

## *Tese de Doutorado*

# **DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES PARA SISTEMAS SINTÉTICOS E AMOSTRAS DE PETRÓLEO**

**Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado  
Ferreira**

**Natal, março de 2018**



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Centro de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química



**TESE DE DOUTORADO**

**DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES  
PARA SISTEMAS SINTÉTICOS E AMOSTRAS DE  
PETRÓLEO**

Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Natal/RN  
Março/2018

**Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira**

**DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES  
PARA SISTEMAS SINTÉTICOS E AMOSTRAS DE  
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho e coorientação do Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

Natal/RN  
Março/2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Ferreira, Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado.

Dados de equilíbrio de fases a altas pressões para sistemas sintéticos e amostras de petróleo / Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira. - 2018.

169 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Pós-graduação em Engenharia Química, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiovone-Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

1. Equilíbrio de fases - Tese. 2. Altas pressões - Tese. 3. CO2 supercrítico - Tese. 4. Petróleo leve - Tese. 5. Condensado de gás - Tese. I. Chiovone-Filho, Osvaldo. II. Oliveira, Humberto Neves Maia de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 544.344-032.32

**FERREIRA, Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado** - Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões para Sistemas Sintéticos e Amostras de Petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Energia, Petróleo, Gás E Biocombustíveis, Natal – RN, Brasil, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

---

**Resumo:** As condições extremas de pressão, temperatura e composição de dióxido de carbono presentes nas jazidas do pré-sal são um desafio relacionado à exploração e produção destes reservatórios. A aplicação de dióxido de carbono em composições elevadas, na recuperação terciária de petróleo vem também ganhando expressão e novas pesquisas nesta área fazem-se necessárias para maior conhecimento do processo e condições ideais para a sua injeção. Posto isto, este trabalho visou o estudo do comportamento de fases a altas pressões, de sistemas sintéticos e amostras reais de petróleo. Uma célula de equilíbrio de alta pressão com janela de safira, que permite um intervalo de pressões de 6 a 30 MPa e temperaturas até 393 K, baseada no método sintético visual foi usada para o estudo *PVT*. Esta célula foi também usada para determinação de dados *PVT* pelo método sintético não-visual, isto é, determinação da transição de fase através da variação do volume da célula. A pesquisa foi dividida em duas etapas, sendo que na primeira foram estudados sistemas binários ( $\text{CO}_2$  + ciclohexeno e  $\text{CO}_2$  + esqualano) com composições em fração molar de  $\text{CO}_2$  variando entre 0,30 e 0,85, temperaturas de trabalho entre 303 e 393 K e pressões de bolha observadas entre 5,5 e 19,7 MPa e um sistema ternário ( $\text{CO}_2$  + ciclohexeno + esqualano) representativo de uma amostra de petróleo com composições em fração molar de  $\text{CO}_2$  variando entre 0,23 e 0,64, fração molar de esqualano entre 0,01 e 0,20, temperaturas entre 303 e 393 K e as pressões de bolha observadas variaram entre 3,2 e 13,0 MPa. Na segunda etapa foram caracterizadas e fracionadas duas amostras reais, sendo uma de condensado de gás e outra de petróleo leve e posteriormente usadas no estudo do comportamento de fases. O sistema binário  $\text{CO}_2$  + condensado de gás foi estudado em frações molares de  $\text{CO}_2$  variando entre 0,40 e 0,80, temperaturas entre 313 e 393 K e as pressões de bolha observadas variaram entre 6,3 e 14,4 MPa. O sistema binário  $\text{CO}_2$  + petróleo leve foi estudado em frações molares de  $\text{CO}_2$  variando entre 0,40 e 0,80, temperaturas entre 303 e 393 K e as pressões de bolha observadas variaram entre 6,2 e 18,0 MPa. A modelagem termodinâmica foi feita aplicando-se a equação de estado cúbica de Soave-Reidlich-Kwong no caso dos sistemas sintéticos, com parâmetros estimados de Mathias e Copeman para a fase de vapor e regra de mistura de Van der Waals 2 e para as amostras reais aplicou-se a equação de estado cúbica de Adachi-Lu-Sugie, com regra de mistura de Van der Waals 1. A modelagem termodinâmica demonstrou um bom ajuste aos dados experimentais com desvios médios inferiores a 3%.

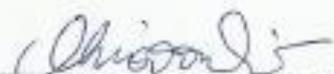
**Palavras-Chave:** Equilíbrio de fases, altas pressões,  $\text{CO}_2$  supercrítico, petróleo leve, condensado de gás.

Fedra Alexandra de Sousa Vaquero Marado Ferreira

**Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões para Sistemas  
Sintéticos e Amostras de Petróleo**

Tese de Doutorado apresentada ao Corpo  
Docente do Programa de Pós-graduação  
em Engenharia Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Norte como  
parte dos requisitos necessários à  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química.

Aprovada em 5 de Março de 2018



Prof. Dr. Osvaldo Chisvong Filho  
Orientador - UFRN



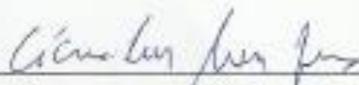
Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira  
Co-orientador - UFRN



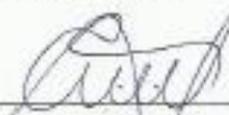
Prof. Dra. Camila Gambini Peretra  
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira  
Quarte  
Membro Interno - UFRN



Dr. Cicero Sena Moreira Gomes  
Membro Externo - Petrobras



Prof. Dr. Elton Franceschi  
Membro Externo - UNIT

## ABSTRACT

The extreme conditions of pressure, temperature and carbon dioxide composition present in the pre-salt deposits are a challenge related to the exploration and production of these reservoirs. In the context of high compositions of carbon dioxide, in recent years its use in the tertiary recovery of petroleum has been gaining expression and research in this area is necessary for greater knowledge of the process and ideal conditions for its injection. Thus, this work aims the study of the phase behavior at high pressures of synthetic and representative systems of petroleum. A high pressure phase equilibrium cell, that allows a range of pressure between 6 and 30 MPa and temperatures up to 393 K, based on synthetic visual method, was used for the *PVT* study. This cell was also used for *PVT* data determination using the non-visual synthetic method, i. e., phase transition determination by volume cell variation. The research was divided in two stages. In the first stage, binary systems ( $\text{CO}_2$  + cyclohexene and  $\text{CO}_2$  + squalane) were studied with  $\text{CO}_2$  molar fraction composition between 0,30 and 0,85, experiment temperatures between 303 and 393 K and bubble pressures observed in a range of 5,5 and 19,7 MPa and a ternary system ( $\text{CO}_2$  + cyclohexene + squalane) representative of an oil sample were studied with  $\text{CO}_2$  molar fraction composition between 0,23 and 0,64, squalane molar fraction in a range of 0,01 and 0,20, experiment temperatures between 303 and 393 K and bubble pressures observed in a range of 3,2 and 13,0 MPa. In the second stage two real samples were characterized and fractionated, one being condensate gas and the other being light petroleum and later used in the study of phase behavior. The binary systems:  $\text{CO}_2$  + condensate gas was studied in  $\text{CO}_2$  molar fractions between 0,40 and 0,80, range of temperatures of 313 up to 393 K and the bubble pressures ranged between 6,3 and 14,4 MPa. The binary system  $\text{CO}_2$  + light petroleum was studied in  $\text{CO}_2$  molar fractions between 0,40 and 0,80, range of temperatures of 313 up to 393 K and the bubble pressures ranged between 6,2 and 18,0 MPa . The thermodynamic modeling was done by applying the cubic state equation of Soave-Reidlich-Kwong, in the case of synthetic systems, with estimated parameters of Mathias and Copeman for the vapor phase and Van der Waals 2 mixing rule and for the real samples de equation of state of of Adachi-Lu-Sugie, with Van der Waals mixing rule 1 was applied. The thermodynamic modeling showed a good fit to the experimental data with mean deviations of less than 3%.

**Keywords:** Phase equilibrium, high pressures, supercritical  $\text{CO}_2$ , light petroleum, condensate gas.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

*“Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós.  
Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.”*

Antoine de Saint-Exupéry

Tendo esta frase em mente agradeço a todos que se fizeram presentes e me ajudaram a realizar este projeto, que para mim foi de extrema importância, para o meu desenvolvimento acadêmico, profissional e acima de tudo pessoal.

Ao meu marido, Vítor Sá, e à minha filha Maria Beatriz por estarem sempre presentes e, mesmo sem saberem, me darem força para todas as etapas desta pesquisa.

À minha família que, mesmo estando do outro lado do oceano, sempre me incentivou e apoiou nesta etapa da minha vida.

Ao meu orientador, Professor Osvaldo Chiavone-Filho, que desde o primeiro dia, mesmo sem me conhecer, acreditou em mim e abraçou comigo este projeto que agora termina. Obrigada pela paciência, pelos ensinamentos e acima de tudo, pela amizade.

Ao meu co-orientador, Professor Humberto Oliveira, presente em todos os momentos em que precisei, dando uma ajuda preciosa no laboratório.

A Thales, Izabella e Marcos pela ajuda em laboratório, a vossa dedicação e disponibilidade, tornou possível chegar até aqui.

Aos amigos que fiz no NUPEG durante estes 4 anos. Serão amigos para a vida.

Ao programa de recursos humanos da Petrobrás e ao PRH-14, pelo incentivo financeiro.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	20
1.1. Objetivo Principal.....	22
1.2. Objetivos Específicos.....	22
2. Revisão Bibliográfica.....	25
2.1. Petróleo.....	25
2.2. O Pré-Sal.....	28
2.3. Recuperação Avançada de Petróleo (EOR).....	31
2.4. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões – Estudo de Métodos Experimentais.....	33
2.3.1. Métodos Analíticos ( <i>An</i> ).....	35
2.3.1.1. Métodos Analíticos Isotérmicos ( <i>AnT</i> ).....	36
2.3.1.2. Métodos Analíticos Isobáricos e Isotérmicos ( <i>AnPT</i> ).....	36
2.3.1.2.1. Métodos Contínuos ( <i>AnPTCon</i> ).....	37
2.3.1.2.2. Métodos Semi-Contínuos ( <i>AnPTSem</i> ).....	37
2.3.1.2.3. Métodos Cromatográficos ( <i>AnPTChro</i> ).....	38
2.3.1.3. Métodos Analíticos Isobáricos ( <i>AnP</i> ).....	38
2.3.1.4. Métodos Analíticos Espectroscópicos ( <i>AnSpec</i> ).....	39
2.3.1.5. Métodos Analíticos Gravimétricos ( <i>AnGrav</i> ).....	39
2.3.2. Métodos Sintéticos ( <i>Syn</i> ).....	39
2.3.2.1. Métodos Sintéticos Visuais ( <i>SynVis</i> ).....	40
2.3.2.2. Métodos Sintéticos Não Visuais ( <i>SynNon</i> ).....	41
2.3.2.3. Métodos Sintéticos Isotérmicos ( <i>SynT</i> ).....	41
2.3.2.4. Métodos Sintéticos Isobáricos ( <i>SynP</i> ).....	41
2.4. Equações de Estado.....	42
2.5. Misturas Binárias.....	49

2.5.1. Diagramas de fases típicos.....	49
2.5.2. Classificação dos Diagramas de Fases para Misturas Binárias.....	51
2.6. Análise <i>PVT</i> para estudos de reservatório.....	58
2.6.1. Fator volume-formação de óleo ( $B_o$ ).....	58
2.6.2. Fator volume-formação de gás ( $B_g$ ).....	59
2.6.3. Razão de solubilidade ( $R_s$ ).....	60
2.6.4. Pressão de bolha.....	61
2.6.5. Liberação Flash e Diferencial.....	62
2.6.5.1. Liberação Flash.....	62
2.6.5.2. Liberação diferencial.....	63
3. Estado da Arte.....	66
3.1. Equilíbrio de fases a alta pressão.....	66
3.2. Equilíbrio de fases a alta pressão para sistemas sintéticos de interesse.....	68
3.3. Equilíbrio de fases a alta pressão para sistemas com $CO_2$ + condensado de gás e $CO_2$ + Petróleo.....	70
3.4. Caracterização de amostras de petróleo e gás.....	71
4. Materiais e Métodos.....	75
4.1.1. Método de cálculo do software SPECS v5.63.....	75
4.2.1. Materiais.....	78
4.2.2. Aparatos e procedimentos.....	79
4.2.2.1. Caracterização das amostras.....	79
4.2.2.2. Predição de propriedades termodinâmicas.....	83
4.3.1.3. Célula de Equilíbrio.....	84
4.3.1.4. Experimentos <i>PVT</i> .....	87
5. Resultados e Discussões.....	94
5.1. Resultados Computacionais.....	94
5.2. Resultados Experimentais.....	96
5.2.1. Sistema de validação: $CO_2$ + $C_2H_5OH$ .....	96

5.2.2. Sistemas Sintéticos Representativos.....	98
5.2.2.1. Sistema Binário: CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> .....	99
5.2.2.2. Sistema Binário: CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	102
5.2.2.3. Sistemas Binários: CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> e CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> – determinação de $k_{ij}$ e $l_{ij}$ ....	107
5.2.2.4. Sistema Ternário: CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	108
5.2.3. Sistema CO <sub>2</sub> + Condensado de gás.....	112
5.2.4. Sistema binário CO <sub>2</sub> + Petróleo leve.....	119
6. Conclusões.....	128
Referências Bibliográficas.....	134
APÊNDICE I – Publicações em Periódicos e Congressos.....	142
APÊNDICE II – Dados Experimentais de Comportamento de Fases dos Sistemas.....	144
APÊNDICE III – Software SPECS v5.63 – Inserção de dados.....	165

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática da Província Pré-Sal.....	29
<b>Figura 2.</b> Área de ocorrência da Província Pré-Sal.....	30
<b>Figura 3.</b> Sequência típica de métodos de recuperação num campo de produção de petróleo...31	
<b>Figura 4.</b> Classificação dos métodos experimentais de equilíbrio líquido-vapor.....	34
<b>Figura 5.</b> Classificação de métodos experimentais para equilíbrio de fases a altas pressões...35	
<b>Figura 6.</b> Esquema ilustrativo do método estático analítico.....	35
<b>Figura 7.</b> Esquema ilustrativo do método de fluxo contínuo.....	37
<b>Figura 8.</b> Esquema ilustrativo do método da saturação do gás.....	38
<b>Figura 9.</b> Diagrama típico pressão vs composição para um sistema binário. Composição expressa em termos de fração mássica do componente menos volátil.....	50
<b>Figura 10.</b> Diagrama isotérmico de Pressão – Volume para mistura binária.....	51
<b>Figura 11.</b> Imagem ilustrativa dos seis principais tipos de diagramas de fase para misturas binárias.....	52
<b>Figura 12.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo I para a mistura binária Metano + Etano.....	53
<b>Figura 13.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo II para a mistura binária CO <sub>2</sub> + n-octano.....	54
<b>Figura 14.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo III para a mistura binária n- pentano + Água.....	54
<b>Figura 15.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo IV para a mistura binária Etano + 1-Propanol.....	55
<b>Figura 16.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo V para a mistura binária Metano + 1-Hexeno.....	56
<b>Figura 17.</b> Projeção <i>P-T</i> do sistema Tipo VI para a mistura binária Água + 2-Butoxietanol.....	57
<b>Figura 18.</b> Processo de liberação do gás de uma mistura inicialmente líquida.....	59
<b>Figura 19.</b> Gráfico da razão de solubilidade ( <i>R<sub>s</sub></i> ) de uma mistura líquida de hidrocarbonetos..	60
<b>Figura 20.</b> Gráfico da determinação da pressão de bolha.....	61
<b>Figura 21.</b> Liberação Flash.....	63
<b>Figura 22.</b> Liberação diferencial.....	64
<b>Figura 23.</b> Fluxograma do passo-a-passo para o cálculo de flash multifásico.....	76
<b>Figura 24.</b> Fluxograma do passo-a-passo para a regressão binária dos parâmetros de interação.....	76
<b>Figura 25.</b> Viscosímetro Saybolt Furol.....	80
<b>Figura 26.</b> Sistema de destilação atmosférica das amostras.....	82

<b>Figura 27.</b> Fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental para as amostras reais de condensado de gás e petróleo leve.....	84
<b>Figura 28.</b> Célula de equilíbrio.....	85
<b>Figura 29.</b> Janelas de safira.....	86
<b>Figura 30.</b> Pistão desmontado com visualização dos o’rings e constituintes em aço.....	86
<b>Figura 31.</b> Pistão montado com todos os componentes, pronto para entrada na célula.....	86
<b>Figura 32.</b> Bomba seringa para pressurização do sistema.....	87
<b>Figura 33.</b> Esquema do aparato experimental.....	89
<b>Figura 34.</b> Fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental.....	89
<b>Figura 35.</b> Fotografias do aparato experimental.....	90
<b>Figura 36.</b> Visualização da adição do CO <sub>2</sub> ao sistema em estudo através da janela de safira. Sistema apresenta duas fases.....	90
<b>Figura 37.</b> Aplicação do método sintético não-visual para determinação da mudança de fase..	91
<b>Figura 38.</b> Gráfico <i>P-T</i> do sistema binário CO <sub>2</sub> – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	95
<b>Figura 39.</b> Gráfico <i>P-T</i> do sistema binário CO <sub>2</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> .....	95
<b>Figura 40.</b> Gráfico <i>P-T</i> do sistema binário C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	96
<b>Figura 41.</b> Envelope de fases dos dados experimentais, deste trabalho, para o sistema CO <sub>2</sub> + Etanol em comparação com os outros autores e com o modelo simulado no SPECS v.5.63 usando a EdE SRK e os parâmetros de interação estimados do trabalho de Galicia-Luna <i>et al.</i> (2000).....	98
<b>Figura 42.</b> Diagrama <i>P-x-y</i> para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) a três temperaturas médias...	100
<b>Figura 43.</b> Diagrama <i>P-x-y</i> para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> a três temperaturas médias.....	101
<b>Figura 44.</b> Comportamento de despressurização usando o método sintético não-visual (SynNon) para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> com a fração molar de CO <sub>2</sub> de 0,4635 a quatro temperaturas médias.....	102
<b>Figura 45.</b> Diagrama <i>P-T</i> para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> , usando o método sintético visual, a cinco composições de CO <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 46.</b> Diagrama <i>P-T</i> para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> , usando o método sintético visual, a cinco composições de CO <sub>2</sub> distintas.....	104
<b>Figura 47.</b> Diagrama <i>P-T</i> para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> , usando o método sintético não-visual, a cinco composições de CO <sub>2</sub> distintas.....	106

<b>Figura 48.</b> Comparação entre os dados da literatura de Brunner <i>et al.</i> , 2009 e os dados experimentais deste trabalho para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	107
<b>Figura 49.</b> Diagrama <i>P-T</i> para o Sistema ternário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) +C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (3) a quatro composições de CO <sub>2</sub> e C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> distintas.....	110
<b>Figura 50.</b> Comportamento de despressurização usando o método sintético não-visual para o sistema CO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> com a fração molar de CO <sub>2</sub> de 0,5773 e fração molar de esqualano de 0,0952 a quatro temperaturas distintas.....	111
<b>Figura 51.</b> Valores experimentais de pressão de bolha versus valores calculados de pressão de bolha para o sistema ternário CO <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> .....	112
<b>Figura 52.</b> Densidade das frações de condensado de gás nas temperaturas de ponto de ebulição de cada fração, medidas a 293,15 K.....	114
<b>Figura 53.</b> Densidade da amostra real de condensado de gás a cinco temperaturas.....	115
<b>Figura 54.</b> Viscosidade dinâmica da amostra real de condensado de gás a cinco temperaturas.....	115
<b>Figura 55.</b> Diagrama Pressão –Temperatura para o sistema binário CO <sub>2</sub> + Condensado de gás a três composições em fração molar.....	116
<b>Figura 56.</b> Diagrama <i>P-xy</i> para o sistema binário CO <sub>2</sub> + CG a cinco temperaturas.....	117
<b>Figura 57.</b> Comportamento de despressurização usando o método sintético não-visual para o sistema binário CO <sub>2</sub> + Condensado de gás usando o método sintético não visual a uma fração molar de CO <sub>2</sub> de 0,7001 e quatro temperaturas distintas.....	119
<b>Figura 58.</b> Densidade das frações de petróleo leve nas temperaturas de ponto de ebulição de cada fração, medidas a 293,15 K.....	121
<b>Figura 59.</b> Densidade da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas.....	121
<b>Figura 60.</b> Viscosidade cinemática da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas..	122
<b>Figura 61.</b> Diagrama Pressão –Temperatura para o sistema binário CO <sub>2</sub> + Petróleo leve a cinco composições em fração molar.....	124
<b>Figura 62.</b> Diagrama <i>P-xy</i> para o sistema binário CO <sub>2</sub> + petróleo leve a cinco temperaturas médias.....	125
<b>Figura 63.</b> Diagrama pressão – temperatura comparativo entre o método visual e o método não visual, para o sistema binário CO <sub>2</sub> + petróleo leve a duas composições molares.....	126

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Classificação do petróleo relativamente à densidade ( $^{\circ}$ API).....	27
<b>Tabela 2.</b> Substâncias químicas estudadas, fontes comerciais e pureza.....	78
<b>Tabela 3.</b> Propriedades críticas e massa molar dos compostos em estudo.....	78
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros A e B para o viscosímetro Saybolt Universal.....	81
<b>Tabela 5.</b> Resultados experimentais para o Sistema binário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (2) usando o método sintético visual (SynVis).....	97
<b>Tabela 6.</b> Resultados experimentais para o sistema binário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) usando o método sintético visual (SynVis).....	99
<b>Tabela 7.</b> Resultados experimentais para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) usando o método sintético não visual (SynNon).....	101
<b>Tabela 8.</b> Resultados experimentais para o sistema binário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (2) usando o método sintético visual (SynVis).....	102
<b>Tabela 9.</b> Resultados experimentais para o sistema binário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (2) usando o método sintético não visual (SynNon).....	105
<b>Tabela 10.</b> Trabalhos da literatura efetuados com esqualano (C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> ) e dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	106
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros estimados de Mathias - Copeman para as espécies em estudo.....	108
<b>Tabela 12.</b> Estimação dos parâmetros de interação ( $k_{ij}$ e $l_{ij}$ ) para os sistemas binários: CO <sub>2</sub> (1), C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2), C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (3).....	108
<b>Tabela 13.</b> Resultados experimentais para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (3) usando o método sintético-visual (SynVis).....	109
<b>Tabela 14.</b> Resultados experimentais para o Sistema ternário CO <sub>2</sub> (1) + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (2) + C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> (3) usando o método sintético não visual (SynNon).....	110
<b>Tabela 15.</b> Valores estimados das propriedades dos pseudocomponentes para o CG.....	112
<b>Tabela 16.</b> Fração molar, temperatura de ebulição, gravidade específica, densidade a 293,15 K e cor das frações de condensado de gás.....	113
<b>Tabela 17.</b> Densidade, viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática da amostra de condensado de gás a diferentes temperaturas.....	114
<b>Tabela 18.</b> Resultados experimentais para o sistema binário CO <sub>2</sub> (1) + Condensado de gás (2) usando os métodos sintético visual (SynVis) e sintético não visual (SynNon).....	117

