadas através das correlações DIPPR (Daubert e Danner, 1985).

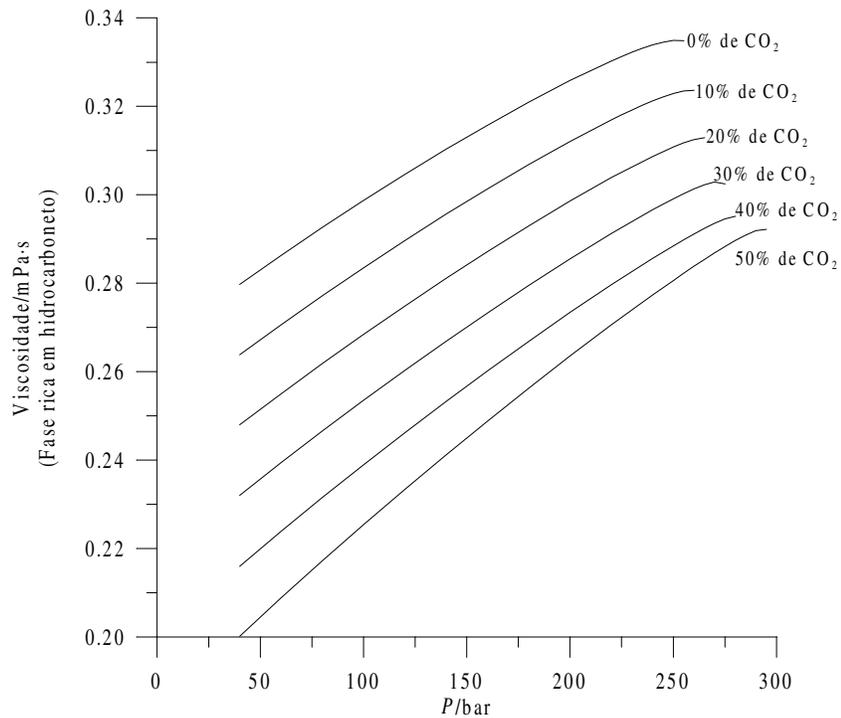
### 5.2.1- Sistema Água/ $\text{CO}_2$ /Tolueno.



**Figura 13 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre o volume da fase rica em hidrocarboneto no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /tolueno a 373,15 K.**

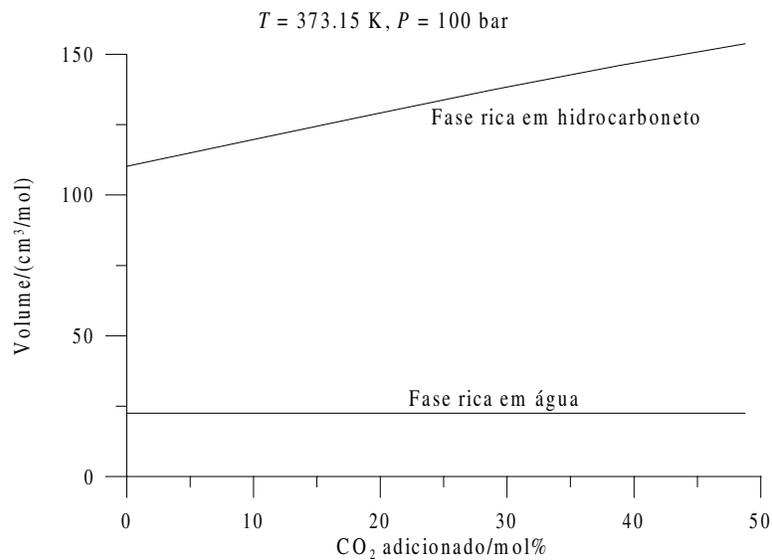
Na Figura 13 pode ser bem visualizado o aumento do volume da fase rica em hidrocarboneto com o aumento da porcentagem dissolvida de  $\text{CO}_2$ .

A menores pressões tem-se uma maior expansão da fase rica em hidrocarboneto. Com o aumento da pressão se tem um pouco de compressão, isto explica por próximo a pressão 0 o volume é maior que a 100 bar, onde teoricamente teria-se um volume maior devido a um aumento da solubilidade do  $\text{CO}_2$ .