<b>Tabela 19.</b> Valores estimados das propriedades dos pseudocomponentes para o petróleo leve.....	120
<b>Tabela 20.</b> Fração molar, temperatura de ebulição, gravidade específica, densidade a 293,15 K e cor das frações de petróleo leve.....	120
<b>Tabela 21.</b> Viscosidade cinemática e densidade do petróleo leve a diferentes temperaturas...	122
<b>Tabela 22.</b> Resultados experimentais $P$ - $T$ para o sistema binário $\text{CO}_2$ (1) + Petróleo leve (2) usando os métodos sintético visual (SynVis) e o sintético não visual (SynNon).....	123

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- a – Parâmetro de atração entre moléculas
- $A_{res}$  – Energia livre de Helmholtz residual
- AAD - Desvio médio absoluto
- ALS – Adachi-Lu-Sugie
- ASTM - American Society for Testing of Materials
- b – Parâmetro de repulsão entre as moléculas
- $B_o$  – Fator volume – formação de óleo
- $B_g$  – Fator volume – formação de gás
- $C_1, C_2, C_3$  – Constantes de Mathias Copeman
- CPA – Cubic Plus Association
- DR – Densidade relativa
- EdE – Equação de Estado
- ELL – Equilíbrio Líquido-Líquido
- ELLV - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
- ELV – Equilíbrio Líquido-Vapor
- ESV – Equilíbrio Sólido – Vapor
- ESLV – Equilíbrio Sólido – Líquido - Vapor
- CG – Condensado de gás
- $k_{ij}$  – Parâmetro de interação do binário
- LCEP - Ponto crítico final inferior
- LL – Líquido-Líquido
- LV – Líquido-Vapor
- MD - Desvio máximo
- $MM$  – Massa molecular
- NIR - Near-Infrared Spectroscopy
- °API – American Petroleum Institute
- P – Pistão
- $P_b$  – Ponto de bolha
- $P_c$  – Pressão crítica
- PC-SAFT – Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
- PI - Sensor de Pressão

PL – Petróleo leve  
PR – Peng-Robinson  
PVT – Pressão - Volume – Temperatura  
Rs – Razão de solubilidade  
SAFT - Statistical Associating Fluid Theory  
SG – Gravidade específica  
SP - Bomba Seringa  
SRK – Soave-Reidlich-Kwong  
SSF – Segundos Saybolt Furol  
SSU – Segundos Saybolt Uniersal  
SW - Janela de safira  
T – Temperatura  
t – Tempo  
TB - Banho Termoestático  
 $T_b$  – Temperatura de bolha  
 $T_{br}$  – Temperatura de bolha reduzida  
 $T_c$  – Temperatura crítica  
TI - Sensor de temperatura  
UCEP – Ponto crítico final superior  
V – Válvula  
Z – Fator de compressibilidade  
v - Viscosidade cinemática  
V – Volume molar  
 $\rho$  – Densidade  
 $\omega$  – Fator acêntrico  
 $\mu$  - Viscosidade dinâmica

# **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

# 1. Introdução

A indústria do petróleo é uma atividade produtiva que requer todo o tipo de conhecimento e envolve diversas especialidades desde engenheiros, químicos, geólogos, geoquímicos, sedimentólogos, entre outros. O caminho que o petróleo percorre desde a sua descoberta até à refinaria envolve todos estes especialistas e cada um deles é responsável por uma etapa específica na produção.

O início da história do petróleo no Brasil remonta a 1858 quando foi concedida a primeira licença para extração de querosene na Bahia. No entanto, foi em Alagoas em 1891 que começaram as primeiras pesquisas diretamente relacionadas com o petróleo. Em 1897 o primeiro poço foi perfurado no Estado de São Paulo, tinha 500 metros de profundidade e originou 0,5 m<sup>3</sup> de óleo. Desde essa época, até ao momento muito, se desenvolveu a nível tecnológico, conhecimento do petróleo, a sua produção, extração e transporte (THOMAS, 2004).

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), quando no estado líquido é oleoso, inflamável, com densidade menor que a da água, com cheiro intenso e com cor entre castanho claro e negro.

O petróleo é maioritariamente constituído por hidrocarbonetos, isto é compostos formados por hidrogênio e carbono. Tem na sua constituição muitas vezes enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais. A elevada presença de hidrocarbonetos leves, faz com que o seu estado físico seja gasoso, nas condições normais de temperatura e pressão e, na presença de moléculas maiores, o seu estado físico é líquido nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2004).

A contínua procura por petróleo levou à descoberta de um campo de óleo situado na costa brasileira, tendo 800 quilómetros de comprimento e 200 quilómetros de largura, entre a bacia de Santos e a bacia de Campos. O desafio deste grande reservatório é o fato deste se situar no mar, a uma profundidade de 6000 metros e por baixo de até 2000 metros de sal o que lhe conferiu o nome de “Pré-sal”. O pré-sal, para além dos desafios óbvios para a sua extração, apresenta algumas características específicas, que levam a uma necessidade de pesquisa e desenvolvimento tecnológico elevadas. Algumas das características mais relevantes são as altas pressões do reservatório, altas temperaturas, elevada concentração de dióxido de carbono, presença de gás sulfídrico, entre outras. A exploração, a produção e o transporte de hidrocarbonetos no Pré-sal exigem o desenvolvimento de novas tecnologias e novos

procedimentos operacionais nas perfurações, na extração e no processamento dos hidrocarbonetos nas plataformas, apropriados às condições aí prevalentes, assim como a adaptação de tecnologias já provadas em outros campos de petróleo. Os primeiros testes realizados nos poços do Pré-sal de Santos indicaram alta presença de gás sulfídrico ( $H_2S$ ) e altos teores de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) associados ao gás natural, em proporção média de 12%, que pode variar de 8% a mais de 30%, representando um problema a ser equacionado (MORAIS, 2013).

O uso de dióxido de carbono na recuperação avançada de petróleo vem sendo também objeto de estudo, uma vez que este permite elevadas (até 50%) recuperações, sendo mais eficiente na remoção do que a água, usualmente usada para o efeito.

Posto isto, verifica-se que estudo do equilíbrio de fases de sistemas representativos e de amostras reais de petróleo a altas pressões e temperaturas é de extrema importância para a indústria e é ainda um tema com algumas lacunas a preencher. Nesta pesquisa o uso de dois métodos de determinação da transição de fase foram considerados: o método sintético visual e o método sintético não visual, usando para o efeito uma célula de equilíbrio a altas pressões. No método sintético visual o aparecimento de uma nova fase é detectado por observação visual, resultante da turbidez do menisco na célula. Este método pode ser usado, não só para a determinação do equilíbrio líquido vapor, mas também para estudar comportamentos de fases complexos, isto é, sistemas multifases (FONSECA *et al.*, 2010). Em alternativa à observação visual, outras propriedades físicas podem ser monitoradas para detectar a transição de fases, como por exemplo, o volume total da célula que pode ser medido minuciosamente, o aparecimento de uma nova fase pode ser determinado pela mudança abrupta da curva plotada de pressão-volume. Um gráfico de pressão vs volume da câmara, quando o ensaio é efetuado apropriadamente, apresenta dois comportamentos diferentes, acima e abaixo da pressão de bolha. O ponto de inflexão corresponde à pressão de bolha da mistura original (ROSA *et al.*, 2006).

Equações de estado cúbicas (EdEs) são geralmente escolhidas como base termodinâmica para desenvolvimento de modelos, porque as EdEs são fáceis de implementar nos programas de simulação de reservatório (AHMED, 2007).

Os capítulos subsequentes da tese estão estruturados da seguinte forma:

No Capítulo II é apresentada a Revisão Bibliográfica com foco nos seguintes temas: i) Petróleo; ii) Pré-sal; iii) Recuperação avançada de petróleo; iv) Métodos experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões; v) Equações de estado; vi) Misturas binárias e vii) Análise *PVT* para estudo de reservatórios.

No Capítulo III é relatado o Estado da Arte, cujo foco é a compilação dos trabalhos mais relevantes que empregaram métodos experimentais e modelagem termodinâmica para descrição do comportamento de fases de sistemas de petróleo.

No Capítulo IV são apresentados os materiais e métodos necessários à obtenção dos dados experimentais, bem como é descrito o método para caracterização das amostras reais e método para proceder à modelagem termodinâmica.

No Capítulo V são discutidos primeiramente os resultados obtidos através da determinação experimental e da correlação com os sistemas modelos. Na sequência, os dados dos sistemas representativos são confrontados, segregando-se a discussão por sistema estudado.

No Capítulo VI constam as conclusões da presente tese e algumas sugestões para continuidade da pesquisa. No Apêndice, apresentam-se as publicações decorrentes da execução deste trabalho (Apêndice I), os dados brutos de comportamento de fases são também apresentados (Apêndice II) e explicação do método de simulação no software SPECS v5.63 (Apêndice III).

## 1.1 Objetivo Principal

Estudo do comportamento termodinâmico a altas pressões (até 30 MPa) e temperaturas até 393 K de sistemas sintéticos e amostras reais de petróleo na presença de dióxido de carbono supercrítico em composições elevadas.

A metodologia de trabalho foi direcionada aos dados experimentais, modelos matemáticos e simuladores, ou ferramentas computacionais, para descrever o comportamento termodinâmico do sistema nas condições do Pré-sal.

## 1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho são:

- Obtenção de dados de equilíbrio de fases de sistemas sintéticos representativos de petróleo formados por CO<sub>2</sub>, ciclohexeno e esqualano por via experimental, compreendendo:
  - Uso de uma unidade experimental manufaturada para obtenção de dados  $PTx$  (pressão-temperatura-composição da fase líquida) empregando o método sintético visual e não visual;

- Determinação das pressões de transição de fases dos sistemas propostos;
  - Avaliação da influência da temperatura e do teor de dióxido de carbono no comportamento de fases em sistemas CO<sub>2</sub> + ciclohexeno + esqualano.
- Correlação dos dados experimentais envolvendo os sistemas sintéticos representativos de petróleo, contemplando:
- Estimação dos parâmetros de interação binária;
  - Avaliação da modelagem de sistemas CO<sub>2</sub> + ciclohexeno + esqualano.
- Obter dados de equilíbrio de fases de sistemas representativos formados por CO<sub>2</sub> e condensado de gás e CO<sub>2</sub> e frações de petróleo, envolvendo:
- Caracterização as amostras de condensado de gás e de petróleo leve, por destilação atmosférica, análises de densidade e viscosidade das amostras reais e frações obtidas;
  - Uso de uma unidade experimental manufaturada para obtenção de dados *PTx* (pressão-temperatura-composição da fase líquida) empregando o método sintético visual e não visual;
  - Determinação as pressões de transição de fases dos sistemas propostos;
  - Avaliação do efeito da temperatura e da composição no comportamento de fases em sistemas CO<sub>2</sub> e as amostras reais.
- Uso de modelos termodinâmicos com o apoio de simuladores computacionais, tais como o SPECS IVCSEP v5.63 e bancos de dados encontrados na literatura, internet ou o no banco de dados do DIPPR (Design Institute for Physical Properties) e DDB (Dortmund Data Bank) para cálculo e modelagem dos resultados obtidos experimentalmente.
- Construção de uma base de dados no software Mendeley que servirá de apoio à execução de todos os componentes da pesquisa, experimental, cálculo e modelagem.

## **CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são discutidos os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho, associados a uma revisão bibliográfica tendo em vista a compreensão dos conceitos que estão na base deste projeto de pesquisa. O presente capítulo será dividido em seis seções: a primeira seção aborda o petróleo, sua definição e classificação; a segunda seção apresenta o pré-sal, suas características e desafios inerentes; a terceira seção é relativa à recuperação avançada do petróleo; a quarta seção incide no estudo dos métodos experimentais usados em altas pressões; a quinta seção aborda as equações de estado e a sua importância nos cálculos *PVT*; a sexta seção apresenta uma análise *PVT* para estudos de reservatório.

### 2.1. Petróleo

Thomas (2004) afirma que o petróleo é uma substância oleosa, menos densa que a água, com cheiro característico, inflamável, e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. A sua origem é orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio e deve-se à decomposição dos seres que compõem o plâncton - organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas, tais como: protozoários, celenterados, entre outros - causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. No entanto, o petróleo não permanece na rocha que foi gerado - a rocha matriz, mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo acumula-se, formando jazidas onde são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água na mais baixa.

Tzimas *et al.* (2005) define o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos que existe em fase líquida em reservatórios subterrâneos naturais e permanece líquido à pressão atmosférica. Além de carbono e hidrogênio, o petróleo bruto também pode conter pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre e vestígios de metais. A composição química do petróleo bruto pode variar entre 83-87% de carbono, 11-16% de hidrogênio, 0-7% de oxigênio e nitrogênio combinados e até 4% de enxofre, dependendo do campo petrolífero. Além disso, a

composição influencia as propriedades físicas e químicas do petróleo bruto, incluindo a densidade e a viscosidade, que, por sua vez, afetam os processos de extração de óleo. O petróleo estabelece-se em formações geológicas profundas chamadas rochas de origem. Após a sua formação, as espécies de hidrocarbonetos que constituem o petróleo bruto migram para cima, através de estratos geológicos porosos. O petróleo cru atinge a superfície, ou é acumulado no subsolo quando a migração para cima é confinada por uma rocha impermeável, chamada de rocha selante.

Seguidamente apresentam-se as características das principais classes de petróleos (THOMAS, 2004):

- Parafínica: predominam até 90% de alcanos, são os óleos crus leves, com densidade inferior a 0,85. Teor de resinas e asfaltenos abaixo de 10%. Pode ser encontrado nos Proteozóicos da África do Norte, Estados Unidos e América do Sul e Cretáceo inferior da plataforma continental Atlântico Sul, e alguns óleos Terciários da Líbia e Europa Central.
- Parafínica-Naftênica: os óleos dessa classe apresentam um teor de resinas e asfaltenos entre 5 a 15%, baixo teor de enxofre entre 0 e 1%. Valores de densidade e viscosidade mais elevados do que a classe parafínica. Podem ser encontrados nos Cretáceos de Alberta, Paleozóico da África do Norte e Estados Unidos, Terciários da Indonésia e da África Ocidental e no Brasil (a maioria dos petróleos da bacia de Campos).
- Naftênica: apresentam baixo teor de enxofre, e se originam de alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos. Podem ser encontrados nos Cretáceos da América do Sul, alguns da Rússia e Mar do Norte.
- Aromática Intermediária: compreende óleos pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos mais resinas, e teor de enxofre acima de 1%. Densidade maior que 0,85. Teor de hidrocarbonetos monoaromáticos é baixo. Estão presentes nos Cretáceos do Médio Oriente, Cretáceo da África Ocidental, e alguns óleos originados da Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo.
- Aromática-Naftênica: são derivados dos óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos por processo de biodegradação. Contém teor de enxofre 0,4 a 1%, e até mais de 25% de resinas e asfaltenos. Podem ser encontrados no Cretáceo Inferior da África Ocidental.
- Aromática-Asfáltica: compreende óleos pesados, viscosos, teor de asfaltenos e resinas de 30 a 60%, teor de enxofre de 1 a 9%. Óleos asfálticos da Venezuela e do Sul da França.

No Brasil, a maioria dos petróleos da Bacia de Campos são classificados como do tipo base parafínica-naftênica. Estes óleos apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 a 15%, teor de aromáticos entre 25 a 40% e baixo teor de enxofre. Estas características físicas conferem a este óleo a classificação de médio para pesado. As moléculas de asfaltenos são constituídas principalmente por núcleos poliaromáticos ligados por cadeias laterais naftênicas e alifáticas e geralmente apresentam grupos funcionais variados contendo ácidos carboxílicos, amidas, aminas, álcoois e heterocíclicos contendo oxigênio, enxofre e/ou nitrogênio e certos metais como vanádio e níquel (THOMAS, 2004).

A classificação do petróleo faz-se através do Grau API (Equação 1) que é uma escala hidrométrica idealizada pelo American Petroleum Institute - API, juntamente com a National Bureau of Standards e utilizada para medir a densidade relativa de líquidos. Densidade relativa de um produto é definida como a relação entre a massa específica desse produto a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão a mesma ou diferente temperatura. A densidade do petróleo é importante porque ela reflete o conteúdo de frações leves e pesadas do cru, trata-se de uma propriedade aditiva em base volumétrica. A densidade é medida relativamente à densidade da água e deve ser obtida a 60 °F (temperatura padrão EUA), correspondente a 15,55 °C.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{DR(60^{\circ}F)} - 131.5 \quad (1)$$

Menor API indica maior densidade, significa composição mais rica em hidrocarbonetos pesados com potencial de geração de derivados mais pesados (de menor valor de mercado). Quanto maior o grau API, maior o valor do produto no mercado.

A Tabela 1 apresenta a classificação do petróleo tendo em conta a sua densidade (°API).

**Tabela 1.** Classificação do petróleo relativamente à densidade (°API). Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)

Densidade (°API)	Classificação
API > 40	Extra-leve
40 > API > 33	Leve
33 > API > 27	Médio
27 > API > 19	Pesado
19 > API > 15	Extra-pesado
API < 15	Asfáltico

O grau de API permite classificar o petróleo em:

- Petróleo extra-leve: possui °API maior que 40.
- Petróleo leve ou de base Parafínica: possui °API maior que 33. Contém, além de alcanos, uma porcentagem de 15 a 25 % de cicloalcanos.
- Petróleo médio ou de base Naftênica: possui °API entre 27 e 33. Além de alcanos, contém também de 25 a 30 % de hidrocarbonetos aromáticos.
- Petróleo pesado ou de base Aromática: possui °API menor que 27 e é constituído, praticamente, somente de hidrocarbonetos aromáticos.
- Petróleo extra-pesado: possui °API menor que 15.

## 2.2. O Pré-Sal

As atividades de petróleo *offshore*, pelos desafios tecnológicos que geram, mostram que não é possível o avanço nas explorações e na produção em águas profundas sem a permanente conquista de novas informações e pesquisas.

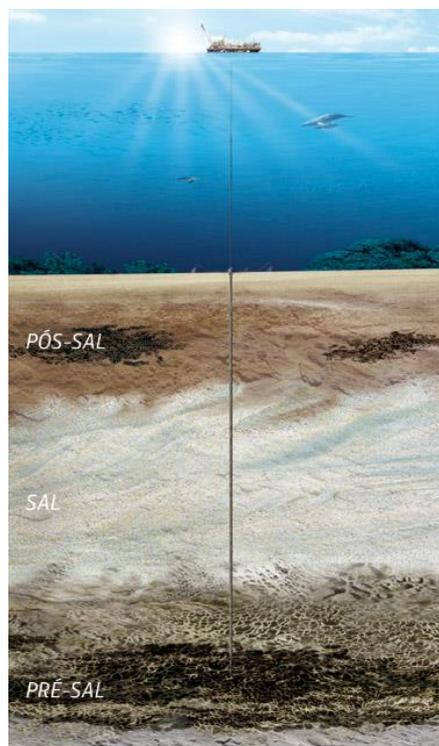
Quanto maiores as profundidades mais elevados são os desafios a serem superados, uma vez que o aumento das distâncias acentua as dificuldades que advêm das condições físicas e ambientais prevalentes no mar.

As altas proporções de impurezas encontradas em reservatórios de petróleo no mar, tais como o gás sulfídrico e o dióxido de carbono provocam corrosão nos materiais e equipamentos que entram em contato com os hidrocarbonetos extraídos. Sotomayor (2003) apresentou os seguintes problemas de corrosão: corrosão por ácido carbônico, corrosão localizada por sulfetos, cloretos e pelo oxigênio, corrosões em operações de acidificação, corrosão sob tensão.

O pré-sal (Figura 1) é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos no espaço geográfico criado pela separação dos continentes Americano e Africano, que começou há cerca de 150 milhões de anos. Entre os dois continentes formaram-se, inicialmente, grandes depressões, que deram origem a lagos onde se depositaram, ao longo de milhões de anos, as rochas geradoras de petróleo do pré-sal. Como todos os rios dos continentes que se separavam corriam para as regiões mais baixas, grandes volumes de matéria orgânica se depositaram. À medida que os continentes se distanciavam, os materiais orgânicos, então acumulados nesse novo espaço, foram sendo cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, que então se formava. Dava-se início à formação de uma camada de sal que atualmente chega até 2 mil metros de espessura. Essa camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica

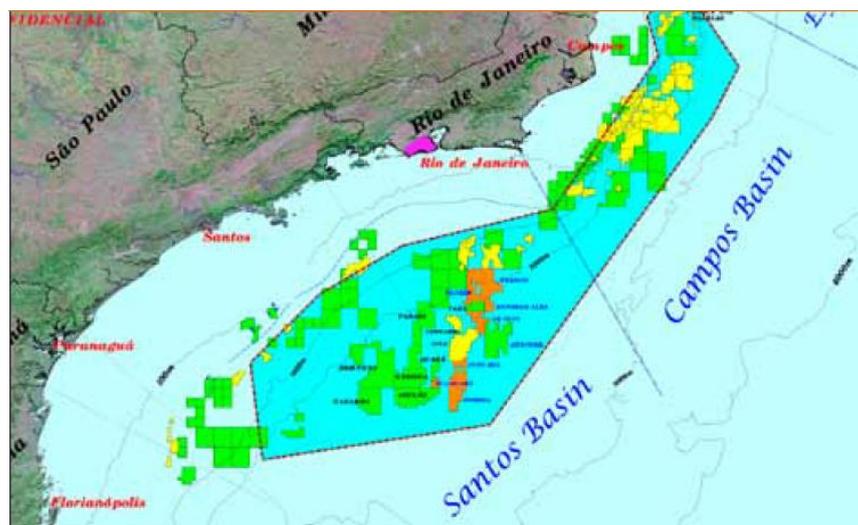
acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos a transformassem em hidrocarbonetos (petróleo e gás natural) (MORAIS, 2013).

**Figura 1.** Representação esquemática da Província Pré-Sal. Fonte: (MORAIS, 2013)



As rochas constituintes do Pré-sal estendem-se por cerca de 800 quilômetros da plataforma marítima brasileira, do norte da Bacia de Campos ao sul da Bacia de Santos, compreendendo uma faixa que se estende do litoral sul do estado do Espírito Santo ao Estado de Santa Catarina, com largura máxima 200 km. Comprimidas abaixo da extensa camada de sal, a 3.000 metros abaixo do solo marinho, as rochas sedimentares do Pré-sal apresentam alto potencial para a exploração de petróleo (MORAIS, 2013). A Figura 2 apresenta a área de ocorrência do Pré-sal.