**Figura 14 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /tolueno a 373,15 K.**

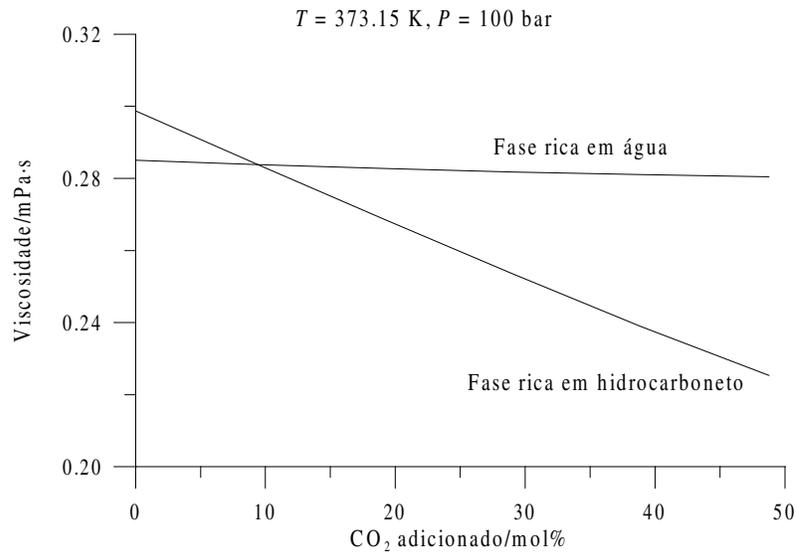
O resultado do efeito da adição do  $\text{CO}_2$  sobre a viscosidade é apresentado na Figura 16. Conforme a figura, pode ser observada uma redução expressiva da viscosidade do tolueno, com a adição do  $\text{CO}_2$ .



**Figura 15 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre o volume das fases, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /tolueno a  $373,15 \text{ K}$  e  $100 \text{ bar}$ .**

Observando a Figura 15 vemos uma expansão do volume da fase rica em hidrocarboneto causando um aumento significativo do mesmo à medida que aumenta a quantidade solubilizada de  $\text{CO}_2$ .

O mesmo não ocorre com a fase rica em água. O seu volume permanece praticamente inalterado graças a pouca solubilidade de dióxido de carbono na mesma. Como exemplo, considerando a pressão de  $100 \text{ bar}$ , o volume da fase rica em tolueno livre de  $\text{CO}_2$  aumenta em  $36\%$  com a adição de  $40 \text{ mol}\%$  de  $\text{CO}_2$  ao sistema. Já na fase rica em água esse aumento foi de apenas  $0,2\%$ .



**Figura 16 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre a viscosidade das fases, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /tolueno a 373,15 K e 100 bar.**

No gráfico 16 pode ser observado um decréscimo da viscosidade da fase rica em hidrocarboneto com o aumento do  $\text{CO}_2$  adicionado, enquanto que a fase aquosa tem a sua viscosidade praticamente inalterada.

Assim como observado para o volume, pelo fato do  $\text{CO}_2$  dissolver-se na fase aquosa em uma proporção significativamente menor do que na fase rica em hidrocarboneto, a viscosidade da fase aquosa também é pouco afetada, como mostra a Figura 16. Como exemplo, considerando a pressão de 100 bar, a viscosidade da fase rica em tolueno diminui em 25% com a adição de 50 mol% de  $\text{CO}_2$  ao sistema. Já na fase rica em água a redução é de apenas 2%.

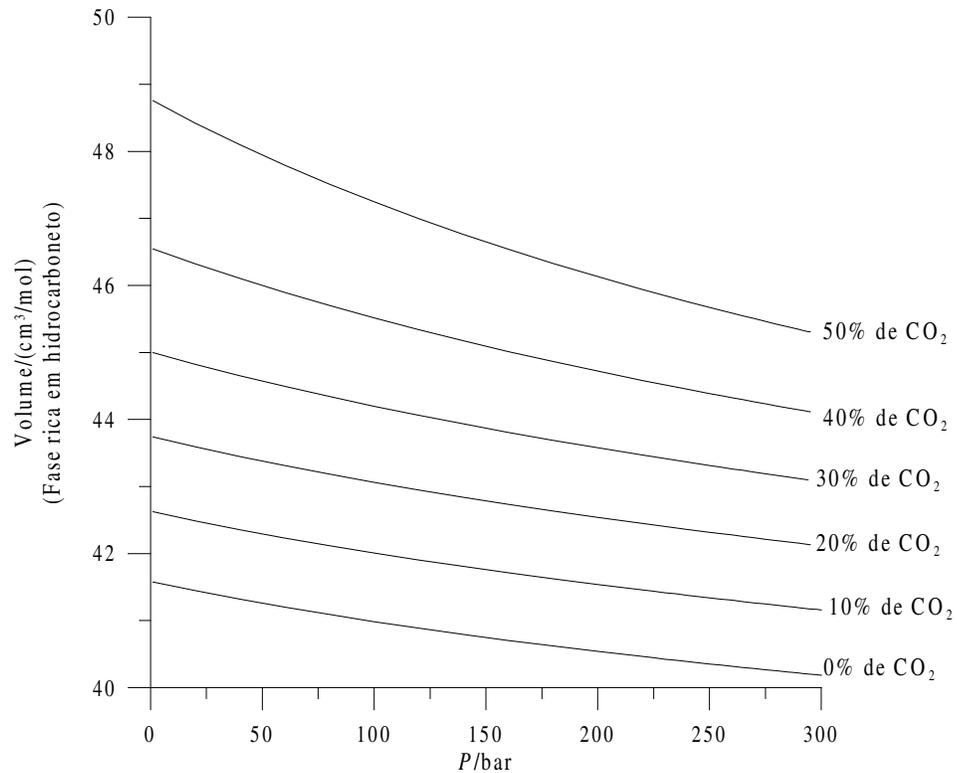
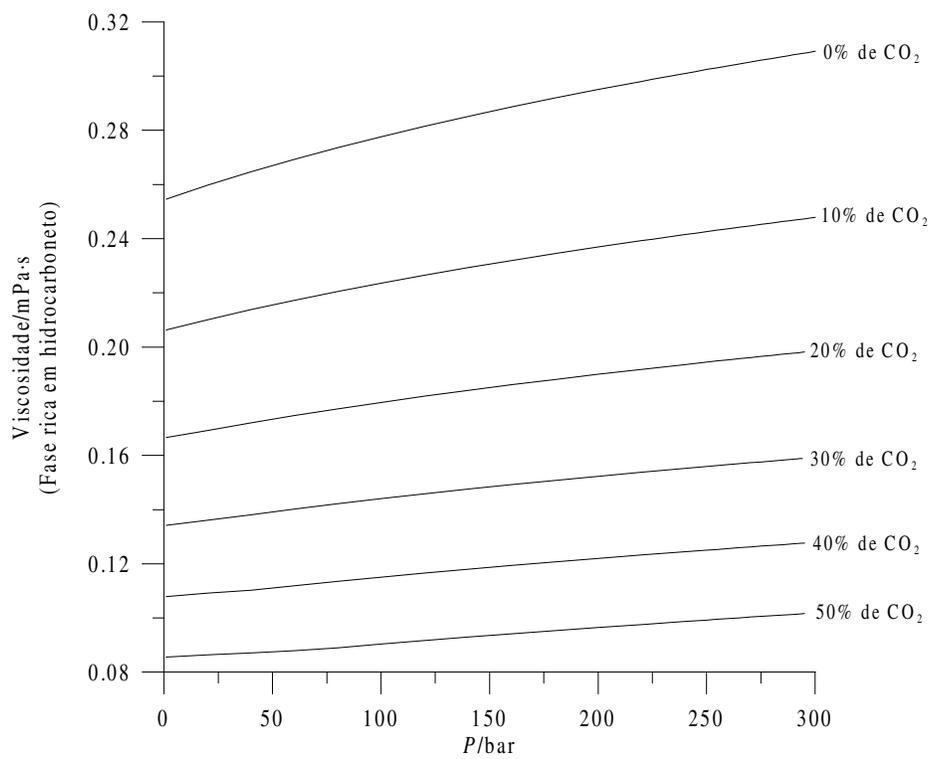
5.2.2- Sistema Água/ $\text{CO}_2$ /Hexadecano.