**Figura 2.** Área de ocorrência da Província Pré-Sal. Fonte: (ESTRELLA, 2011).



A exploração, a produção e o transporte de hidrocarbonetos no Pré-sal exigem o desenvolvimento de novas tecnologias e novos procedimentos operacionais nas perfurações, na extração e no processamento dos hidrocarbonetos nas plataformas, apropriados às condições prevalentes no Pré-sal, assim como a adaptação de tecnologias já provadas em outros campos de petróleo. Os desafios decorrem, em termos gerais, das condições ambientais e físicas presentes na produção *offshore*. Entre as condições difíceis que se apresentam, Beltrão e seus colaboradores (BELTRÃO, 2009) citam: reservatórios localizados em profundidades totais acima de 5.000 metros, sob camadas de sal até 2.000 metros; alta razão de gás natural livre no escoamento gás-óleo; alta presença de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S nos hidrocarbonetos, além de altas pressões e altas temperaturas no ambiente submarino.

As perfurações no Pré-sal e o revestimento dos poços apresentam dificuldades em razão dos vários tipos de sal ao longo da camada, com suas diferentes taxas de deformação, que podem provocar o aprisionamento de tubos durante as perfurações e o colapso da coluna de revestimento; as movimentações da camada de sal e as altas pressões e temperaturas podem provocar danos nos revestimentos e causar o fechamento ou mesmo a perda do poço (MORAIS, 2013). Os primeiros testes realizados nos poços do Pré-sal de Santos indicaram alta presença de H<sub>2</sub>S e altos teores de CO<sub>2</sub> associados ao gás natural, em proporção média de 12%, que pode variar de 8% a mais de 30%, representando um problema a ser equacionado, dada a necessidade de se limitar as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera (BELTRÃO, 2009; NETO *et al.*, 2009). O CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S existentes nos hidrocarbonetos do Pré-sal, e ainda a alta presença de cloreto na água, constituem elementos contaminantes, com potenciais efeitos de corrosão nos materiais fabricados em aço que ficarão expostos aos fluidos produzidos, como a coluna de produção no

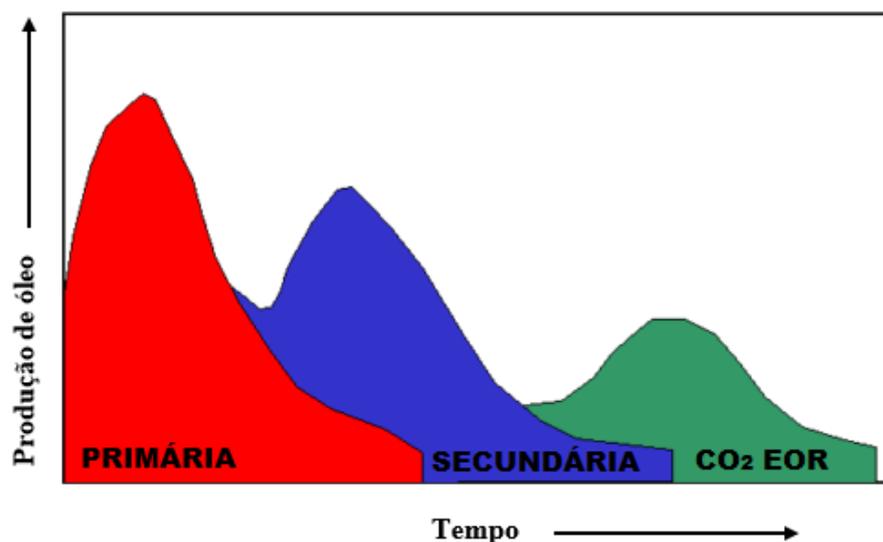
interior dos poços e os *risers* de aço; pode ocorrer ainda fadiga nos materiais devido à presença de H<sub>2</sub>S (SOTOMAYOR, 2003).

### 2.3. Recuperação Avançada de Petróleo (EOR)

Tzimas *et al.* (2005) afirma que as técnicas de recuperação de óleo foram, tradicionalmente, agrupadas em três categorias, tendo por base a ordem pela qual são implementadas num campo de petróleo típico: recuperação de óleo primária, secundária e terciária (Figura 3). A primeira etapa de recuperação (ou recuperação primária de petróleo) ocorre através de mecanismos naturais que envolvem o deslocamento de água e a expansão de gás natural do próprio reservatório, respondendo tipicamente por 5-15% da produção. A produção pode ser descrita em quatro etapas:

- o petróleo alcança a superfície;
- ocorre a separação trifásica dos fluidos de petróleo - água, óleo, gás;
- os sedimentos e impurezas indesejadas das três fases são removidos (o óleo é submetido a processos de desidratação, redução da concentração de sal e remoção do teor de compostos de enxofre, e o gás natural por sua vez, é condicionado através da remoção de líquidos, gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, e vapor de água);
- o óleo segue para os tanques de armazenamento e transporte, a água para os poços de injeção, tratamento ou descarte e o gás natural segue para a estação de compressão, transporte ou injeção.

**Figura 3.** Sequência típica de métodos de recuperação num campo de produção de petróleo. Fonte: (TZIMAS *et al.*, 2005), adaptada pelo autor.



Uma vez que o processo de produção é iniciado, ocorre a queda natural de pressão interna do poço, e torna-se necessário o emprego de energia para dar continuidade à elevação do óleo e recondicionar o desempenho produtivo. Neste estágio, os métodos de recuperação secundária são aplicados, através do aumento da pressão do reservatório por injeção de fluidos, geralmente água, proveniente da própria formação, ou de alguma outra fonte subterrânea ou superficial. Em média, o fator de recuperação, após as operações de recuperação primária e secundária de petróleo, está entre 30 e 50%.

A recuperação avançada de petróleo (EOR) é um termo genérico para as técnicas de recuperação terciária de petróleo que aumentam a quantidade de óleo que pode ser extraída de um campo de petróleo.

As técnicas de EOR aumentam a recuperação de petróleo através do uso de calor, químicos ou solventes e são utilizadas depois das recuperações primária e secundária terem sido esgotadas.

Uma dessas técnicas EOR baseia-se no uso de dióxido de carbono. A injeção de CO<sub>2</sub> a alta pressão em um reservatório de óleo pode mobilizar o óleo que não foi extraído usando métodos tradicionais. Além disso, uma fração do CO<sub>2</sub> injetado permanece armazenada no subterrâneo, o que é útil para combater a mudança climática global, já que o CO<sub>2</sub> é um gás de efeito de estufa. A técnica consiste na injeção de CO<sub>2</sub> na cabeça do poço para melhorar a recuperação do petróleo pela diminuição de sua viscosidade e da sua tensão interfacial (ASGHARI *et al.*, 2006; COONEY *et al.*, 2015). O dióxido de carbono tem duas vantagens que tornam a sua injeção nos poros de uma rocha, uma boa escolha para ajudar ao movimento do petróleo, tais como, a sua elevada miscibilidade com o petróleo e o fato de ser mais barato que outros solventes, igualmente miscíveis. Uma desvantagem do uso do dióxido de carbono é o fato deste levar à precipitação dos asfaltenos o que, dependendo do tipo de óleo presente no reservatório, pode tornar o seu uso desfavorável.

Atualmente, um número limitado de campos petrolíferos é explorado em todo o mundo usando a técnica EOR baseada em CO<sub>2</sub> (EOR CO<sub>2</sub>). A principal barreira para a posterior implementação da técnica é a economia do suprimento de CO<sub>2</sub>. A técnica é atualmente implementada apenas em regiões onde o CO<sub>2</sub> está disponível em grandes quantidades e a um custo muito baixo. Em quase todos esses casos, o CO<sub>2</sub> é originário de reservatórios naturais subterrâneos.

Quando o CO<sub>2</sub> é injetado em um reservatório de óleo, torna-se solúvel com o óleo residual e com os hidrocarbonetos leves do óleo. Com altas pressões, a densidade de CO<sub>2</sub> é

maior e a solubilidade aumenta. Quando o óleo contém um maior volume de hidrocarbonetos leves, a dissolução também é melhor.

#### **2.4. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões – Estudo de Métodos Experimentais**

O conhecimento do equilíbrio de fases a altas pressões é de elevada importância para a compreensão da técnica e dos processos naturais que ocorrem a altas pressões. É essencial para o projeto e otimização de processos químicos a altas pressões e operações de separação. Um exemplo da necessidade do equilíbrio de fases a altas pressões é a simulação de reservatórios de petróleo, recuperação do óleo, o transporte e armazenamento do gás natural (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros, podendo as aplicações práticas destes resultados experimentais serem feitas de duas maneiras:

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;
- Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse.

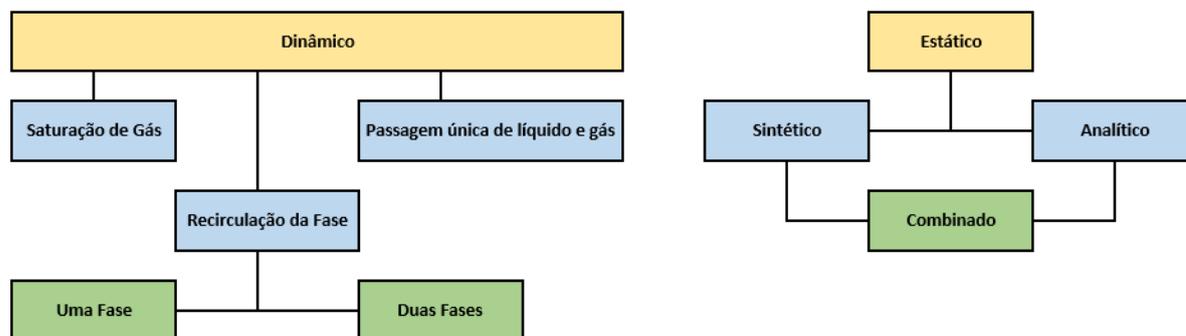
Os métodos de cálculo de equilíbrio de fases usando modelos termodinâmicos avançados e sistemas complexos podem ser encontrados na literatura (MICHELSEN & MOLLERUP, 2007).

A medida de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a elevadas temperaturas e pressões é importante para desenvolver estudos teóricos termodinâmicos de misturas visto que as predições do ELV em altas pressões não se encontram totalmente desenvolvidos e existem ainda poucos dados o que pode impedir os projetos práticos.

Dependendo do objetivo final da pesquisa e a finalidade dos dados, existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de ELV em altas pressões, com suas vantagens e desvantagens. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (CHRISTOV & DOHRN, 2002; DOHRN & BRUNNER, 1995; DOHRN *et al.*, 2010; RAAL *et al.*, 1997). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Raal *et al.* (1997), em geral, esses dispositivos podem ser classificados quanto à circulação das fases e quanto à amostragem, sendo apresentada, seguidamente, essa classificação. A Figura 4 apresenta uma classificação dos métodos experimentais com ELV. A classificação depende se o líquido, o vapor, ou ambos, circulam

pela célula de equilíbrio. Se existir circulação, temos o método dinâmico, se não houver circulação, temos o método estático.

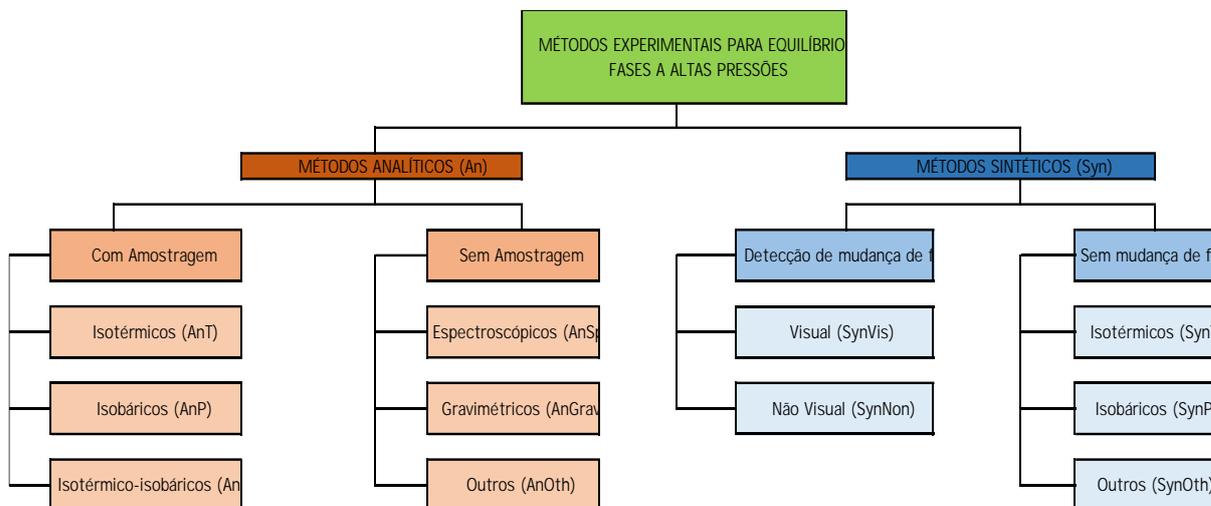
**Figura 4.** Classificação dos métodos experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Fonte: (RAAL *et al.*, 1997), adaptada pelo autor.



A subdivisão do método estático depende se há amostragem de fases, ou não. Se existir amostragem tem-se o método estático – analítico, se não existir amostragem tem-se o método estático – sintético. A subdivisão do método dinâmico está relacionada com a circulação das fases: vapor, líquida, ou ambas. Todos os métodos dinâmicos são analíticos por natureza.

Segundo Christov & Dohrn (2002), os métodos experimentais para o equilíbrio de fases podem ser classificados em analíticos ou sintéticos (Figura 5). Esta classificação baseia-se na composição das fases sob estudo, tendo por base se as fases são determinadas por análise da amostra ou de forma sintética, conhecendo-se previamente a composição da mistura ao longo do experimento, seja pela adição dos componentes puros ou por cálculos de balanços mássicos. Logo, no método sintético uma mistura de composição conhecida é preparada e o seu comportamento é observado como uma função da pressão e da temperatura. O estudo teve como principal objetivo a apresentação dos métodos analíticos e sintéticos usualmente utilizados no meio científico, com uma explicação sucinta dos mesmos. São apresentados inicialmente os métodos analíticos e em seguida os métodos sintéticos.

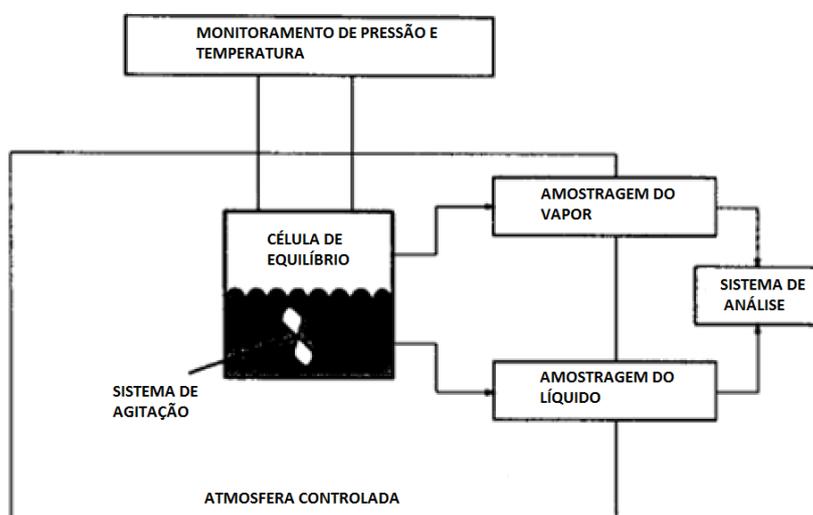
**Figura 5.** Classificação de métodos experimentais para equilíbrio de fases a altas pressões. Fonte: (CHRISTOV & DOHRN, 2002), adaptada pelo autor.



### 2.3.1. Métodos Analíticos (An)

Os métodos analíticos (*An*) envolvem a determinação analítica da composição de fases coexistentes. Quando a célula de equilíbrio está carregada com os componentes, no início do experimento, a composição global da mistura não é totalmente conhecida. Após a colocação da mistura às condições de pressão e temperatura desejadas e da separação da mistura em duas ou mais fases, a composição das fases é analisada à pressão ambiente, retirando uma amostra do sistema e usando métodos físico-químicos ou, a análise é realizada dentro da célula de equilíbrio a alta pressão (Figura 6).

**Figura 6.** Esquema ilustrativo do método estático analítico. Fonte: (RAAL *et al.*, 1997), adaptada pelo autor.



Os métodos analíticos com amostragem podem ser classificados, dependendo da finalidade do experimento, em métodos isotérmicos (*AnT*), métodos isotérmicos – isobáricos (*AnPT*) e métodos isobáricos (*AnP*). Retirar uma quantidade grande de amostra do sistema provoca uma queda de pressão considerável, o que leva a distúrbios significativos no equilíbrio de fases. A queda de pressão acentuada pode ser evitada usando uma célula de volume variável (*Var*), utilizando uma autoclave com buffer em combinação com uma bomba seringa. Outra forma é, antes da redução da pressão, bloquear (*Blo*) o volume da amostra do conteúdo restante da célula de equilíbrio. Os resultados deste tipo de equipamento experimental são diagramas de fases isotérmicos e/ou isobáricos (DOHRN *et al.*, 2012).

### 2.3.1.1. Métodos Analíticos Isotérmicos (*AnT*)

Nos métodos isotérmicos a temperatura é mantida constante durante o processo de equilíbrio, isto é, quando o sistema está em contato com um reservatório aquecido. A pressão e a composição das fases atingem valores de equilíbrio, dependendo de outras variáveis, tais como o número de moles e o volume. No início do experimento, uma célula de equilíbrio é carregada com os componentes de interesse. A pressão é ajustada num valor acima ou abaixo do valor desejado de equilíbrio, dependendo de como o equilíbrio vai alterar a pressão. Depois da temperatura desejada ser atingida, a mistura é mantida a temperatura constante. Provocando a agitação do sistema, ou recirculando uma ou mais fases, o tempo para obtenção do equilíbrio é reduzido substancialmente. Usualmente, as condições de equilíbrio são mantidas pelo menos durante 30 minutos após ser atingida a pressão desejada. Antes de serem retiradas do sistema amostras das fases coexistentes, a mistura está em descanso, sem ser sujeita a agitação, ou recirculação de fases, de forma a permitir a separação das mesmas. De outra forma, a amostra pode não estar homogênea e conter material de outra fase, como bolhas ou mesmo partículas sólidas (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

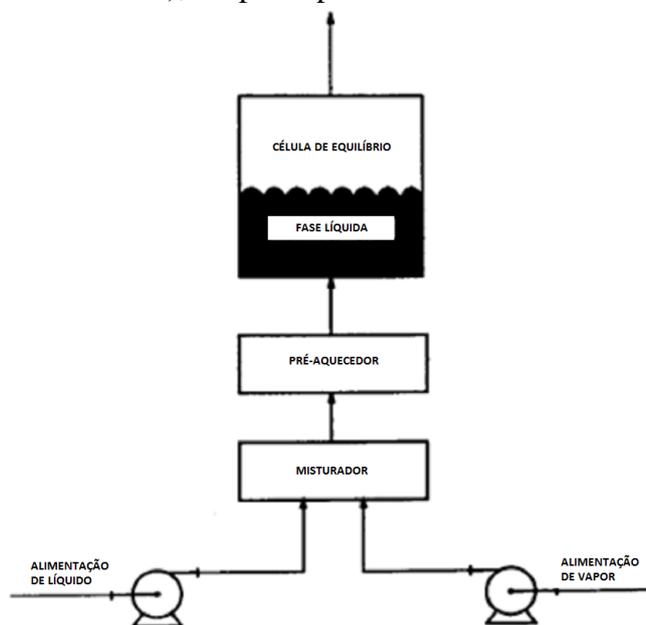
### 2.3.1.2. Métodos Analíticos Isobáricos e Isotérmicos (*AnPT*)

Nos métodos isotérmicos – isobáricos, também chamados de métodos dinâmicos, uma ou mais correntes de fluido são continuamente bombeadas na célula de equilíbrio termostatizada. A pressão é mantida constante durante o experimento através do controle da corrente de efluente, usualmente, a corrente de vapor.

### 2.3.1.2.1. Métodos Contínuos (*AnPTCon*)

Nos métodos contínuos, bombas de alta pressão estão acopladas a um misturador, com os componentes pré-aquecidos, onde a temperatura desejada e o equilíbrio de fases são atingidos (Figura 7). A corrente de vapor é separada do misturador e adicionada a uma célula de equilíbrio onde se dá a separação em uma fase líquida e uma fase de vapor. Amostras de ambas as fases são retiradas continuamente, despressurizadas, acumuladas e analisadas no final do experimento. A pressão é ajustada através do controle da corrente de vapor da fase de topo (RAAL *et al.*, 1997).

**Figura 7.** Esquema ilustrativo do método de fluxo contínuo. Fonte: (RAAL *et al.*, 1997), adaptada pelo autor.



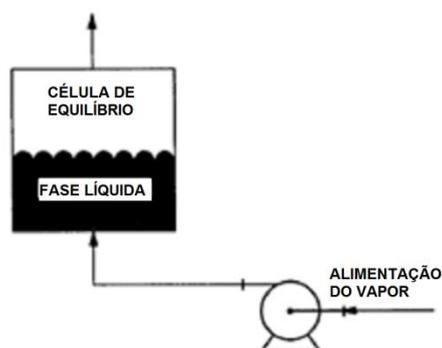
Os métodos contínuos têm como vantagem a amostragem não provocar distúrbios no equilíbrio do sistema. Se forem necessárias amostras grandes para realizar análises, a duração do experimento pode ser estendida para que se acumule mais material. As medições a altas temperaturas são possíveis, sem a decomposição térmica ou reações de polimerização, devido ao baixo tempo de residência dos componentes no aparato experimental (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

### 2.3.1.2.2. Métodos Semi-Contínuos (*AnPTSem*)

Nos métodos semi-contínuos apenas uma fase circula enquanto a outra fase permanece na célula de equilíbrio (Figura 8). Os métodos semi-contínuos podem ser também chamados de

“método da saturação do gás”. Uma corrente de gás a alta pressão é circulada por duas células em série contendo o líquido.

**Figura 8.** Esquema ilustrativo do método da saturação do gás. Fonte: (RAAL *et al.*, 1997), adaptada pelo autor.



A primeira célula tem a função de pressurização e a segunda célula é para o equilíbrio. Quando o equilíbrio é atingido, a pressão da fase de vapor é reduzida e o líquido condensado recolhido. A quantidade de gás não condensado pode ser determinada volumetricamente.

Muitas vezes, apenas a composição da fase gasosa é analisada. A composição da fase de vapor pode ser determinada por métodos espectroscópicos, análise com HPLC, entre outros. Para este tipo de medições, não são necessárias amostras da fase condensada. Quando um método semi-contínuo é usado para análises de equilíbrio líquido-vapor, a composição da fase líquida tem que ser determinada. Neste caso, uma amostra da fase líquida é retirada através do tubo, despressurizada e analisada (RAAL *et al.*, 1997).

#### 2.3.1.2.3. Métodos Cromatográficos (*AnPTChro*)

A medição por cromatografia necessita da retenção do soluto numa coluna cromatográfica e relacionada com a energia de Gibbs da transferência do soluto entre o estado estacionário e a fase em movimento. Os métodos cromatográficos têm a vantagem de possibilitarem as propriedades de equilíbrio e os coeficientes de difusão em um único experimento.

#### 2.3.1.3. Métodos Analíticos Isobáricos (*AnP*)

A temperatura de ebulição de uma mistura é medida em condições isobáricas e as composições de fase são determinadas após a amostragem e análise das mesmas. Tipicamente,

os experimentos isobáricos são realizados em ebuliômetros. As fases de líquido e de vapor são separadas, recolhidas e analisadas. As composições de líquido e de vapor alteram-se ao longo do tempo e atingem o estado de equilíbrio. Usualmente, os métodos analíticos isobáricos são usados para experimentos a baixas pressões. Este método é também chamado de método “dinâmico” de ELV (FONSECA *et al.*, 2010).

#### **2.3.1.4. Métodos Analíticos Espectroscópicos (*AnSpec*)**

Métodos espectroscópicos permitem a análise da composição de fases a altas pressões sem a necessidade de retirar amostras, isto é, são utilizados espectroscopia de infravermelhos para a análise. A vantagem de não ser necessário fazer amostragem compensa a necessidade das calibrações do equipamento a altas pressões. Este método é ainda pouco utilizado para este tipo de análise (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

#### **2.3.1.5. Métodos Analíticos Gravimétricos (*AnGrav*)**

Nos métodos gravimétricos a massa do condensado em equilíbrio com a fase fluida é determinada. Usando informação adicional como a densidade das fases, a composição das fases pode ser determinada. Para a análise são usualmente usadas eletrobalanças. Uma suspensão eletromagnética, controlada eletronicamente, é usada para transmitir a força necessária da amostra retida, num vaso pressurizado, a uma micro-balança. A micro-balança consiste numa eletrobalança com componentes para recepção da amostra e contrapesos dentro de um vaso pressurizado de aço. Neste método, particularmente a altas pressões, a informação exata da densidade da fase fluida e a densidade e o volume da fase condensada são essenciais. Dado este problema, o método é geralmente usado em conjunto com outros métodos (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

#### **2.3.2. Métodos Sintéticos (*Syn*)**

Os métodos sintéticos têm por base a preparação de uma mistura de composição totalmente conhecida. Esta mistura é colocada numa célula de equilíbrio e o comportamento do equilíbrio de fases é monitorado e propriedades como temperatura e pressão são verificadas no equilíbrio.

Não é necessário qualquer tipo de amostragem. Os métodos sintéticos podem ser aplicados com ou sem transição de fases. Em ambos os casos, uma mistura de composição precisa é preparada.

Nos métodos sintéticos com transição de fases os valores da temperatura e da pressão são ajustados para que a mistura seja homogênea, existe uma única fase. Depois a temperatura e a pressão são variadas até que se comece a formar uma nova fase, duas fases passam a existir. A composição da primeira fase é conhecida, sendo considerada igual à composição inicial do sistema, a composição da segunda fase formada não é conhecida. Cada experimento realizado fornece um ponto PTx do envelope de fases. Para provocar a transição de fases, pode variar-se a temperatura, a pressão ou, alterar a concentração global. Quando o procedimento é repetido com uma concentração da solução diferente, é encontrado outro ponto do envelope de fases.

Dependendo da forma como a transição de fases é detectada, os métodos sintéticos com transição de fases podem ser divididos em visuais (SynVis) e não visuais (SynNon). Nos métodos sintéticos sem transição de fases, propriedades de equilíbrio, como a pressão, temperatura, volumes de fases e densidades são medidas e as composições das fases são calculadas usando balanços materiais. Estes métodos podem ser divididos em isotérmicos (SynT), isobáricos (SynP) e outros (SynOth).

Os métodos sintéticos podem ser usados sempre que os métodos analíticos falham, isto é, sempre que a transição de fases é difícil de observar devido à similaridade das densidades das fases.

A parte experimental é normalmente simples e rápida. A inexistência de amostragem permite que a célula de equilíbrio possa ser pequena. O resultado experimental para este tipo de equipamento são diagramas de fases com isopletras (diagramas de fase  $P$ - $T$  a composição constante), ou diagramas de fase isotérmicos e/ou isobáricos (DOHRN *et al.*, 2012).

### 2.3.2.1. Métodos Sintéticos Visuais (*SynVis*)

O aparecimento de uma nova fase é, usualmente, detectado por observação visual, resultante da turbidez do menisco na célula. Para sistemas isotópicos, onde as fases coexistentes têm aproximadamente o mesmo índice refrativo, a observação visual é impossível. O método sintético visual pode ser usado, não só para a determinação do equilíbrio líquido vapor, mas também para estudar comportamentos de fases complexos, isto é, sistemas multifases. Os métodos sintéticos visuais são muito utilizados (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

### 2.3.2.2. Métodos Sintéticos Não Visuais (SynNon)

Em alternativa à observação visual, outras propriedades físicas podem ser monitoradas para detectar a transição de fases. Por exemplo, se o volume total da célula pode ser medido minuciosamente, o aparecimento de uma nova fase pode ser determinado pela mudança abrupta da curva plotada de pressão-volume. Como alternativa, medições PVT podem ser realizadas e a interseção das isocóricas pode ser usada para determinar os pontos onde coexistem as fases (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

### 2.3.2.3. Métodos Sintéticos Isotérmicos (SynT)

Métodos sintéticos isotérmicos são efetuados sem transição de fases, onde a pressão de uma mistura sintetizada é medida em condições isotérmicas e a composição das fases é calculada por balanços materiais. No início do experimento, a célula de equilíbrio é carregada com uma quantidade conhecida do primeiro componente, evacuada e termostalizada a uma dada temperatura. Depois, uma quantidade do segundo componente é adicionada enquanto a pressão aumenta. O segundo componente dissolve-se na fase líquida, o que leva a uma queda de pressão na célula. Após o equilíbrio, a pressão e a temperatura são registradas. Não são recolhidas amostras. A composição da fase de vapor é calculada utilizando um modelo de equilíbrio de fases ou assumindo que só contém o gás puro. A composição da fase líquida é calculada usando balanços materiais, tendo por base, a composição total, a composição da fase de vapor, densidade das fases e os volumes. A repetição da adição do segundo componente à célula irá dar origem a diversos pontos ao longo da linha de ponto de bolha (FONSECA *et al.*, 2010).

### 2.3.2.4. Métodos Sintéticos Isobáricos (SynP)

A temperatura de bolha de uma mistura sintetizada é medida em condições isobáricas e a composição das fases é calculada usando balanços materiais. Este método é também realizado sem que ocorra transição de fases. Quando usado para um componente puro, a composição é sempre conhecida, obtendo-se a pressão de vapor do componente. Estes experimentos são, usualmente, efetuados em ebuliômetros. Um ebuliômetro é inicialmente usado para determinar o peso molecular das substâncias, medindo as alterações do ponto de

bolha da água causadas pela presença da substância desconhecida. Dois ebuliômetros podem ser usados para a determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita. A diferença de temperatura entre um ebuliômetro contendo a primeira substância (pura), e o segundo ebuliômetro (à mesma Pressão), carregado com a primeira substância e contendo uma pequena quantidade do segundo componente (solução diluída) é medida. A diferença das temperaturas de bolha permite calcular os coeficientes de atividade na diluição infinita. Este método é usado normalmente para obter dados a baixas pressões (CHRISTOV & DOHRN, 2002).

A escolha de um método analítico e/ou um método sintético depende de diversos fatores, sendo que o principal diz respeito ao tipo de informação que se pretende extrair do trabalho científico. Dependendo do estudo que se pretende realizar, devem ser avaliados os métodos disponíveis, a sua aplicabilidade e a disponibilidade de recursos para realização do trabalho científico. Equipamentos mais específicos e complexos terão, certamente, custo mais elevados, quer de aquisição, quer de posterior manutenção.

Nesta pesquisa foram usados os métodos sintético visual e sintético não visual. A escolha dos métodos teve-se à célula existente no laboratório. A mesma célula permitiu os experimentos visuais e não visuais, como aprofundado no capítulo 4.

## 2.4. Equações de Estado

A maioria dos cálculos de Pressão-Volume-Temperatura (*PVT*) efetuados para misturas de gás e petróleo são baseados em equações de estado cúbicas. A primeira equação de estado cúbica data de 1873 e foi desenvolvida por Van der Waals, mas levou mais de 100 anos para que a indústria petrolífera aceitasse estas equações como uma ferramenta viável e útil para a engenharia do petróleo (BAHADORI, 2016; PEDERSEN & CHRISTENSEN, 2007).

A primeira equação de estado cúbica a ser difundida foi a de Redlich & Kwong (1949) alterada por Soave (1972) originando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Peng & Robinson (1976) desenvolveram a equação de estado de Peng - Robinson. Pénélox *et al.* (1982) apresentaram uma alteração no conceito de volume melhorando a predição da densidade da fase líquida das duas equações. A tecnologia computacional tornou possível, apenas em segundos, o cálculo de equilíbrio de fases multicomponente e de propriedades físicas tendo por base termodinâmica uma equação de estado.

### 2.4.1. Equações de Estado Cúbicas (EdE)

A primeira equação de estado cúbica que tentou expressar matematicamente o comportamento de mistura foi de Van der Waals em 1873 (Equação 2). Van der Waals sugeriu uma continuidade entre gases e líquidos, de modo que com apenas uma equação pudesse descrever o comportamento  $PVT$  da fase líquida e a fase de vapor. Para isso, introduziu, na sua equação, parâmetros de interação entre as moléculas, sendo um de atração (Equação 3) e um de repulsão (Equação 4).  $a$  e  $b$  são constantes positivas; quando são nulas obtém-se a equação dos gases perfeitos (PEDERSEN & CHRISTENSEN, 2007).

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

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (4)$$

A equação de Redlich-Kwong de 1949 (Equação 5), embora superior à equação de Van der Waals, executa mal no que diz respeito à fase líquida, portanto não pode ser usada para calcular com precisão o equilíbrio líquido-vapor. Pode, no entanto, ser usada em conjunto com correlações separadas para a fase líquida. As equações 6 e 7 representam os parâmetros de atração e repulsão, respetivamente. Esta equação é adequada para o cálculo de propriedades em fase gasosa, quando a relação entre a pressão do sistema e a pressão crítica (pressão reduzida) é inferior a metade da relação entre a temperatura do sistema com a temperatura crítica (Equação 8) (ECONOMOU & DONOHUE, 1996).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)} \quad (5)$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad (6)$$

$$b = \frac{0.08662RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$\frac{P}{P_c} = \frac{T}{2T_c} \quad (8)$$

Em 1972, Soave substituiu o termo  $1/(T^{1/2})$  da equação de Redlich-Kwong por uma função de  $\alpha(T, \omega)$ , envolvendo a temperatura e o fator acêntrico (Equação 9). A função  $\alpha$  foi concebida para ajustar os dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{V(V+b)} \quad (9)$$

No novo modelo proposto, a equação de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972),  $P$  é a pressão,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura e  $V$  é o volume molar. As constantes  $a$  e  $b$  (Equações 10 e 11) são positivas e representam as forças atrativas e repulsivas, respectivamente.

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} \quad (10)$$

$$b = \frac{0.08662RT_c}{P_c} \quad (11)$$

A letra grega  $\alpha$  representa uma equação polinomial que traduz a contribuição do fator acêntrico da substância (Equação 12).

$$\alpha(T) = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.17613\omega^2) \cdot (1 - T_r^{2.5})]^2 \quad (12)$$

Para misturas multicomponente observa-se que as interações entre as moléculas influenciam diretamente o equilíbrio de fases. Para ajustar a diferença entre o modelo teórico e o experimental surgirá nas equações de estado um novo parâmetro conhecido como parâmetro de interação binária, simbolizado como  $k_{ij}$ , onde o subscrito  $i$  e  $j$  representam as diferentes substâncias. Os parâmetros  $k_{ij}$  são calculados experimentalmente, mas existem maneiras de prever os valores dessa constante (Equação 13).

$$k_{ij} = v_i \left\{ 1 - \left[ \frac{2 \cdot (v_{ci}^{1/3} \cdot v_{cj}^{1/3})}{v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}} \right]^\theta \right\} \quad (13)$$

As constantes  $v_i$  e  $\theta$  são determinadas para cada equação de estado, ou ajustadas em sintonia à equação de estado para um sistema particular. Usualmente  $\theta = 0.6$ .

Aplicando a regra de mistura quadrática para os parâmetros da equação de estado obtêm-se as equações 14 a 17:

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \quad (14)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot \frac{b_i + b_j}{2} = \sum_i x_i \cdot b_i \quad (15)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (16)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (17)$$

Para expressar as forças de atração e repulsão entre moléculas não similares adiciona-se o novo parâmetro  $k_{ij}$  (Equação 18).

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

Podemos também aplicar esse parâmetro para forças repulsivas, particularmente para misturas com alta concentração de CO<sub>2</sub> (Equação 19).

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) \cdot (1 - l_{ij}) \quad (19)$$

Onde o parâmetro  $l_{ij}$  é o parâmetro de interação binária para forças repulsivas.

Em 1976 foi desenvolvida uma nova equação (Equação 20) conhecida como Peng-Robinson tendo em vista a satisfação das limitações dos modelos anteriores.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{V^2 + 2vb - b^2} \quad (20)$$

As equações 21 e 22 representam os parâmetros de atração e repulsão, respetivamente.

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (21)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad (22)$$

A Equação 23 representa a forma de cálculo do parâmetro  $\alpha(T)$  e a Equação 24 o parâmetro  $m$ , dependente do fator acêntrico.

$$\alpha(T) = \left( 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (23)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (24)$$

Mathias e Copeman em 1983 propuseram uma dependência da temperatura mais flexível para  $\alpha(T)$  (Equações 25 e 26).

$$\alpha(T) = \left[ 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2, T_r < 1 \quad (25)$$

$$\alpha(T) = \left( 1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2, T_r \geq 1 \quad (26)$$

Sendo os parâmetros  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  correlacionados com o fator acêntrico da seguinte forma pelas equações 27, 28 e 29, respectivamente.

$$C_1 = 1.0113\omega^2 + 1.1538\omega + 0.4021 \quad (27)$$

$$C_2 = 7.7867\omega^2 + 2.2590\omega - 0.2011 \quad (28)$$

$$C_3 = 2.8127\omega^2 - 1.0040\omega + 0.3964 \quad (29)$$

A equação de Mathias e Copeman reduz-se à Equação 23 quando  $C_1 = m$  e  $C_2 = C_3 = 0$ . Geralmente, as equações de dependência de temperatura de Mathias e Copeman são mais usadas para compostos não polares (Pedersen & Christensen, 2007). O uso de  $C_2$  e  $C_3$  justifica-se para compostos que apresentam polaridade e elevado peso molecular (CHIAVONE-FILHO *et al.*, 2001).

Em 1983, Adachi e Sugie apresentam uma outra equação de estado (ALS) que também descreve sistemas multicomponentes, apresentando uma flexibilidade maior do que a equação de estado de SRK e PR. Esta equação de estado apresenta um fator  $a$  mais do que SRK e PR, conforme se pode constatar na Equação 30:

$$P = \frac{RT}{V - b_1} - \frac{a(T)}{(V - b_2)(V + b_3)} \quad (30)$$

Os parâmetros  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são dependentes do fator acêntrico e podem ser obtidos pelas Equações 31, 32 e 33, respetivamente.

$$b_1 = (0.08974 - 0.03452 \omega + 0.0033 \omega^2) \frac{RT_c}{P_c} \quad (31)$$

$$b_2 = (0.0368 + 0.00405 \omega - 0.01073 \omega^2 + 0.00157 \omega^3) \frac{RT_c}{P_c} \quad (32)$$

$$b_3 = (0.154 + 0.14122 \omega - 0.00272 \omega^2 - 0.00484 \omega^3) \frac{RT_c}{P_c} \quad (33)$$

A equação de estado desenvolvida por Kontogeorgis *et al.* Em 1996 (Equação 34) conhecida por CPA (Cubic-Plus-Association) combina a equação de estado de SRK com o termo de associação química descrita na teoria de Wertheim (CHAPMAN *et al.*, 1990). Nessa teoria, o termo de associação leva em conta o local específico da interação, devido à ligação de hidrogênio entre moléculas com auto associação e a solvatação das moléculas.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} - \frac{0.5 RT}{V} \left( 1 + \frac{1}{V} \frac{\partial \ln g}{\partial \left(\frac{1}{V}\right)} \right) \sum x_i \sum (1 - x_{Ai}) \quad (34)$$

#### 2.4.2. Equações de Estado Não Cúbicas

Chapman *et al.*, 1990 propuseram o modelo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) capaz de determinar as propriedades de substâncias na fase líquida e na fase de vapor. O modelo foi desenvolvido a partir da teoria de perturbação termodinâmica de Wertheim (1984) e escrito em termos da energia livre de Helmholtz residual.

A forma geral de equação de estado SAFT proposta por Chapman *et al.* (1990) é representada pela equação 35:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (35)$$

onde os índices *res*, *hc*, *disp* e *assoc* representam, respetivamente, a propriedade residual, a contribuição da cadeia molecular rígida para a propriedade, a contribuição dispersiva e a contribuição de associação entre as moléculas.

No modelo SAFT, as interações repulsivas são totalmente representadas na contribuição da cadeia e esta não apresenta contribuição para as interações atrativas. Os demais termos contam somente para interações atrativas, sendo o termo dispersivo responsável por representar as forças geradas por indução, como forças de London. O termo de associação representa interações altamente direcionadas e de pequeno alcance como as pontes de hidrogênio.

A equação de Chapman *et al.* (1990) impunha a existência de uma cadeia formada pela ligação covalente entre esferas, a teoria de perturbação utilizada para representar as forças atrativas conferia somente às esferas a responsabilidade destas interações, sem considerar a estrutura da molécula formada.

As forças dispersivas aparecem pela indução de potenciais nas moléculas, o comportamento destas moléculas pode ser melhor representado se as interações atrativas de dispersão forem modeladas considerando a estrutura do corpo da molécula em estudo. Gross & Sadowski (2001) desenvolveram uma equação de estado para modelar as interações dispersivas geradas por uma cadeia molecular longa. Os autores introduziram o termo previamente desenvolvido como uma modificação da equação de estado SAFT visando a modelagem de substâncias que não apresentavam sítios de associação mas que tinham um corpo molecular de estrutura relevante, no que respeita as interações atrativas. Com estas alterações, Gross & Sadowski propuseram em 2001 a equação de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*). Na PC-SAFT os termos da esfera e da cadeia rígidas mantêm-se inalterados, o termo de associação é omitido e um novo termo para representar as interações dispersivas é considerado.

A Equação 36 expressa-se em termos do fator de compressibilidade ( $Z$ ). Os termos  $Z_{hc}$  e  $Z_{disp}$  representam os termos repulsivos e atrativos, respetivamente (PEDERSEN & CHRISTENSEN, 2007).

Similarmente à equação do Virial, a PC-SAFT expressa o fator de compressibilidade como um desvio do fator de compressibilidade do gás ideal (1.0).

$$Z = 1 + z_{hc} + Z_{disp} \quad (36)$$

$Z_{hc}$  é a contribuição da cadeia pesada para o fator de compressibilidade contando para as interações repulsivas das moléculas e  $Z_{disp}$  é o termo atrativo (dispersivo).

Nesta pesquisa foram usadas duas equações de estado cúbicas, a equação de estado de SRK para as amostras sintéticas e a equação de estado de ALS para as amostras de condensado de gás e de petróleo leve. Foram efetuadas simulações com várias equações de estado e verificou-se que os melhores ajustes diziam respeito às equações anteriormente mencionadas. O não uso das equações de estado cúbicas, como a PC-SAFT, deveu-se ao fato de se terem encontrado equações de estado cúbicas que representavam os sistemas em estudo.

## 2.5. Misturas Binárias

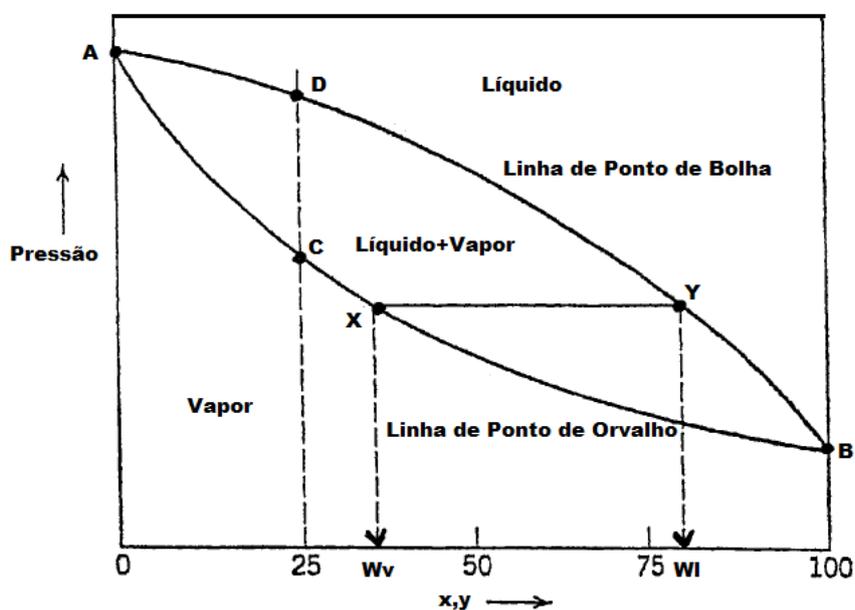
Uma característica muito importante quando se manuseiam misturas binárias é a variação das suas propriedades termodinâmicas e físicas de acordo com a composição do sistema. Portanto, é estritamente necessário especificar a composição da mistura em fração molar ou mássica. Normalmente especifica-se um dos componentes como sendo o mais volátil e o outro como o menos volátil, dependendo da sua pressão de vapor a uma determinada temperatura (AHMED, 2007).

### 2.5.1 Diagramas de fases típicos

Num sistema binário, duas fases podem coexistir em equilíbrio a várias pressões, mantendo-se a temperatura constante.

A Figura 9 representa um diagrama típico de pressão/composição para um sistema binário a uma dada temperatura. O componente 1 é descrito como a fração mais volátil e o componente 2 como a fração menos volátil. O ponto A representa a pressão de vapor do componente mais volátil e o ponto B representa a pressão de vapor do componente menos volátil.

**Figura 9.** Diagrama típico pressão vs composição para um sistema binário. Composição expressa em termos de fração mássica do componente menos volátil. Fonte: (AHMED, 2007) – adaptada pelo autor.