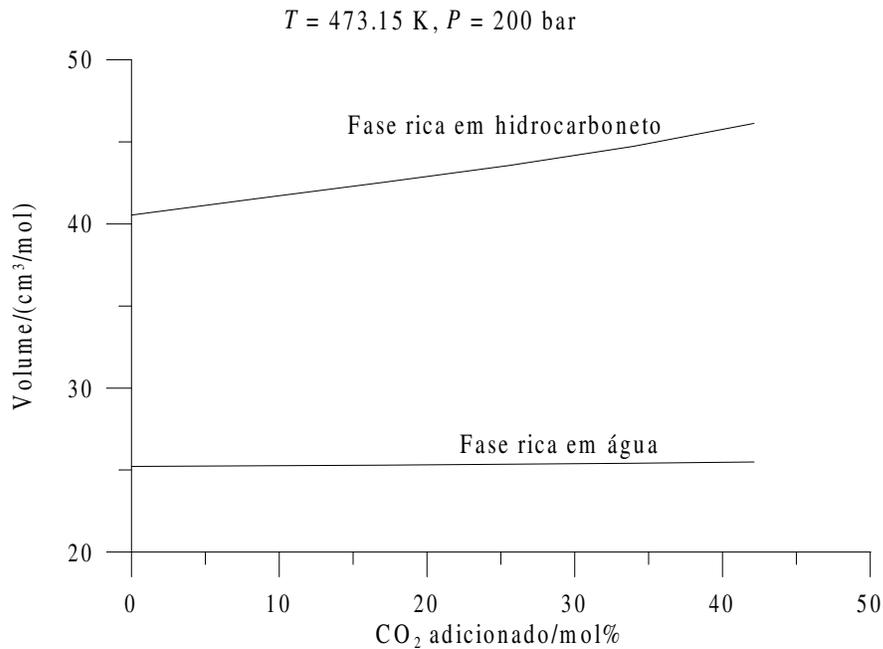
Figura 17– Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre o volume da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /hexadecano a 473,15 K.

Como observado para o tolueno, a fase rica em hexadecano também sofreu uma expansão do seu volume com a adição de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 18 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /hexadecano a 473,15 K.**

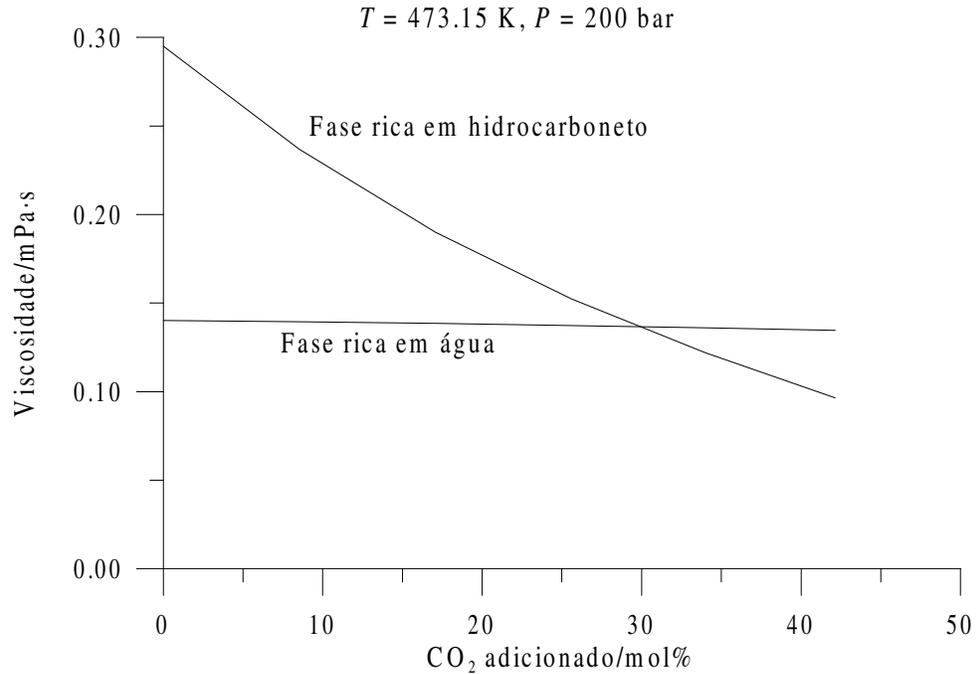
A viscosidade do hexadecano teve um decaimento considerável, bem maior que o apresentado pelo tolueno nas mesmas condições.