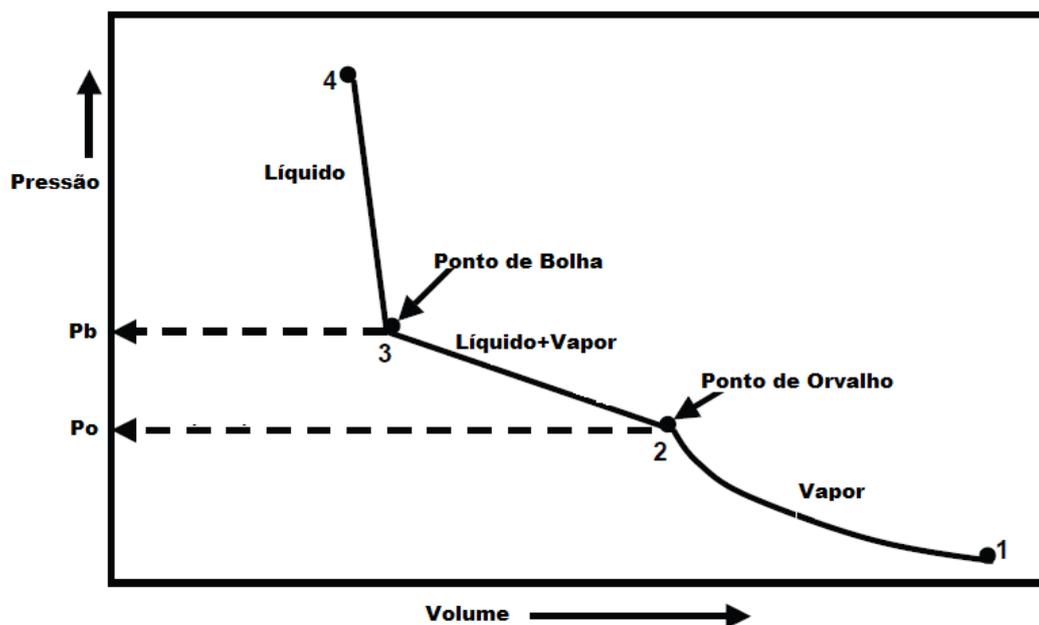
Assumindo a composição de 75% em massa para o componente 1 e 25% para o componente 2, esta mistura é caracterizada por um ponto de orvalho representado pelo ponto C e uma ponto de bolha representado por D. Diferentes combinações na composição dos dois componentes da mistura produzem diferentes valores de ponto de orvalho e de bolha. A área abaixo da linha de ponto de orvalho representa do vapor e a área acima da linha de ponto de bolha representa o líquido. A área situada entre as duas curvas representa a região de duas fases, onde o vapor e o líquido coexistem (AHMED, 2007).

A Figura 10 apresenta um diagrama isotérmico de Pressão – Volume para uma mistura binária. Considerando uma pressão  $p_1$  suficientemente baixa, para uma temperatura  $T_1$ , que todo o sistema se encontre na fase de vapor. Esta condição inicial de pressão e temperatura da mistura é representada pelo ponto 1 no diagrama  $p/V$ . Conforme a pressão vai aumentando isotermicamente o ponto 2 é alcançado, no qual uma quantidade infinitesimal de líquido é condensado. A pressão neste ponto é designada de ponto de orvalho,  $p_o$ , da mistura. De assinalar que no ponto de orvalho a composição da fase de vapor é igual à composição global da mistura binária.

Com a diminuição do volume total do sistema, por ação do pistão dentro da célula de equilíbrio, a pressão aumenta e uma quantidade elevada de líquido é condensado. Este processo de condensação é contínuo até se atingir o ponto 3. Neste ponto a pressão é designada de ponto de bolha,  $P_b$ .

À medida que o pistão é forçado mais para dentro do cilindro a pressão aumenta abruptamente, atingindo-se o ponto 4, com um decréscimo de volume correspondente (AHMED, 2007).

**Figura 10.** Diagrama isotérmico de Pressão – Volume para mistura binária.  
Fonte: (Ahmed, 2007) – adaptada pelo autor.

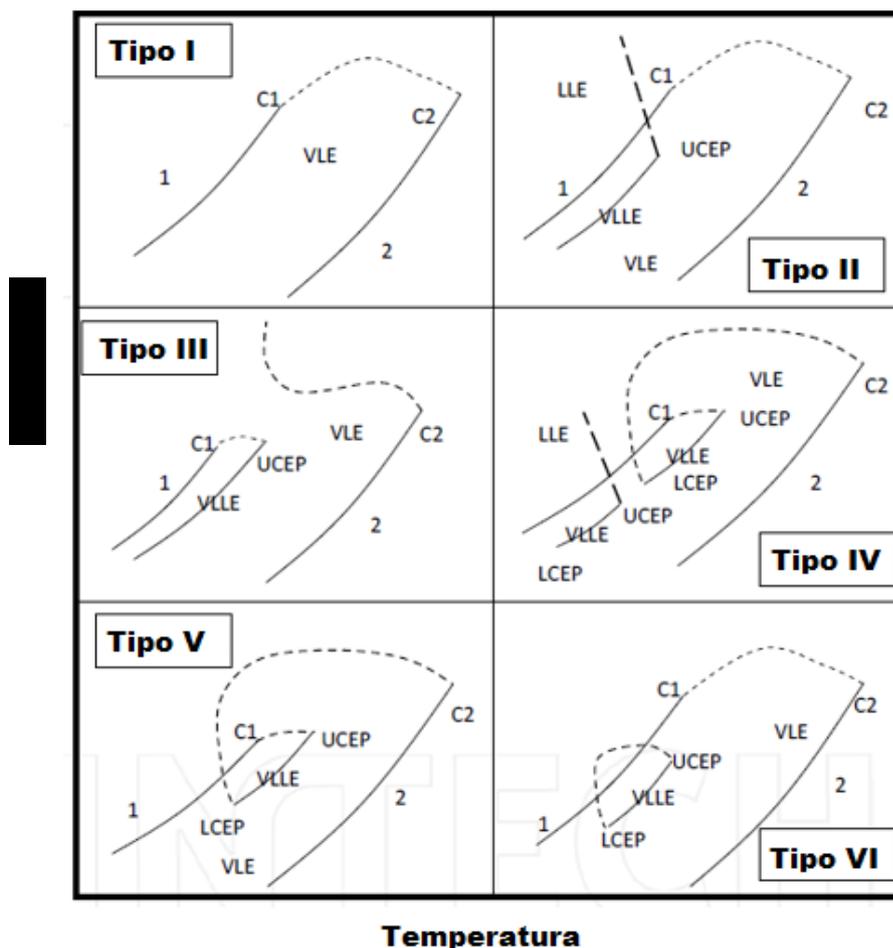


### 2.5.2. Classificação dos Diagramas de Fases para Misturas Binárias

A classificação dos diagramas de fases a altas pressões está baseada na relação das linhas críticas e na ausência ou presença de equilíbrio de três fases. Seguidamente, serão mostradas as classificações de diagramas de fases binários dada por Konynenburg & Scott (1980) (Figura 11).

Uma linha crítica forma-se através da união de infinitos pontos críticos. O ponto crítico de um fluido fica assim definido por meio de coordenadas  $PVT_x$ , sendo que as propriedades das duas fases (líquido + vapor; líquido + líquido) se tornam indistinguíveis e as propriedades físicas, como densidade, índice de refração, entre outras, ficam idênticas para as duas fases. Numa mistura binária, um ponto crítico pode existir em um intervalo de pressão, temperatura e concentração, perfazendo a linha crítica.

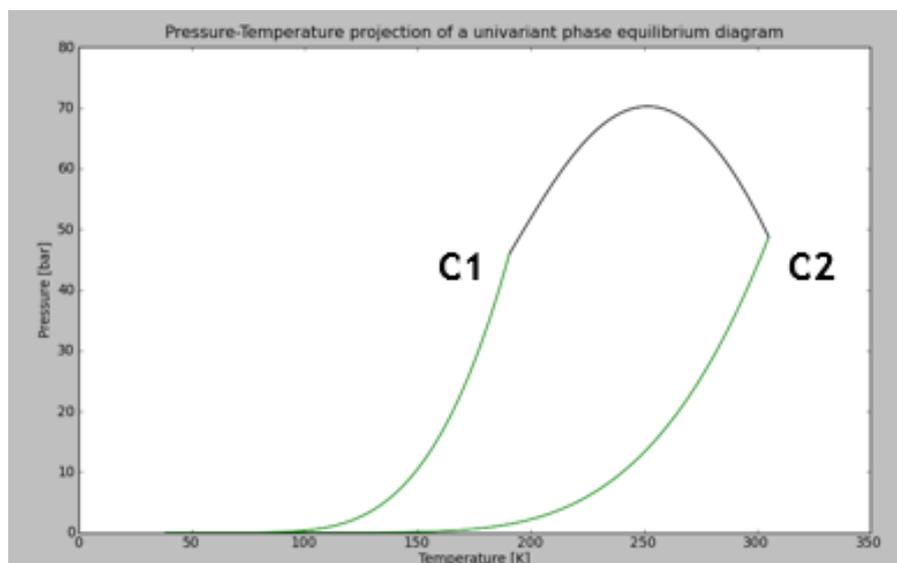
**Figura 11.** Imagem ilustrativa dos seis principais tipos de diagramas de fase para misturas binárias. Fonte: (KONYNENBURG & SCOTT, 1980) – adaptada pelo autor.



### 2.5.2.1. Tipo I

O comportamento de uma mistura binária do Tipo I é caracterizado por uma única linha crítica que conecta em forma contínua os pontos críticos dos componentes puros  $C_1$  e  $C_2$ . O Tipo I acontece geralmente em sistemas que são quimicamente semelhantes e não diferem muito em suas propriedades críticas. Exemplos típicos podem ser: metano + etano (Figura 12),  $CO_2$  + n-butano, benzeno + tolueno (Prausnitz *et al.*, 1999). O Tipo I pode ser classificado de acordo com a forma da linha crítica que conecta os pontos críticos dos componentes puros (ARCE-CASTILLO, 2005; ROWLINSON *et al.*, 1982).

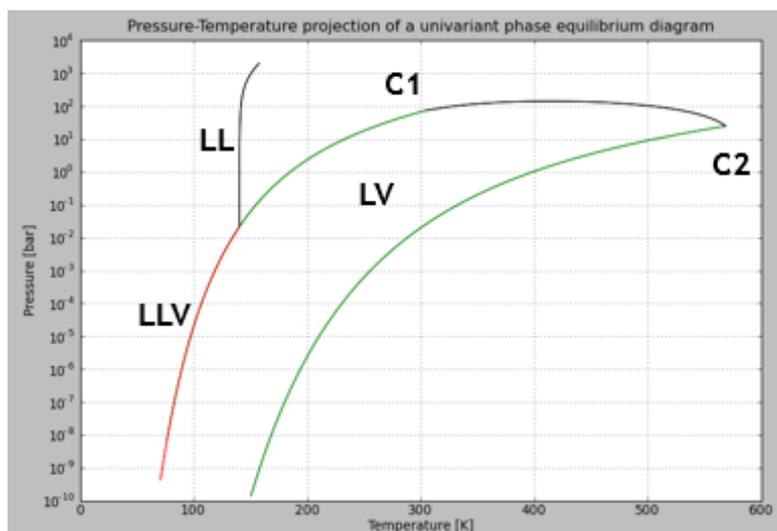
**Figura 12.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo I para a mistura binária Metano + Etano.  
Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



### 2.5.2.2. Tipo II

As misturas binárias com comportamento de fases Tipo II caracterizam-se pela presença da imiscibilidade líquido + líquido (LL) a temperaturas menores que a temperatura crítica do componente mais volátil, existindo por isso uma linha crítica adicional. A primeira linha crítica, à semelhança do que acontece no Tipo I, conecta  $C_1$  e  $C_2$ . A segunda linha crítica, de baixa temperatura, conecta uma linha de ELLV com um ponto superior crítico final (UCEP). Neste ponto, as duas fases líquidas tornam-se indistinguíveis. Do UCEP, a segunda linha crítica avança ao intervalo de altas pressões (AHMED, 2007; KONYNENBURG & SCOTT, 1980). É exemplo de uma mistura binária do Tipo II o sistema  $\text{CO}_2$  + n-octano, o diagrama pode ser visto na Figura 13.

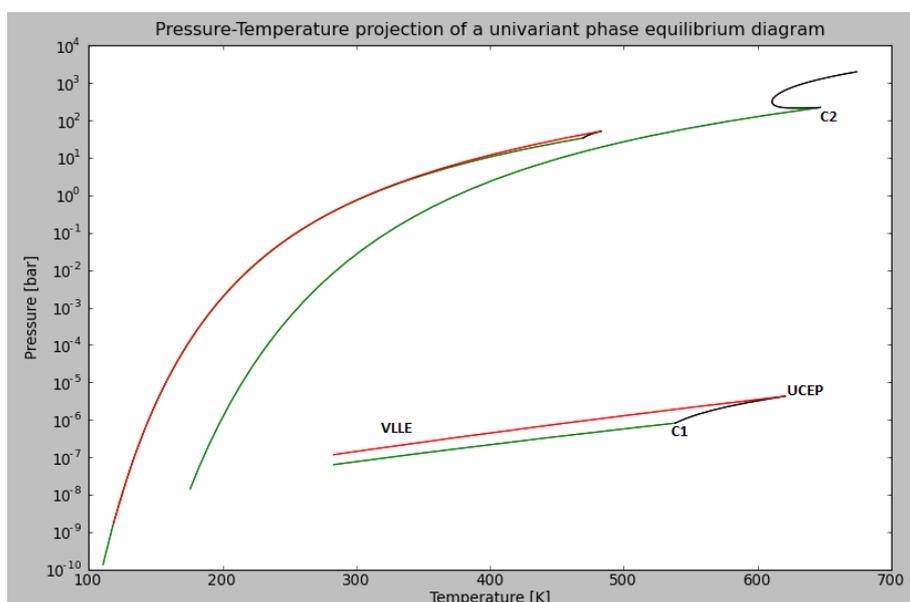
**Figura 13.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo II para a mistura binária  $\text{CO}_2$  + n-octano. Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



### 2.5.2.3. Tipo III

O comportamento do Tipo III é caracterizado por misturas binárias que apresentam duas linhas críticas não conetadas. A primeira linha crítica emerge de  $C_1$  até o UCEP de ELLV. A segunda linha crítica começa de  $C_2$  e avança para a região de altas pressões (AHMED, 2007; PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Este comportamento pode acontecer em misturas que apresentam grande imiscibilidade, como o sistema nitrogénio + amônia ou sistemas água + n-alcano, como pode ser visualizado o diagrama para o binário água + n-pentano na Figura 14.

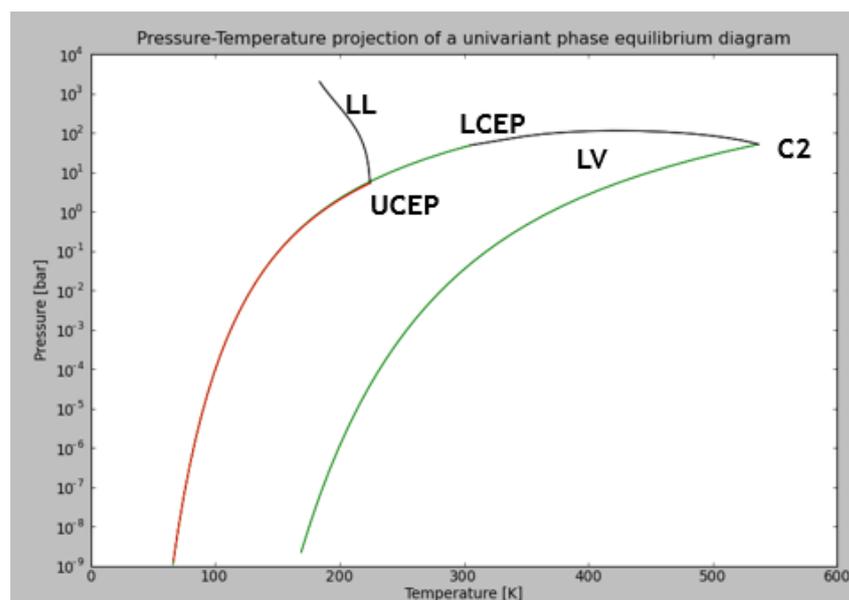
**Figura 14.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo III para a mistura binária n-pentano + Água. Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



#### 2.5.2.4. Tipo IV

Misturas binárias com comportamento de fases do Tipo IV caracterizam-se por apresentarem uma região LLV, localizada próxima ao ponto crítico do componente mais volátil. O diagrama de fases do Tipo IV é caracterizado pela existência de três linhas críticas (Figura 15). A primeira linha crítica emerge do UCEP de um ELLV e avança para o intervalo de altas pressões, de forma idêntica ao Tipo II. Uma segunda linha crítica emerge em  $C_2$  e conecta o ponto inferior crítico final (LCEP) a uma linha de ELLV que aparece em um intervalo de maior temperatura. A terceira linha crítica emerge de  $C_1$  até o UCEP do mesmo ELLV anteriormente mencionado. O comportamento Tipo IV acontece nos sistemas etano + 1-propanol e n-tridecano +  $\text{CO}_2$ , entre outros (AHMED, 2007; PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

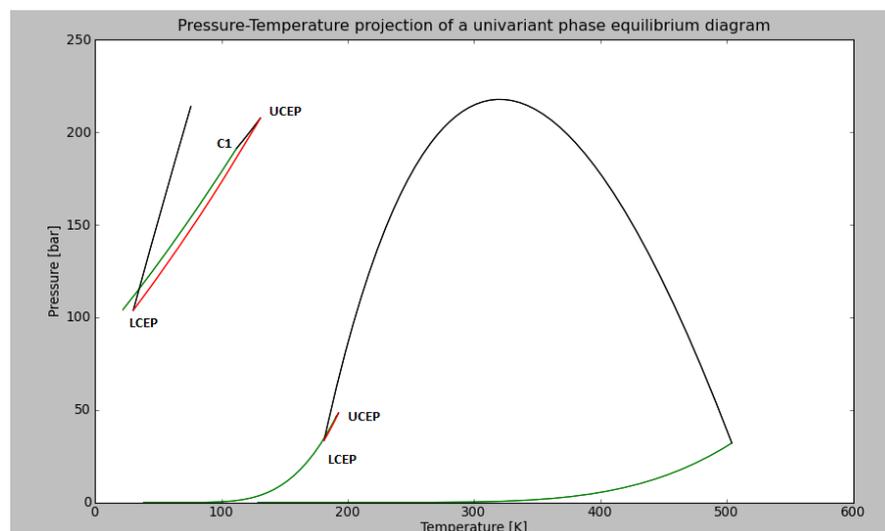
**Figura 15.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo IV para a mistura binária Etano + 1-Propanol. Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



#### 2.5.2.5. Tipo V

O comportamento de fases de misturas binárias do Tipo V é caracterizado por duas linhas críticas que dão origem um triângulo de imiscibilidade, assim como no Tipo IV, mas sem a inclusão de uma linha crítica de ELL de baixa temperatura, como aparece no Tipo II. Sistemas típicos que apresentam este comportamento são: metano + n-hexeno, etano + i-octano e metano + n-hexano (AHMED, 2007; PRAUSNITZ *et al.*, 1999), como se pode visualizar no diagrama da Figura 16.

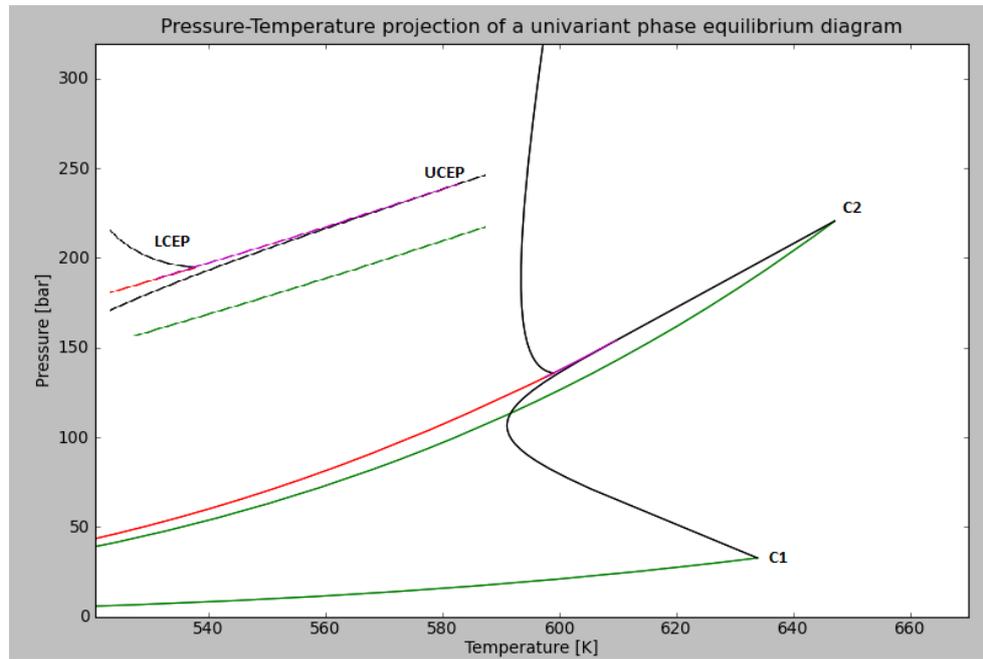
**Figura 16.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo V para a mistura binária Metano + 1-Hexeno. Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



#### 2.5.2.6. Tipo VI

Os diagramas do Tipo VI são característicos de misturas binárias que apresentam duas linhas críticas. A primeira linha crítica conecta o UCEP e LCEP de um ELLV de baixa temperatura e origina uma parábola côncava. A segunda linha crítica conecta os pontos críticos dos componentes puros  $C_1$  e  $C_2$ , como no Tipo I. A região de equilíbrio, definida pela parábola côncava, dá origem a lacunas fechadas de imiscibilidade LL, onde aparecem sistemas com pontos críticos superiores ou inferiores de co-solução. O comportamento Tipo VI existe em misturas com forte interação molecular (ponte de hidrogênio) (AHMED, 2007; PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Um exemplo típico deste comportamento é o sistema água + 2-butoxietanol (Figura 17).

**Figura 17.** Projeção  $P$ - $T$  do sistema Tipo VI para a mistura binária Água + 2-Butoxietanol.  
Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



## 2.6. Análise *PVT* para estudos de reservatório

As misturas de hidrocarbonetos, além de serem muito variadas, sofrem grandes modificações quando submetidas a diferentes condições de temperatura e pressão. Mudanças de estado físico são esperadas, por parte da mistura, assim como, variações na composição, alterações à viscosidade e densidade (ROSA *et al.*, 2006).

Os ensaios laboratoriais utilizados na exploração e produção de petróleo são chamados experimentos *PVT*, estes investigam a relação entre a pressão e o volume das fases a diferentes temperaturas. Pesquisas envolvendo experimentos *PVT* são normalmente executadas para grandes campos de óleo e gás, bem como reservatórios onde há possibilidade de métodos EOR por injeção de gás (ROCHA, 2014).

O estudo do comportamento de misturas de hidrocarbonetos presentes numa jazida é de extrema importância para caracterização de um reservatório, assim como da sua futura produção. A partir deste estudo pode prever-se o que se irá obter na superfície, em termos de volumes de óleo e de gás.

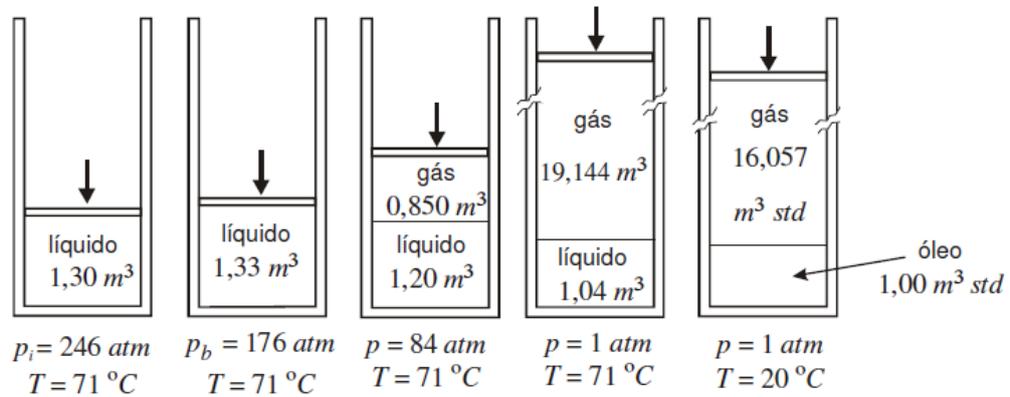
A coleta de amostras de fluidos nas condições de reservatório e a sua submissão a uma célula *PVT*, permitirão a obtenção de parâmetros, tais como: (i) o fator-volume formação do óleo (ii) o fator-volume formação do gás; (iii) a razão de solubilidade de gás no óleo; (iv) pressão de bolha, ou de saturação; (v) a liberação flash; (vi) a liberação diferencial; (vii) as viscosidades dos fluidos, de extrema importância para o cálculo da perda de carga e em escoamentos multifásicos (VARZANDEH *et al.*, 2017a).

### 2.6.1. Fator volume-formação de óleo ( $B_o$ )

Analisando-se uma mistura líquida de hidrocarbonetos, nas condições de reservatório, encontra-se óleo com algum gás dissolvido. Quando a mistura é trazida para as condições à superfície, o óleo continua no estado líquido e o gás presente vaporiza.

A Figura 18 apresenta um exemplo de processo de liberação do gás de uma mistura entre as condições de reservatório e as de superfície. No esquema pode verificar-se que inicialmente o sistema se encontra a uma pressão muito elevada (246 atm) e existe apenas uma fase, no entanto, com a diminuição da pressão do sistema, o volume da célula vai aumentando e o líquido vai-se expandindo até aparecer uma segunda fase (gás), isto, mantendo a temperatura constante. Nas condições standard de pressão e temperatura (1 atm; 20 °C) verifica-se uma diminuição do volume do gás e também do líquido (ROSA *et al.*, 2006).

**Figura 18.** Processo de liberação do gás de uma mistura inicialmente líquida. Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)



O fator volume-formação do óleo ( $B_o$ ) pode ser definido como a razão entre o volume que a fase líquida (óleo mais gás dissolvido) ocupa em condições de pressão e temperatura quaisquer e o volume do que permanece como fase líquida quando a mistura alcança as condições-standard (37). A parte que permanece líquida quando a mistura é levada para as condições-standard ou padrão chama-se óleo.

$$B_o = \frac{\text{volume de óleo + gás dissolvido nas condições } p, T}{\text{volume de óleo no tanque (medido nas condições padrão)}} \quad (37)$$

### 2.6.2. Fator volume-formação de gás ( $B_g$ )

O fator volume-formação do gás ( $B_g$ ) é a relação entre o volume que ele ocupa em uma certa condição de pressão e temperatura e o volume ocupado por ele nas condições-standard. Muitas vezes, as condições de pressão e temperatura de interesse referem-se à pressão e temperatura de reservatório, enquanto as condições de superfície são padronizadas em 1 atm e 20 °C. Reservatórios de óleo leve têm maior fator volume de formação, uma vez que têm mais gás dissolvido em condições de subsuperfície, em contraste com o óleo pesado. Esse fator depende da razão gás-óleo em solução e varia geralmente de 1,1 a 2,5. O  $B_g$  é expresso pela equação 38 (ROSA *et al.*, 2006).

$$B_g = \frac{\text{volume ocupado pelo gás na condição } p, T}{\text{volume ocupado pelo gás nas condições standard}} \times \frac{V_g}{V_{g\ std}} \quad (38)$$

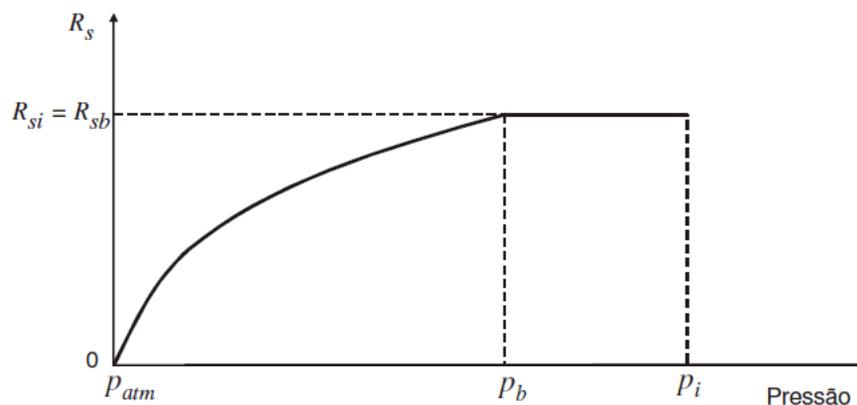
### 2.6.3. Razão de solubilidade (Rs)

O parâmetro que exprime a quantidade de gás presente no líquido é a razão de solubilidade. Razão de solubilidade ( $R_s$ ) de uma mistura líquida de hidrocarbonetos, a uma condição de pressão e temperatura, é a relação entre o volume de gás que está dissolvido, expresso em condições-standard, e o volume de óleo que será obtido da mistura, também expresso em condições-standard (ROSA *et al.*, 2006). A Equação (39) representa a razão de solubilidade.

$$R_s = \frac{\text{volume de gás dissolvido (condições – standard)}}{\text{volume de óleo no tanque (condições – standard)}} \quad (39)$$

$R_s$  pode ser apresentada de forma gráfica, como pode ser observado na Figura 19. Pelo gráfico pode-se verificar que a razão de solubilidade é constante enquanto o reservatório permanece acima da pressão de saturação ( $P_i \geq P_b$ ) e decresce para pressões menores, em função da liberação do gás dissolvido.

**Figura 19.** Gráfico da razão de solubilidade ( $R_s$ ) de uma mistura líquida de hidrocarbonetos. Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)



### 2.6.4. Pressão de bolha

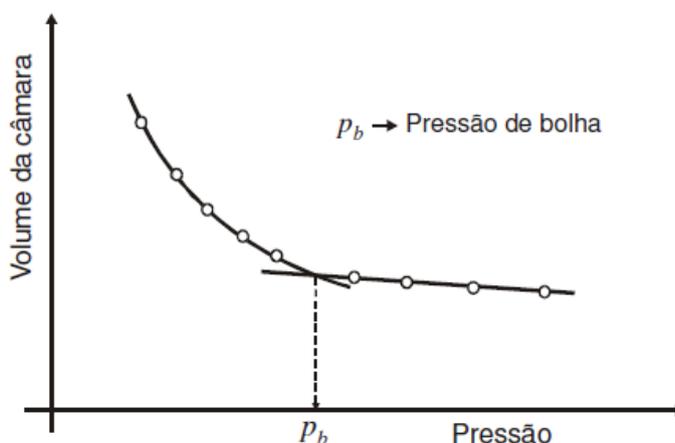
A pressão do ponto de bolha é definida como o ponto de formação da primeira bolha do gás em solução num líquido, ao aumentar sua temperatura, ou, mais comumente, ao se reduzir sua pressão.

Quando a pressão do reservatório é reduzida abaixo da pressão de bolha, ocorre liberação flash, isto é, o gás deixa a solução e permanece inicialmente nos poros em contato com o óleo, que continua a fluir no poço com composição ligeiramente diferente da original. Então, quando uma quantidade suficiente de gás alcança a saturação crítica, abaixo da qual o óleo não flui através dos poros, o mesmo escoar para fora do poço, sendo que é menos viscoso e flui muito mais rápido que o óleo, e a liberação nesse momento assume comportamento de liberação diferencial. O fluxo no reservatório deve ser representado pela liberação diferencial, enquanto que o fluxo acima do poço e através dos separadores deve ser simulado por uma série de liberações flash (ROCHA, 2014; ROSA *et al.*, 2006).

Experimentalmente, no processo de liberação, à medida que a pressão vai reduzindo, o volume da célula vai aumentando e para cada valor de pressão, anota-se o volume correspondente da célula, isto é, o volume ocupado pela mistura de hidrocarbonetos.

Com a pressão e o volume da câmara é possível construir um gráfico pressão vs volume da câmara que apresenta dois comportamentos diferentes, acima e abaixo da pressão de bolha. O ponto de inflexão corresponde à pressão de bolha da mistura original, conforme mostra a Figura 20.

**Figura 20.** Gráfico da determinação da pressão de bolha. Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)



Graficamente, observa-se que as curvas não são geralmente linhas retas, nem acima nem abaixo da pressão de bolha. Para pressões superiores à pressão de bolha, a linha é quase linear, já que a compressibilidade de um óleo sub-saturado é aproximadamente constante. Abaixo da pressão de bolha, a compressibilidade do sistema é influenciada pela compressibilidade do gás e o obtém-se normalmente uma curva (DANESH, 1998; ROSA *et al.*, 2006).

### **2.6.5. Liberação Flash e Diferencial**

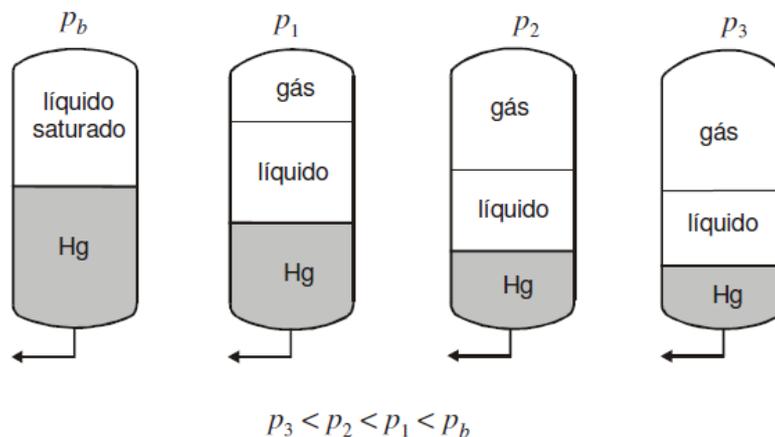
Os experimentos *PVT* não são mais que um processo de liberação, isto é, a pressão a que a mistura está submetida vai sendo reduzida, resultando na liberação do gás natural que está dissolvido no óleo. Existem dois tipos básicos de liberação, atendendo ao modo como a liberação do gás de uma mistura líquida se processa: flash (a composição constante) e diferencial. Na liberação flash, uma queda de pressão abrupta causa a saída do gás da solução, que permanece confinado no óleo. Na liberação diferencial, o gás desprende-se gradualmente com a redução da pressão, mas é removido do óleo (ROSA *et al.*, 2006).

#### **2.6.5.1. Liberação Flash**

Resumidamente, a liberação flash, representada na Figura 21, apresenta as seguintes características:

- a composição global do sistema permanece constante;
- o equilíbrio termodinâmico entre as fases é alcançado;
- o experimento é encerrado quando a capacidade máxima da célula é atingida.

Este experimento inicia-se, geralmente, numa pressão acima da pressão de bolha (Rosa *et al.*, 2006).

**Figura 21.** Liberação Flash. Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)

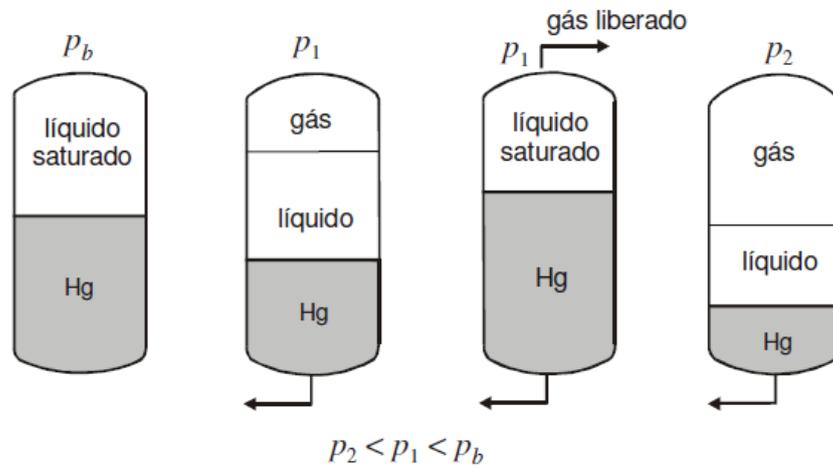
Durante este procedimento, a cada estágio de pressão, é medido apenas o volume total de hidrocarbonetos (líquido e gás) existente no interior da célula, e não o volume de gás e óleo separadamente. Portanto, com este experimento é obtida somente a pressão de bolha.

### 2.6.5.2. Liberação diferencial

Na liberação diferencial à medida que o processo ocorre a composição total da mistura que permanece na célula vai se alterando devido à retirada de gás, não se estabelece equilíbrio termodinâmico entre as fases e normalmente, o experimento é conduzido até alcance da pressão atmosférica.

De uma liberação diferencial, representada na Figura 22, são obtidos o volume de líquido no interior da célula e o volume de gás liberado em cada estágio de pressão. Com este procedimento podem ser determinados a diminuição do líquido e a quantidade de gás dissolvido em função da pressão, assim como as propriedades do gás liberado em cada estágio de pressão. Com isso, podem ser determinados a razão de solubilidade ( $R_s$ ), o fator volume-formação do óleo ( $B_o$ ) e o fator volume-formação do gás ( $B_g$ ), vistos anteriormente (ROCHA, 2014; ROSA *et al.*, 2006).

**Figura 22.** Liberação diferencial. Fonte: (ROSA *et al.*, 2006)



## **CAPÍTULO III - ESTADO DA ARTE**

### 3. Estado da Arte

O estudo do equilíbrio de fases a altas pressões é de muito interesse para a indústria, nomeadamente a de petróleo e gás, em virtude da extração e transporte destes produtos serem, na maioria das vezes, realizados nestas condições, não esquecendo também as temperaturas elevadas nos processos. A determinação experimental do equilíbrio de fases de alta pressão é muitas vezes o único método adequado para obter dados confiáveis porque o comportamento de fase de alta pressão é complexo e difícil de prever.

Há muitos trabalhos na área do petróleo na literatura, bem como pesquisas abordando altas pressões. Seguidamente apresentam-se os trabalhos mais relevantes nas áreas coincidentes com este estudo.

O presente capítulo será dividido em quatro seções: a primeira seção é relativa aos trabalhos mais relevantes em alta pressão usando os métodos sintético-visual e sintético não visual; a segunda seção aborda o equilíbrio de fases de sistemas sintéticos de interesse; a terceira seção aborda pesquisas de caracterização de amostras de petróleo e gás e, por fim, a quarta seção incide nos trabalhos mais relevantes da literatura de equilíbrio de fases a altas pressões de amostras de condensado de gás e petróleo leve, com e sem a presença de dióxido de carbono.

#### 3.1. Equilíbrio de fases a alta pressão

No Capítulo 2 foram explorados os métodos experimentais existentes no estudo do equilíbrio de fases a altas pressões. Fornari *et al.* (1990) uma pesquisa exaustiva de todos os trabalhos em alta pressão realizados entre 1978 e 1987. Dohrn e colaboradores deram continuidade a esse estudo reunindo os trabalhos em alta pressão realizados entre 1988 – 1993, 1994 – 1999, 2000 – 2004 e 2005 – 2008 (CHRISTOV & DOHRN, 2002; DOHRN & BRUNNER, 1995; FONSECA *et al.*, 2010 e 2011). Nestas pesquisas Dohrn e seus colaboradores pesquisaram trabalhos em alta pressão que apresentavam equilíbrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL), equilíbrio sólido-líquido (ESL), equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), equilíbrio sólido-vapor (ESV), equilíbrio sólido-líquido-vapor (ESLV), pontos críticos, solubilidade de substâncias com alto ponto de ebulição em fluidos supercríticos, de gases em líquidos e de componentes voláteis em polímeros.

Dohrn *et al.* (2012) fizeram uma publicação de revisão sobre os tipos de métodos experimentais usados em alta pressão, quais suas vantagens e desvantagens, assim como qual o método mais indicado a usar em cada situação. Apresentam também as fontes de erros mais comuns em cada método.

Kordikowski & Poliakoff (1998) afirmaram que os métodos visuais são superiores às técnicas analíticas para a obtenção de dados críticos e, portanto, mais indicados a sistemas em equilíbrio com mais de duas fases fluidas. Isto deve-se ao fato de os métodos sintético-visuais não provocarem uma perturbação no sistema, e sua condição de equilíbrio, por conta da coleta das amostras das fases para análise, ainda que dependam da técnica do observador. Seguidamente, apresentam-se algumas pesquisas relevantes realizadas usando os métodos sintético visual e sintético não visual, que vão de encontro ao estudo efetuado neste trabalho.

Mehl *et al.*, (2009) afirmou também que os métodos sintéticos apresentam a vantagem de serem mais práticos e menos custosos em comparação aos analíticos, dado que podem usar apenas recurso visual para identificação das transições de fases ou utilizar-se de recursos que verifiquem a transição através de mudanças em alguma propriedade a ser medida (ressonância magnética, acústica ou por espectroscopia de infravermelho próximo). No caso do sintético visual, faz-se necessário incidir um feixe de luz branca para iluminar o interior da célula de equilíbrio.

Peper *et al.*, (2010) apresentam um novo aparato experimental que permite a obtenção de dados experimentais usando o método analítico isotérmico, com coleta das fases líquida e vapor, e o método sintético isotérmico permitindo quer o método visual, usando um dispositivo de gravação para determinação do ponto de bolha, quer o método não visual, também para determinação do ponto de bolha, através da variação do volume da célula, relativa à depressurização do sistema. Os sistemas binários escolhidos para o estudo foram CO<sub>2</sub> + estireno e CO<sub>2</sub> + acetato de vinila.

Silva, (2011) estudou a influência da temperatura e da presença da água, em sistemas envolvendo CO<sub>2</sub>/Hidrocarboneto/Água, onde foi utilizado o método estático-sintético. A autora constatou que a pressão do ponto de bolha tendeu a aumentar com a temperatura. Ao analisar a influência da introdução da água na mistura, observou que, em regiões pobres em CO<sub>2</sub>, a pressão do ponto de bolha ultrapassou a pressão dos sistemas sem água, contudo, à medida que o teor de CO<sub>2</sub> aumentava, a pressão diminuía.

Rocha *et al.* (2013) estudaram sistemas envolvendo CO<sub>2</sub>/hidrocarbonetos/Água utilizando o método estático-sintético através de uma célula de equilíbrio. O estudo decorreu

com temperaturas entre 313 e 333 K e pressões até 15 MPa. Os autores pretendiam evidenciar o efeito da adição da água ao sistema anteriormente estudado de CO<sub>2</sub>/hidrocarbonetos.

Shariati *et al.* (2014) estudaram uma mistura de alcanos (metano, butano, heptano, decano e tetradecano) como mistura representativa de um condensado de gás. O estudo experimental foi efetuado numa célula de equilíbrio com janela de safira e o método sintético-visual foi seguido. Os dados experimentais foram obtidos no intervalo de temperatura entre 240–410 K, e pressões até 21,6 MPa. A modelagem termodinâmica foi efetuada com a equação de estado de Peng-Robinson.

Fele Žilnik *et al.* (2016) estudaram os sistemas binários CO<sub>2</sub> + n-decano e CO<sub>2</sub> + tolueno, usando uma nova célula de equilíbrio que permite o método sintético visual, não visual e o método analítico, com coleta de amostras da fase de vapor e líquida. Esta célula permite pressões até 35 MPa e temperaturas até 473 K e a determinação de pontos de bolha, pontos de orvalho e pontos críticos. A modelagem dos sistemas foi feita usando as equações de estado de SRK e PR e as regras de mistura clássicas.

Rebocho *et al.* (2017) estudaram a mistura binária de CO<sub>2</sub> + anidrido propiônico, a altas pressões numa célula de equilíbrio de volume variável, usando o método sintético visual. O estudo foi feito a 308, 313 e 323 K e pressões até 10 MPa e o ponto de bolha ou ponto de orvalho foram observados. A modelagem termodinâmica foi efetuada usando a equação de estado de Peng Robinson e a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz.

Regueira *et al.* (2017) usaram um célula sintético-visual para estudar misturas multicomponente de alcanos, representativas de amostras de petróleo, numa faixa de temperatura de 283 a 473 K e altas pressões (até 44,8 MPa). A modelagem termodinâmica foi feita usando várias equações de estado (PR, SRK, PC-SAFT e Soave-BWR), tendo concluído que as equações de estado de PR e PC-SAFT representam melhor estes sistemas do que as restantes.

### **3.2. Equilíbrio de fases a alta pressão para sistemas sintéticos de interesse**

Nesta pesquisa foram estudados dois sistemas binários: CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> e CO<sub>2</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> e o sistema ternário CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> a altas pressões e temperaturas pelo método sintético visual e sintético não visual. Seguidamente, apresentam-se os trabalhos existentes na literatura que contemplam estes compostos puros ou em conjunto.

Em 1975, Liphard & Schneider, apresentaram um conjunto de 177 pontos experimentais do binário  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , para esse estudo usaram uma célula de equilíbrio aplicando o método sintético-visual. Os dados experimentais foram obtidos a temperaturas entre 280,3 e 421,85 K e pressões no intervalo de 1,6 a 100 MPa, as composições mássicas de esqualano variaram entre 0,0077 e 0,5803. O trabalho demonstra que há transições contínuas entre o equilíbrio de fases: líquido-vapor, líquido-líquido e duas fases de vapor.

Chai & Paulaitis (1981), estudaram a solubilidade de hidrocarbonetos pesados, incluindo o esqualano, em dióxido de carbono à pressão atmosférica e a temperaturas entre 298,6 e 330,2 K. O estudo foi efetuado para obtenção de uma comparação entre solventes parafínicos e aromáticos na solubilidade do  $\text{CO}_2$ .

Em 1997, Sovová *et al.* estudaram a solubilidade de alcanos pesados, entre eles o esqualano em dióxido de carbono supercrítico. As pressões de estudo variaram entre 7 e 28 MPa e as temperaturas entre 296 e 333 K. O estudo foi feito para obtenção de informações sobre a extração por fluido supercrítico sendo o solvente, neste caso, o dióxido de carbono.