**Figura 19– Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre o volume das fases, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ /hexadecano a 473,15 K e 200 bar.**

Observando a Figura 19 vemos mais uma vez a expansão do volume da fase rica em hidrocarboneto causando um aumento significativo do mesmo à medida que aumentamos o  $\text{CO}_2$  solubilizado.

Mais uma vez vê-se que o mesmo não ocorre com a fase rica em água. O seu volume permanece inalterado graças a pouca solubilidade do dióxido de carbono na mesma. Considerando a pressão de 200 bar, o volume da fase rica em tolueno livre de  $\text{CO}_2$  aumenta em 12,2% com a adição de 40 mol% de  $\text{CO}_2$  ao sistema. A expansão do hexadecano foi menor que a apresentada pelo tolueno.



**Figura 20 – Efeito da adição de  $\text{CO}_2$  sobre a viscosidade das fases, no sistema ternário água/ $\text{CO}_2$ / hexadecano a 473,15 K e 2000 bar.**

No gráfico 20 ver-se um decréscimo grande da viscosidade da fase rica em hidrocarboneto com o aumento do  $\text{CO}_2$  adicionado, enquanto a fase aquosa tem a sua viscosidade quase que imutável.

Considerando a pressão de 200 bar, a viscosidade da fase rica em hexadecano diminui em 71,25% com a adição de 50 mol% de  $\text{CO}_2$  ao sistema. Esta redução é muito maior que a observada para o tolueno, mostrando o potencial que tem a injeção de  $\text{CO}_2$  para recuperação de campos de petróleo pesado(parafínicos).

# *Capítulo 6*

## *Conclusões*

## **6- Conclusões**

Neste trabalho foi apresentado um estudo do equilíbrio de fases de sistemas CO<sub>2</sub>/hidrocarboneto/água a altas pressões. Estes sistemas são de interesse na aplicação da técnica de recuperação melhorada por injeção de CO<sub>2</sub> utilizada nos campos de produção de petróleo, especialmente para os parafínicos do Nordeste do Brasil.

Como modelo termodinâmico, foi usada a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de Wong-Sandler e os modelos NRTL e UNIQUAC para cálculo dos coeficientes de atividade. Os sistemas binários foram quantitativamente representados, tendo apenas um pequeno desvio para o sistema CO<sub>2</sub>/hexadecano. Mesmo assim, o modelo apresenta uma boa representatividade incluindo para os sistemas binários tolueno/água e hexadecano/água (ELL), os mais difíceis de serem preditos.

Com os parâmetros dos sistemas binários, o sistema ternário foi satisfatoriamente predito, tanto para o modelo NRTL como para o modelo UNIQUAC, sendo um indicativo das potencialidades do modelo PR-WS-modelo de  $g^E$  para aplicação futura em sistemas mais complexos envolvendo outros hidrocarbonetos.

Com os dados de equilíbrio de fases calculados para o sistema ternário foi possível demonstrar o efeito da adição de CO<sub>2</sub> sobre outras propriedades importantes na produção de petróleo, como o volume e a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto. Esta avaliação mostrou uma expansão da fase rica em hidrocarboneto com um aumento considerável desta e uma redução substancial de sua viscosidade, principalmente para o hexadecano.

## **Perspectivas Futuras**

A obtenção de dados de equilíbrio de fases, especialmente para sistemas petróleo/água e petróleo/água/CO<sub>2</sub> a altas pressões, seria um dos principais trabalhos a serem desenvolvidos devido a grande importância desses dados para a indústria do petróleo.

Aplicação dos dados de petróleo para o ajuste dos parâmetros dos modelos de atividade, NRTL e UNIQUAC ou outro modelo qualquer, também é necessário para uma maior precisão do modelo.

Uso do método UNIFAC ou UNIFAC modificado como modelo de atividade para o cálculo de equilíbrio de fases para sistema com petróleo, principalmente para o sistema CO<sub>2</sub>/petróleo/água. Por ser um método de contribuição de grupos, o UNIFAC ou UNIFAC que facilita os cálculos para misturas complexas como é o caso do petróleo.

A avaliação de outras regras de mistura, como por exemplo LCVM, MHV1 e MHV2 e a avaliação de outros modelos como por exemplo PSRK. Estas regras e este modelo predizem bem o ELV seria interessante o estudo deles para o ELL e ELLV.

E para concluir, o estudo de um modelo de viscosidade mais indicado para o mistura complexa que é o petróleo.

# *Capítulo 7*

## *Bibliografía*

## **7-Bibliografia**

ABDULIN, F. *Exploração de Petróleo e de Gás*. Ed: Mir, 1988.

ABRAM, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquids Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE*, v. 21, p. 116-128, 1975.

ANDERSON, F. E.; PRAUSNITZ, J. M. Mutual Solubilities and Vapor Pressures for Binary and Ternary Aqueous Systems Containing Benzene, Toluene, m-Xylene, Thiophene and Pyridine in the Region 100-200°C. *Fluid Phase Equilib.*, v.32, p.63-76, 1986.

ANDRADE, P. *Processamento de Petróleo*. Ed: Cenpeq, 1988.

BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons. . *Fluid Phase Equilibria*. v.100, 253-268, 1994.

BOUKOUVALAS, C.J.; SPILLOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TASSIOS, D. P. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium With the LCVM Model: a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules Coupled With the Original UNIFAC and t-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. v.92, 75-106, 1994.

Ciência Hoje. São Paulo, SBPC. Suplemento.(vol.28, n.163, agosto de 2000).

DAHL, S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 30, p. 1936-1945. 1991.

DAUBERT, T.E.; DANNER, R.P. *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1985.

DEXHEIMER, D.; JACKSON, C.M.; BARRUFET, M.A.. A Modification of Pedersen's Model for Saturated Crude Oil Viscosities Using Standard Black Oil PVT Data. *Fluid Phase Equilibria*. v.183,24 7-257, 2001.

FREDENSLUND, A.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity-Coefficients in Nonideal Liquid-Mixtures. *AIChE*, v.26, p.1086-1099, 1975.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Result for Different Thermodynamics Properties. *Ind. Eng. Chem. Res. V. 32*, p. 178-193. 1993.

HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*. v.70, 251-265, 1991.

HYNE, N. J. *Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling and Production*. Ed: PennWell, 1995.

MAURER, G.; BAMBERGER, A.; SIEDER, G. High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (Carbon Dioxide + Water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercritical Fluids*, v.17, p. 97-110, 2000.

MUHLBAUER, A. L.; RAAL, J. D. Measurement and Thermodynamic Interpretation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the Toluene-CO<sub>2</sub> System. *Fluid Phase Equilib.*, v.64, p.213-236, 1991.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex-Method for Function Minimization. *Computer J.*,v.7, p.308-313, 1965.

PENG, D.; ROBINSON, D.B.. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.15, n.1, 59-64, 1976.

PEDERSEN, K.S.; FREDENSLUND, A.; CHRISTENSEN, P.L.; THOMASSEN, P.. Viscosity of Crude Oil. *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, p.1011-1016, 1984.