Mokbel *et al.* (1998) obtiveram dados experimentais de pressão de vapor do sistema binário benzeno + esqualano e também dos compostos puros. Tendo apresentado a pressão de vapor do esqualano puro para sete temperaturas e a baixas pressões.

Brunner *et al.* (2009) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  numa célula analítica, da qual após atingido o estado de equilíbrio, foram retiradas amostras das fases líquida e vapor através de capilares. O estudo foi realizado a temperaturas entre 373,15 e 476,15 K e pressões no intervalo de 3,5 e 35 MPa. A modelagem termodinâmica foi feita usando a equação de estado de SRK e a regra de mistura de Mathias – Klotz – Prausnitz.

Não existem estudos envolvendo dióxido de carbono e ciclohexeno na literatura. No entanto há estudos de equilíbrio de fases entre  $\text{CO}_2$  e ciclohexano que, estruturalmente é bem parecido ao ciclohexeno.

Kaminishi *et al.* (1987), fizeram uma estudo de pressões de vapor de misturas binárias, entre elas  $\text{CO}_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}$ , para composições de  $\text{CO}_2$  em fração molar entre 0,0810 e 0,8064, temperaturas entre 273,15 e 303,15 K e pressões entre 0,767 e 5,805 MPa. A modelagem do sistema foi feita usando a equação de estado de PR e quatro regras de mistura diferentes.

Nagarajan & Robinson (1987), estudaram analiticamente o equilíbrio de fases de misturas binárias, entre elas o sistema  $\text{CO}_2 + \text{ciclohexano}$ . A pesquisa incluiu tensões interfaciais e densidades das fases para 344,3 K, pressões entre 6,870 e 10,97 MPa e composições molares de  $\text{CO}_2$  entre 0,426 e 0,848.

### 3.3. Equilíbrio de fases a alta pressão para sistemas com CO<sub>2</sub> + condensado de gás e CO<sub>2</sub> + Petróleo

Existem diversos trabalhos na área de petróleo e gás a altas pressões contemplando misturas de CO<sub>2</sub> + Petróleo e CO<sub>2</sub> + condensado de gás. Seguidamente, apresentam-se alguns dos estudos considerados mais importantes para a pesquisa.

Aasberg-Petersen & Stenby (1991), estudaram a predição de propriedades termodinâmicas de misturas de óleo e condensado de gás usando uma equação de estado cúbica de quatro parâmetros (EdE ALS). Comprovaram que as propriedades *PVT* e o equilíbrio de fases podem ser preditos com precisão, mesmo na região do ponto crítico, usando a equação de estado de ALS.

Jaubert *et al.* (2002), reuniram uma base de dados com mais de 5000 pontos experimentais, relativos a treze reservatórios de petróleo de vários pontos do Mundo. A avaliação de modelos termodinâmicos capazes de prever o comportamento de fases e as propriedades volumétricas dos óleos foi o objetivo principal desta pesquisa. A base de dados desenvolvida tinha como objetivo principal ajudar grupos de pesquisa a desenvolver ou comparar procedimentos de caracterização.

Sun *et al.* (2012), determinaram as propriedades *PVT* e o equilíbrio de fases de amostras de condensado de gás a altas pressões (22,03 e 118,89 MPa). A modelagem termodinâmica foi feita usando a equação de estado cúbica de SRK e os dados experimentais foram obtidos usando uma célula de equilíbrio com janela de safira, permitindo a visualização da mudança de fase do sistema.

Cao & Gu (2013), estudaram os efeitos da temperatura sobre o comportamento de fases, interações mútuas e recuperação de óleo de um sistema leve de petróleo bruto-CO<sub>2</sub>. Testes *PVT* para medir as pressões de saturação e os fatores de inchaço de óleo de três sistemas de óleo-CO<sub>2</sub> bruto leve com diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> foram realizados. Os pesquisadores constataram que uma temperatura de teste mais alta leva a um fator de recuperação de óleo maior enquanto a corrente de CO<sub>2</sub> for miscível.

Lucas *et al.* (2016) caracterizaram e fracionaram uma amostra de petróleo leve usando a pressão de vapor e a densidade das frações de petróleo destiladas. O comportamento de fases dos binários CO<sub>2</sub> + frações individuais de petróleo, CO<sub>2</sub> + mistura das frações e CO<sub>2</sub> + amostra real de petróleo foi estudado usando o método sintético-visual e o método estático-sintético juntamente com a tecnologia NIR com frações molares de CO<sub>2</sub> entre 0,367 e 0,986, temperaturas entre 293 e 353 K e pressões até 30 MPa. Com a sua pesquisa demonstraram que

a espectroscopia NIR é uma ferramenta promissora para estudar o comportamento de fase de sistemas completamente escuros / opacos, como é o caso de CO<sub>2</sub> + petróleo bruto, a alta pressão.

Varzandeh *et al.* (2017), fizeram a caracterização de reservatórios de petróleo usando modelos de equações de estado cúbicas e PC-SAFT, tendo por base uma extensa base de dados *PVT*. Os autores comprovaram que a aplicação de PC-SAFT a fluidos de reservatório a altas pressões e altas temperaturas descreve melhor a densidade e a compressibilidade em largas faixas de pressão e temperatura.

Su *et al.* (2017), fizeram um estudo experimental e de modelagem da recuperação de condensado de gás de reservatório usando CO<sub>2</sub>. Concluíram que o CO<sub>2</sub> injetado pode ser miscível com o sistema de fluido restante, vaporizar o hidrocarboneto e manter o sistema em uma única fase gasosa. Assim, aumentando significativamente a recuperação do óleo condensado. Os resultados mostram que o tratamento com CO<sub>2</sub> pode melhorar a produtividade do gás em

Sun *et al.* (2017), estudaram o comportamento *PVT* de petróleos espumosos com a finalidade de aprofundar o conhecimento deste tipo de óleo. As propriedades do óleo no equilíbrio e não equilíbrio foram estudadas. Os dados experimentais foram obtidos numa célula analítica com pressões até 60 MPa e 423 K. Os autores comprovaram que os modelos *PVT* usados no não equilíbrio para o óleo espumoso permitem erros relativamente baixos na determinação das propriedades.

### 3.4. Caracterização de amostras de petróleo e gás

A produção de petróleo e o seu refino requer equipamentos tais como: separadores de fases, colunas de destilação e absorção, permutadores de calor, reatores, tubulação, reservatórios, bombas e misturadores. A otimização e projeto dos equipamentos necessários para unidades de refinação de petróleo, exigem valores precisos de propriedades termodinâmicas e físicas que incluem densidade, pressão de vapor, viscosidade, condutividade térmica, difusividade, tensão superficial e fugacidade (ALADWANI & RIAZI, 2005).

Para o cálculo das propriedades termofísicas são usadas relações termodinâmicas, tais como equações de estado e correlações generalizadas.

Aladwani & Riazi (2005), apresentaram um estudo com algumas indicações para a escolha do método de caracterização mais adequado para frações de petróleo em processos de simulação. Tais correlações requerem propriedades de entrada que incluem temperatura crítica

( $T_c$ ), pressão crítica ( $P_c$ ), volume crítico ( $V_c$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ) e massa molecular (MM) para conversão de uma propriedade molar em base mássica. As constantes críticas para misturas de petróleo necessárias para as correlações são propriedades pseudocríticas que não podem ser medidas. A caracterização das frações de petróleo envolve métodos que usam propriedades mensuráveis, tais como: temperatura de ebulição ( $T_b$ ) e gravidade específica (SG) para estimar as propriedades críticas da mistura e o peso molecular necessários nas correlações termodinâmicas (PEDERSEN & CHRISTENSEN, 2007).

Lee & Kesler (1975), desenvolveram uma correlação em termos de  $T_b$  e  $SG$  e que tem por base as propriedades críticas dos hidrocarbonetos puros (até  $C_{18}$ ), e calcula as constantes críticas dos dados de pressão de vapor para hidrocarbonetos pesados com temperatura de ebulição até 823 K. As correlações foram desenvolvidas empiricamente e contêm catorze coeficientes numéricos em termos de  $T_c$  e  $P_c$ . O fator acêntrico ( $\omega$ ) é usado como um terceiro parâmetro, para além de  $T_c$  e  $P_c$  em correlações de estados correspondentes ou equações de estado cúbicas para o cálculo de propriedades termodinâmicas. O cálculo de valores de  $\omega$  requer valores precisos de  $T_c$  e  $P_c$  e pressão de vapor a  $T = 0,7 T_c$ .

Edmister (1958), desenvolveu uma correlação simples para o cálculo do fator acêntrico que é baseado na equação de Clausius–Clapeyron (RIAZI 2005).

Riazi & Daubert (1980), desenvolveram uma correlação com três coeficientes numéricos, baseada nas constantes de equações de estado cúbicas. A equação tem uma forma de cálculo para  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $MM$  e densidade ( $\rho$ ). Estas equações baseiam-se em propriedades de hidrocarbonetos puros (de  $C_5$  a  $C_{20}$ ) e devem ser aplicadas a frações de petróleo com temperatura de ebulição entre 303 – 623 K.

Duan *et al.* (2013), desenvolveram um método de caracterização para amostras representativas de petróleo. Equações de Estado clássicas foram usadas para simular o comportamento de fases de misturas pesadas de óleos de reservatório. Modificações no modelo de distribuição proposto por Whitson (1983) foram feitas para caracterizar diferentes fluidos, no qual foram alterados os limites de integração presentes nas equações iniciais. Os autores também identificaram quais as melhores correlações para prever propriedades críticas, temperatura normal de bolha, fator acêntrico e densidade relativa.

Yan *et al.* (2015), realizaram uma caracterização das frações mais pesadas de uma amostra de petróleo utilizando a metodologia proposta por Pedersen *et al.* (1983) utilizando as correlações deste autor para calcular as propriedades críticas e o fator acêntrico quando aplicou Peng-Robinson e SRK, e utilizou as correlações de Twu, 1984 para aplicar a equação de estado Soave-Benedict-Webb-Rubin (SBWR). Como contribuição, ele desenvolveu novas correlações

---

para o cálculo dos parâmetros da PC-SAFT baseado na densidade relativa e na temperatura normal de bolha. No comparativo as equações PC-SAFT e SBWR obtiveram melhores resultados, tanto para o cálculo da densidade, como nas simulações *PVT*.

Assareh *et al.* (2016), realizaram a caracterização de diferentes tipos de petróleo utilizando a metodologia proposta por Pedersen *et al.*, 1983, onde as propriedades críticas e fator acêntrico dos pseudo-componentes foram calculadas utilizando as correlações de Lee & Kesler (1975). Correlações para os cálculos dos parâmetros da equação de estado PC-SAFT, baseado na densidade relativa e na massa molecular, foram formuladas. Posteriormente essas equações foram validadas através de cálculos *PVT* e comparadas com a equação de Peng-Robinson, tendo como resultado um melhor desempenho da PC-SAFT.

## **CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS**

## 4. Materiais e Métodos

O trabalho teve duas componentes para validação dos dados de equilíbrio: o método computacional e o método experimental. O método computacional consistiu na verificação do comportamento do equilíbrio termodinâmico, a altas pressões e temperaturas, usando para isso simuladores. O método experimental consistiu na determinação de dados de equilíbrio usando células *PVT*. Seguidamente os dois métodos são explicados.

### 4.1. Método Computacional

A metodologia computacional consistiu na aplicação de modelos matemáticos para prever comportamentos de equilíbrio de fases dos sistemas em estudo. Modelos matemáticos de equações cúbicas como a de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Adachi-Lu-Sugie (ALS), entre outras, foram usados para a obtenção de descrições precisas do comportamento *PVT* de fluidos ao longo de grandes intervalos de pressão e temperatura.

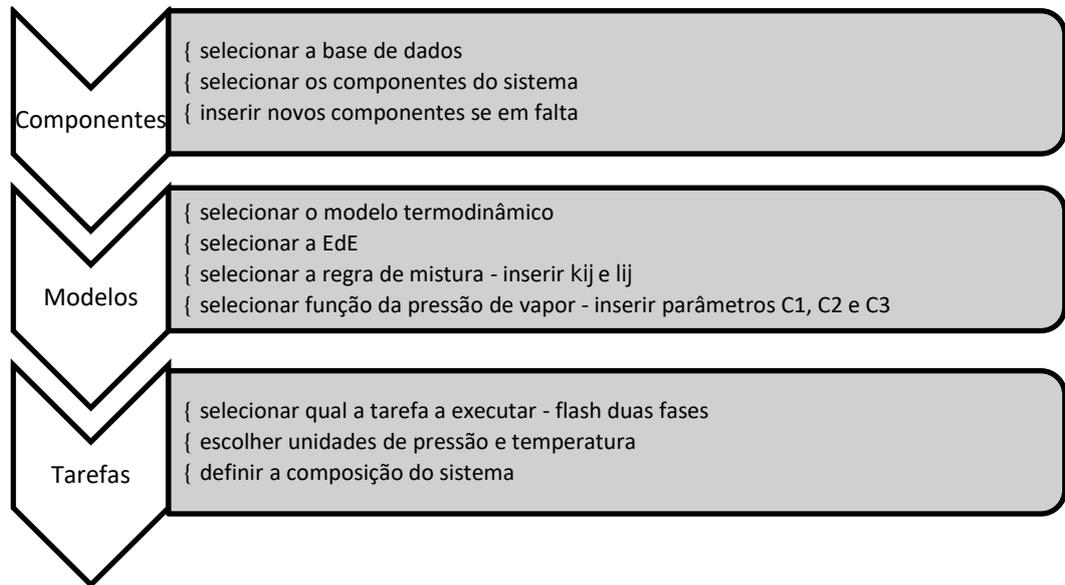
Para a validação dos dados experimentais obtidos realizou-se uma metodologia computacional que consistiu em aplicar a equação de estado escolhida, associada com as constantes de Mathias-Copperman ou fator acêntrico para o cálculo do parâmetro  $\alpha$  e utilizando a regra de mistura Van der Waals, através do software SPECS v5.63 para prever o comportamento do equilíbrio de fases dos sistemas estudados.

#### 4.1.1. Método de cálculo do software SPECS v5.63

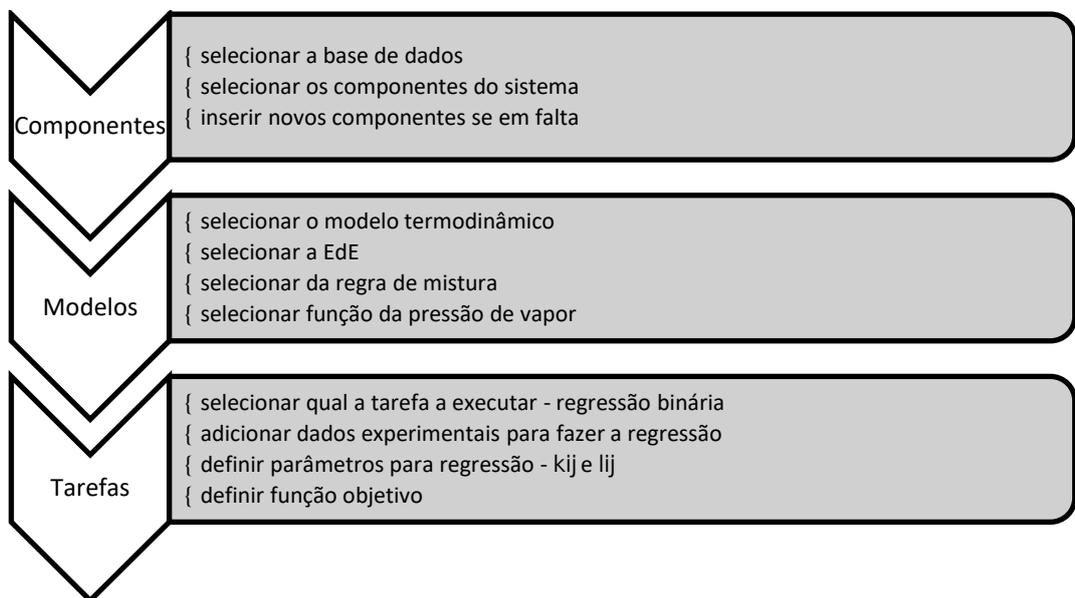
O software usado para o cálculo de equilíbrio de fases foi o SPECS v5.63 (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*) – programa desenvolvido pelo CERE (*Center for Energy Resources Engineering*) da Universidade Técnica da Dinamarca para o cálculo de separação e equilíbrio de fases.

Seguidamente apresentam-se dois fluxogramas que representam um passo-a-passo para o cálculo de flash multifásico e da regressão binária dos parâmetros de interação, no software SPECS v5.63 (Figura 23 e Figura 24).

**Figura 23.** Fluxograma do passo-a-passo para o cálculo de flash multifásico. Fonte: Autor.



**Figura 24.** Fluxograma do passo-a-passo para a regressão binária dos parâmetros de interação. Fonte: Autor.



No software (SPECS v5.63) usado para o cálculo computacional do equilíbrio de fases e parâmetros de interação binária, um conjunto de equações são usadas pelo programa internamente, de forma a se obter os resultados pretendidos. Diagramas de pressão – temperatura e pressão-composição foram obtidos e foi também efetuada a regressão dos

coeficientes de interação binária ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) cuja função objetivo é definida pela equação 40. No Apêndice III apresenta-se uma descrição mais completa da inserção dos dados no software.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NPTS} R_{1i}^2 + R_{2i}^2 \quad (40)$$

onde  $R_{1i}$  e  $R_{2i}$  são os resíduos de cada ponto experimental e NPTS é o número de pontos experimentais usado no sistema. Os resíduos  $R_{1i}$  e  $R_{2i}$  variam consoante a função objetivo selecionada no software. Nesta pesquisa procedeu-se ao cálculo usando a pressão de bolha ou de orvalho.

Para dados de pressão de bolha ou orvalho o cálculo é realizado para cada ponto de dados experimentais. A Equação 41 apresenta a forma de cálculo.

$$R_{1i} = \left( \frac{P^c - P^e}{P^e} \right)_i \quad (41)$$

Se os dados experimentais forem apenas para a fase pesada (pressão de bolha) ou fase leve (pressão de orvalho), para ambos os casos, usa-se a Equação 42.

$$R_{2i} = R_{1i} \quad (42)$$

Se os dados disponíveis forem para ambas as fases, usaremos a Equação 43 para pressão de bolha e Equação 44 para pressão de orvalho.

$$R_{1i} = (x_1^c - x_1^e)_i \quad (43)$$

$$R_{2i} = (y_1^c - y_1^e)_i \quad (44)$$

## 4.2. Método Experimental

### 4.2.1. Materiais

Todos os químicos usados foram obtidos de fontes comerciais. O nível de pureza dos químicos se encontrava dentro dos limites de pureza especificados não tendo sido necessário proceder a qualquer purificação. A Tabela 2 apresenta a informação sobre os componentes usados neste trabalho.

**Tabela 2.** Substâncias químicas estudadas, fontes comerciais e pureza.

Composto Químico	Fonte comercial	Pureza em fração molar
Dióxido de Carbono – CO <sub>2</sub>	Linde	0.99
Ciclohexeno – C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Sigma Aldrich	0.99
Etanol – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Merck	0.998
Esqualano – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	Sigma Aldrich	0.99

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades das substâncias usadas.

**Tabela 3.** Propriedades críticas e massa molar dos compostos em estudo<sup>a</sup>.

Composto Químico	$T_c/K$	$P_c/MPa$	$MM/g.mol^{-1}$
Dióxido de Carbono – CO <sub>2</sub>	304.21	7.383	44.01
Ciclohexeno – C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	560.40	4.35	82.145
Etanol – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	513.92	6.07	46.069
Esqualano – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	844.00	0.80	422.822

<sup>a</sup>[DIPPR](ROWLEY *et al.*, 2002).

O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH foi usado para validação da metodologia e do aparato experimental, formando um sistema binário juntamente com o CO<sub>2</sub>. O sistema sintético selecionado continha CO<sub>2</sub>, ciclohexeno representando a fração aromática e esqualano representando os hidrocarbonetos pesados de cadeia linear. Foram também usadas para análises *PVT* amostras reais de condensado de gás e de um petróleo leve, oriundas do campo de produção de uma empresa atuante na região oeste do estado do Rio Grande do Norte, sendo uma proveniente do vaso depurador de um dos compressores utilizados para o transporte de gás natural, chamado de condensado de gás (CG) e outra retirada após o processamento primário de petróleo, denominado petróleo leve (PL).

## 4.2.2. Aparatos e procedimentos

### 4.2.2.1. Caracterização das amostras

#### *Densidade*

A densidade é a relação entre a massa do material e o volume por ele ocupado, e uma vez conhecida, esta propriedade auxilia na caracterização de uma substância. Na indústria do petróleo é utilizado o °API, uma escala arbitrária que mede a densidade da amostra (Equação 1). A partir dessa medida pode-se tanto classificar as amostras em leve, médio ou pesado, como conhecer sua densidade relativa (DR). Quanto maior o °API da amostra, mais leve será esse fluido.

Para a medição da densidade foi usado um densímetro da marca Anton Paar modelo DMA4500 M, com uma resolução de  $10^{-5}$  g.cm<sup>-3</sup>. A densidade da amostra de condensado de gás foi medida a cinco temperaturas (293 – 333 K) e a de petróleo leve foi medida a três temperaturas (288 – 298 K) para avaliar a influência da mesma na densidade das amostras. A densidade das frações de condensado de gás e petróleo leve foram analisadas a 293 K. Todos os experimentos de densidade foram realizados em duplicata.

#### *Viscosidade*

Viscosidade é a propriedade associada à resistência que o fluido oferece à deformação por cisalhamento, ou seja, corresponde ao atrito interno nos fluidos devido basicamente as interações intermoleculares, sendo em geral função da temperatura. Esse parâmetro aumenta com a diminuição do °API.

A viscosidade da amostra de condensado de gás foi medida num viscosímetro da marca Anton Paar modelo VM 3000 Stabinger que segue a norma ASTM D7042. A medição de viscosidade da amostra de petróleo leve foi efetuada num viscosímetro Saybolt Furol. A metodologia é apresentada a seguir.

O viscosímetro Saybolt Furol (Figura 25) está baseado no tempo de passagem de um determinado volume do fluido através de tubos capilares. Permite determinar a viscosidade Saybolt Universal e Saybolt Furol a temperaturas que variam entre ambiente e 523 K. O ensaio baseia-se na medição dos segundos que uma quantidade padrão de amostra consome para fluir através de um furo padronizado, a uma temperatura constante e muito precisa. Fabricado em

chapa de aço inoxidável, disponível para duas provas simultâneas; tubo para dreno do tanque, com registro na parte superior e controle para nível constante; controle da temperatura constante através de termostato; aquecimento rápido/lento disponibilizado operacionalmente por interruptores de liga/desliga. Capacidade do reservatório de óleo térmico (TWS 68) de 5,4 litros.