PEDERSEN, K.S.; FREDENSLUND, A. An Improved Corresponding States Model for the prediction of Oil and Gas Viscosities and Thermal Conductivities. *Chem. Eng. Sci.*, v. 42, p.182-186, 1986.

PFOHL, O.; AVRAMOVA, P.; BRUNNER, G. Two- and Tree-Phase Equilibria in Systems Containing Benzene Derivatives, Carbon Dioxide, and Water at 375,15 K and 10-30 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, v.141, p.179-206, 1997.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G. *Molecular thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2.ed., New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

QUINONES-CISNEROS, S.E., ZEBERG-MIKKELSEN, C.K, STENBY E.H.. One Parameter Friction Theory Models for Viscosity. *Fluid Phase Equilibria*. v.178, 1-16, 2001.

REID, C. R.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B. E. *Properties of Gases and Liquids*.  
Editora  
McGraw Hill, 1988.

RENON, H.; PRAUSNIT, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions  
for Liquid Mixtures. *AIChE*, v.14, p. 135-&, 1968.

SANDLER, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3. ed., New York: John Wiley & Sons, 1999.

SIMON, R.. Oil Recovery by CO<sub>2</sub> Injection in *Phase Equilibria and Fluid Properties in The Chemical Industry*. T.S. Storvick and S.I. Sandler, eds., p. 241-255, 1977.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOUTT, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2000.

TEJA, A.S.; RICE, P. Generalized Corresponding States Method for the Viscosities of Liquid-Mixtures. *Ind Eng Chem Fund.* v 20, p. 77-81, 1981.

TEJA, A.S.; RICE, P. A Multifluid Corresponding States Principle for the Thermodynamic Properties of Fluid Mixtures. *Chem Eng Sci* 36 (1): 1-6 1981.

VOUTSAS, E.C.; BOUKOUVALAS, C.J.; KALOSPIROS, N.S.; TASSIOS, D. P. The Performance of EoS/G<sup>E</sup> Models in the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Asymmetric Systems. *Fluid Phase Equilibria.* v.116, 480-487,1998.

WEIDLICH, U.; GMEHLING, J. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h<sup>E</sup>, and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 26, p. 1372-1381. 1987.

WILSON,G.M. Vapor-Liquid Equilibrium .11. New Expression For Excess Free Energy Of Mixing. *Journal Of The American Chemical Society.*v.86, 127-&, 1964.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I.A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE*, v.38, p. 671-680, 1992.

## Apêndice

**Tabela 5 – Parâmetros usados**

<i>Componente</i>	<i>P<sub>c</sub></i>	<i>T<sub>c</sub></i>	<i>ω</i>	<i>V<sub>c</sub></i>	<i>Massa molec.</i>
<i>Água</i>	647.286	220.9	0.3438	56.84	18.015
<i>CO<sub>2</sub></i>	304.2	73.82	0.225	94.0	44.01
<i>Hexadecano</i>	720.6	141.86	0.7471	930.0	226.445

$$\ln P^{vap} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (P^{vap} \text{ em Pa e } T \text{ em K})$$

**Tabela 6 – Parâmetros usados no cálculo de *P<sup>vap</sup>***

<i>Componente</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
<i>Água</i>	-52.267	3665.2	5.786	-5.8463e-29	10.0
<i>CO<sub>2</sub></i>	18.775	-402.90	-4.6854	-7.0e-26	10.0
<i>Hexadecano</i>	-18.388	2056.8	0.98681	0.0	0.0

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \quad (\mu \text{ em Pa.s e } T \text{ em K})$$

**Tabela 7 – Parâmetros usados no cálculo de *μ***

<i>Componente</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
<i>Água</i>	72.550	-7206.7	-7.1385	4.0460e-06	2.0
<i>CO<sub>2</sub></i>	85.530	-3481.3	-11.336	2.1505e-02	1.0
<i>Hexadecano</i>	233.10	-17346.0	-32.251	2.4070e-02	1.0

Faixa de temperatura

Água	273.16 - 647.29
CO <sub>2</sub>	216.58 - 304.19
Hexadecano	291.32 - 720.60