**Figura 25.** Viscosímetro Saybolt Furol. Fonte: autor.



No método Saybolt, a amostra de óleo é alimentada ao equipamento, a passagem de óleo do recipiente do aparelho é feita através de um orifício calibrado, para um frasco de 60 mL, verificando-se o tempo decorrido para seu enchimento até o traço de referência (60 mL).

Para os viscosímetros tipo Saybolt Universal e Furol é recomendada uma fórmula geral, para obter a viscosidade cinemática (em centistokes), na forma de uma equação apresentada por:

$$v = A. \Delta t - \frac{B}{\Delta t} \quad (45)$$

Onde  $\Delta t$  é a variação de tempo de escoamento de 60 mL do fluido e A e B são parâmetros que dependem da geometria do viscosímetro apresentados na Tabela 4 (BASTOS, 1983).

**Tabela 4.** Parâmetros A e B para o viscosímetro Saybolt Universal.

Viscosímetro	Parâmetro A	Parâmetro B
Saybolt Universal para $\Delta t \leq 100$ s	0.226	195
Saybolt Universal para $\Delta t > 100$ s	0.220	135

A leitura de tempo do cronômetro dará diretamente a indicação da viscosidade Saybolt do fluido, em Segundos Saybolt Universal (SSU), ou Segundos Saybolt Furol (SSF), conforme o tubo utilizado. No caso do Saybolt Furol é necessário transformar os Segundos Saybolt Furol em Segundos Saybolt Universal, aplicando a Equação 46 para utilização da Equação 45, obtendo assim a viscosidade cinemática em centiStokes.

$$SSU = 10 \times SSF \quad (46)$$

A viscosidade da amostra de condensado de gás foi medida a cinco temperaturas (293 – 333 K) e a de petróleo leve foi medida a seis temperaturas (303 – 342 K) para avaliar a influência da mesma na viscosidade das amostras. Todos os experimentos de viscosidade foram realizados em duplicata.

#### *Destilação atmosférica*

A destilação atmosférica das amostras de condensado de gás e petróleo leve foi realizada seguindo a norma ASTM D86 embora tenha sido feita uma adaptação da norma. A ASTM D86 utiliza um equipamento específico que realiza o tratamento térmico da amostra e a coleta da mesma após o processo de destilação, fornecendo dados de temperatura de ebulição em função do volume recolhido de destilado. O aparato experimental usado para proceder às destilações foi montado em laboratório, como pode ser observado na Figura 26.

Utilizou-se uma base de cálculo de 100 mL, sendo a massa equivalente medida gravimetricamente em uma balança analítica da Shimadzu (AUW220D), com incerteza 0,0001 g. Posteriormente, a amostra foi introduzida em um balão volumétrico de 200 mL e colocado em uma manta de aquecimento, com alcance de uma temperatura de 573 K. Para a coleta da amostra destilada, foi acoplado um condensador linear ao balão, sendo a temperatura deste controlada por um banho termostático da Nova Ética (521-4D). Tratando-se de amostras de misturas de hidrocarbonetos, obtiveram-se diferentes frações com pontos de ebulição distintos, que foram recolhidas, em béqueres de 50 mL, ao longo da destilação, sendo

posteriormente medida a densidade dessas frações. A temperatura de ebulição foi medida através de um termômetro de infravermelho e a composição de cada fração, ou fração mássica, foi calculada através da Equação 47.

$$X_m(\%) = \frac{m_{recolhida}}{m_{pesada}} \times 100 \quad (47)$$

Durante a destilação atmosférica a temperatura aumentava de forma gradual, no ponto de ebulição de um dos componentes da amostra, o processo de ebulição tinha início e sua posterior condensação, quando este processo parava, recolhia-se a fração. A temperatura continuava então a subir e chegada a outra temperatura de ebulição, de um novo componente, o processo repetia-se. No final da destilação atmosférica obtiveram-se seis frações tanto para o condensado de gás, como para o petróleo leve. Todos os experimentos de destilação atmosférica foram realizados em duplicata. Vale ressaltar que para o condensado de gás foram obtidas seis frações tendo a totalidade da amostra inserida no balão de destilação sido totalmente evaporada e posteriormente condensada. No entanto, para a amostra real de petróleo leve, o correspondente à fração seis permaneceu no balão de destilação, correspondendo apenas a um resíduo negro que não foi possível a sua ebulição.

**Figura 26.** Sistema de destilação atmosférica das amostras. Fonte: autor.



#### 4.2.2.2 Predição de propriedades termodinâmicas

Baseado nas propriedades que foram mensuradas anteriormente, as frações recolhidas após a destilação foram caracterizadas utilizando as correlações de Riazi-Daubert para o cálculo da massa molecular ( $MM$ ) (Equação 48), de Lee-Kesler para determinar temperatura crítica ( $T_c$ ) (Equação 49) e pressão crítica ( $P_c$ ) (Equação 50), bem como a de Edmister para o fator acêntrico ( $\omega$ ) (Equação 51). Essas propriedades foram importantes na introdução desses componentes no *software* SPECS v5.63, utilizado para a simulação dos sistemas em estudo. No cálculo da massa molecular ( $MM$ ), os parâmetros A e B significam, respetivamente, temperatura de ebulição e densidade relativa da fração.

$$MM \left( \frac{g}{mol} \right) = 42.965 [\exp(2,097 \times 10^{-4} A - 7,787 B + 2,08 \times 10^{-3} AB) A^{1,26} B^{4,983}] \quad (48)$$

$$T_c(K) = 189,8 + 450,6B + (0,42 + 0,12B)A + (0,14 - 1,01B) \frac{10^5}{A} \quad (49)$$

$$P_c(MPa) = \exp \left[ 3,39 - \frac{0,06}{B} - \left( 0,436 + \frac{4,12}{B} + \frac{0,21}{B^2} \right) 10^{-3} A + \left( 0,48 + \frac{1,18}{B} + \frac{0,15}{B^2} \right) 10^{-6} A^2 - \left( 2,45 + \frac{9,91}{B^2} \right) 10^{-10} A^3 \right] \quad (50)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left( \frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \right) \log \left( \frac{P_c}{1,013} \right) - 1 \quad (51)$$

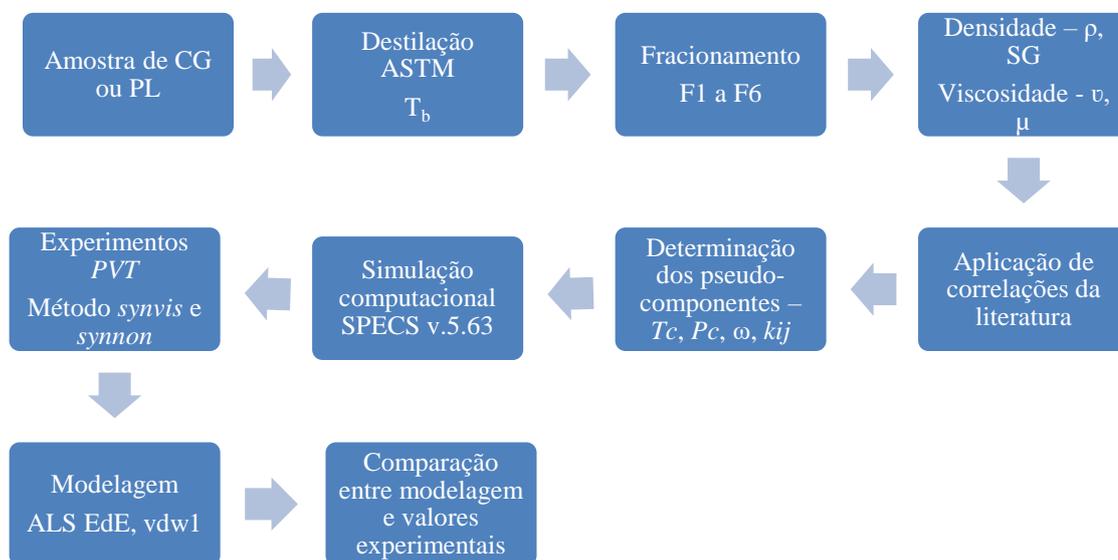
O valor de temperatura de bolha reduzida ( $T_{br}$ ) e o parâmetro de interação  $k_{ij}$ , (Stryek, 1990) das frações com o CO<sub>2</sub> foram calculados pelas equações 52 e 53, respetivamente.

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (52)$$

$$k_{ij} = \left( \frac{0,069}{MM_j} + 0,106 \right) + \left( \frac{0,003}{MM_j} - 0,00016 \right) T(K) \quad (53)$$

Na Figura 27 apresenta-se um fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental a usar para as amostras reais de condensado de gás e petróleo leve.

**Figura 27.** Fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental para as amostras reais de condensado de gás e petróleo leve. Fonte: autor.



#### 4.3.1.3. Célula de Equilíbrio

O método classificado na literatura como estático-sintético foi utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas estudados. A sua principal característica é a realização do experimento em um sistema fechado, conhecendo-se a composição inicial da amostra e a determinação do ponto de equilíbrio, realizada indiretamente por técnicas não invasivas. Sua principal vantagem é que não necessita da retirada de amostra para análise, o que faz com que o experimento seja simples e seguro (FONSECA *et al.*, 2010).

O aparato experimental é constituído por uma célula de volume variável (Figura 28) que consiste em um cilindro de aço inox 360L, com capacidade máxima de 260 mL e comprimento de 30 cm, que permite temperaturas até 293 K e pressões até 30 MPa. A célula é provida de um pistão (Figura 30 e Figura 31) que tem por objetivo o controle do volume e, conseqüentemente, da pressão do sistema. O pistão possui dois anéis de BUNA N90 que permitem o seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e garantem a vedação e isolamento da amostra.

A célula possui duas entradas superiores, uma para conexão com o termopar e outra com a válvula de alimentação; uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral e entradas frontal e traseira (fechamento e conexão com um tubo inox de 1/8” para pressurização).

Possui duas janelas de safira (Swiss Jewel Company), sendo uma janela frontal para visualização do interior da célula e outra lateral para a entrada de luz (Figura 29).

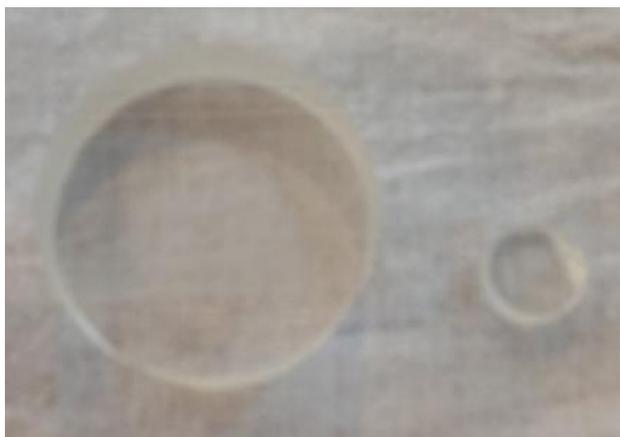
Uma bomba seringa (Teledyn Isco, Modelo: 260D Syringe Pump) acompanhada de controlador (Teledyne Isco, Modelo: D-Series Pump Controller) encontra-se acoplada à célula de equilíbrio sendo que, para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do gás e que sirva para manipular a pressão do sistema. A bomba seringa ( $\pm 0,008$  g) possui um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão, um cilindro interno de 266 mL, com pressão de trabalho de até 50 MPa. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho termostático da Nova Ética, modelo 521-4D.

Dentro da célula de equilíbrio coloca-se um “peixinho”, controlado por um agitador magnético (Marca IKA – RCK Basic), inserido logo abaixo da cuba de aquecimento, de forma a agilizar o alcance do equilíbrio. Acoplado à célula de equilíbrio existe um sensor PT-100 (marca Novus N480I), com precisão de 0,1 K que se trata de um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura (Novus, Modelo N15000) usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula. Um transdutor de pressão (Gefran, 600, com a precisão de  $\pm 0,01$  MPa) encontra-se acoplado no casco da célula de equilíbrio e fica em contato direto com o sistema.

**Figura 28.** Célula de equilíbrio. Fonte: autor.



**Figura 29.** Janelas de safira. Fonte: autor.



**Figura 30.** Pistão desmontado com visualização dos o’rings e constituintes em aço. Fonte: autor.



**Figura 31.** Pistão montado com todos os componentes, pronto para entrada na célula. Fonte: autor.



**Figura 32.** Bomba seringa para pressurização do sistema. Fonte: autor.



#### 4.3.1.4. Experimentos PVT

O esquema do aparato experimental utilizado no presente trabalho está apresentado na Figura 33 e as fotografias podem ser vistas na

**Figura 35.** O aparato experimental usado neste trabalho é similar ao usado em pesquisas anteriores (GUERRA-NETO *et al.*, 2014; NETO, 2010).

Para este tipo de equipamento de estudo de ELV, o primeiro passo é abastecer a bomba seringa com o gás de interesse ( $\text{CO}_2$ ) que foi usado como fluido de pressurização e também como integrante dos sistemas em estudo.

Os sistemas líquidos foram preparados e carregados na célula gravimetricamente usando uma balança analítica ( $\pm 0,00001$  g). As massas dos componentes a adicionar ao sistema variavam dependendo da proporção pré-determinada para o sistema em estudo. A base de cálculo eram 100 mL, pois esse era o volume máximo a adicionar à célula de equilíbrio

considerando nesse volume também o de CO<sub>2</sub>. O volume de gás a adicionar obtém-se pela diferença entre o volume máximo de 100 mL e o volume da mistura líquida adicionada. Considerando as perdas por erros operacionais no processo de pesagem, transferência da amostra e na mistura, a incerteza da composição da amostra foi estimada em 0,005 em fração molar.

Inicialmente, são introduzidas, no interior da célula de equilíbrio, as quantidades precisas dos solutos puros, fixando-se assim a composição molar do sistema, que é mantida constante durante todo o experimento.

Para iniciar a adição do gás na célula de equilíbrio, primeiro, enche-se a bomba seringa com o CO<sub>2</sub>, para isso, deixa-se o pistão da bomba totalmente no fundo pressionando a tecla *refill* no painel de controle da bomba fazendo com que o cilindro da bomba seringa fique com um espaço vazio para o preenchimento com o CO<sub>2</sub>. Para adicionar o CO<sub>2</sub> na célula de equilíbrio, primeiro é necessário liquefazer o gás programando o banho termostático da bomba seringa para resfriar o cilindro onde está contido o CO<sub>2</sub>, para 293 K, em seguida pressuriza-se até 10 MPa, subindo a pressão da bomba de 1 em 1 MPa para não sobrecarregarmos da bomba seringa. Após se passarem 20 minutos, tempo suficiente para que a bomba estabilize o fluxo de gás na linha, adiciona-se aos poucos o CO<sub>2</sub>, a precisão do operador que adiciona o gás deve ser milimétrica, pois a menor abertura gera um fluxo de gás elevado na linha, correndo-se o risco de adicionar o componente em excesso).

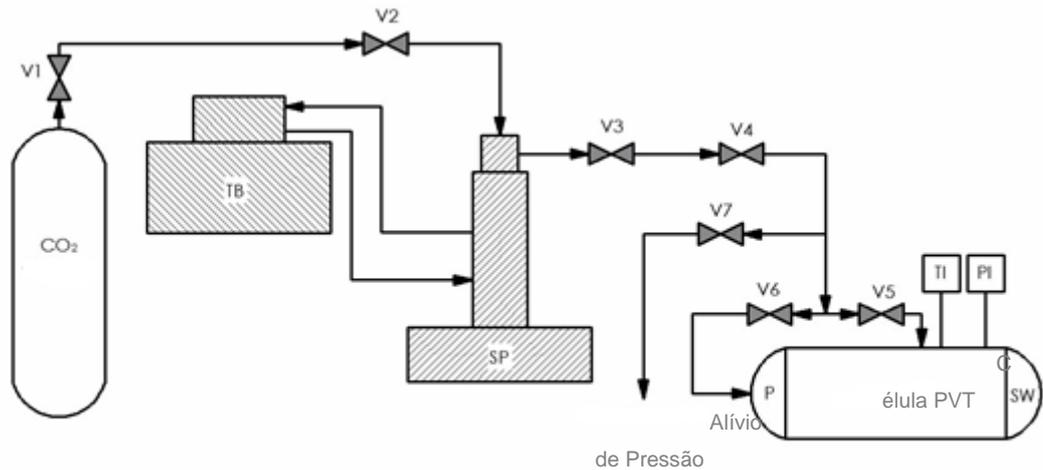
Por medida de segurança, o fundo da célula, o local onde entrará o gás para pressurizar o sistema, só será conectado após ser adicionado o CO<sub>2</sub> na parte da frente. A Figura 36 apresenta a adição do componente do sistema binário CO<sub>2</sub> em estado gasoso a 293 K e 10 MPa.

Após todos os componentes da célula estarem acoplados, ajusta-se a temperatura de trabalho sendo que, para medidas em uma temperatura constante é necessário o ajuste e controle da mesma. O sistema é então pressurizado, de 1 em 1 MPa, de forma que o mesmo fique na fase líquida. Realiza-se uma despressurização lenta do sistema (0,1 em 0,1 MPa) até o aparecimento da primeira bolha de vapor, determinando-se assim a pressão de saturação do sistema na composição conhecida e temperatura controlada. Os experimentos *PVT* foram efetuados em quintuplicata.

Vale ressaltar que no experimento *PVT*, a amostra real de condensado de gás foi adicionada à célula de equilíbrio. No entanto, para o experimento de petróleo leve, apenas foram adicionadas as cinco primeiras frações (F1 a F5) obtidas na destilação atmosférica. Estas frações foram recombinadas, devidamente agitadas para homogeneização e só depois o volume a

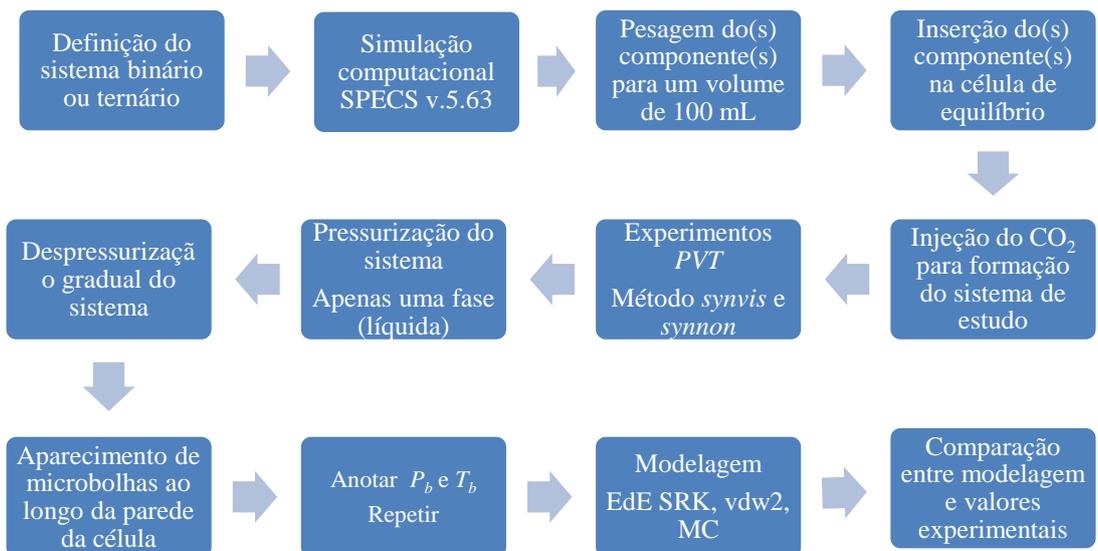
adicionar ao sistema foi gravimetricamente medido e adicionado à célula de equilíbrio onde a amostra permaneceu em agitação até a adição de CO<sub>2</sub>.

**Figura 33.** Esquema do aparato experimental. TB: Banho Termostático; SP: Bomba Seringa; P: Pistão; V: Válvula; SW: Janela de safira; TI: Sensor de temperatura; PI: Sensor de Pressão. Fonte: autor.



Na Figura 34 apresenta-se um fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental a usar nos experimentos *PVT* dos sistemas sintéticos e com amostras reais.

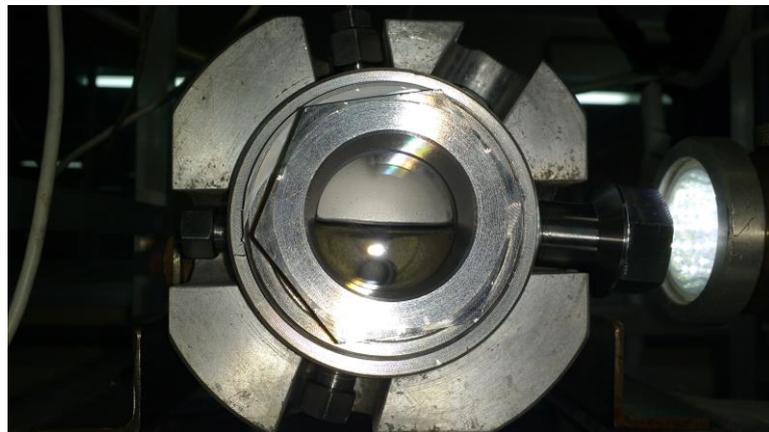
**Figura 34.** Fluxograma do passo-a-passo da metodologia experimental. Fonte: autor.



**Figura 35.** Fotografias do aparato experimental. Fonte: autor.



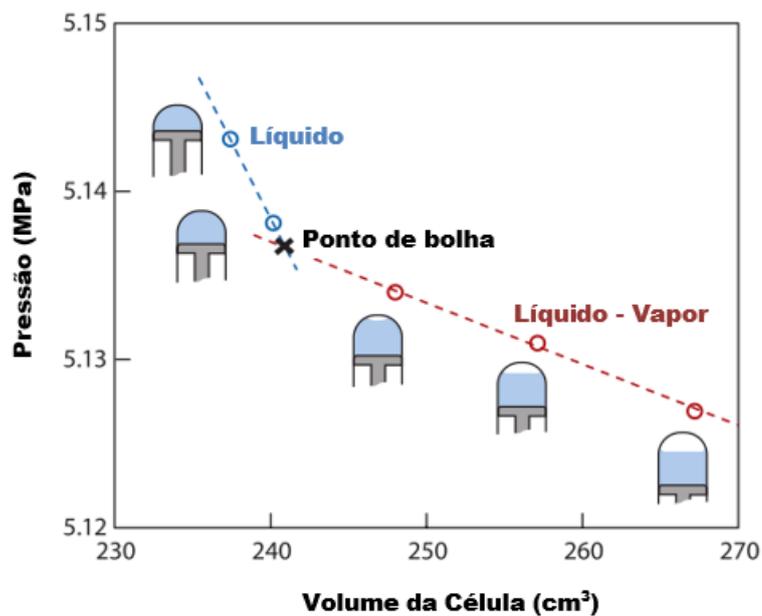
**Figura 36.** Visualização da adição do CO<sub>2</sub> ao sistema em estudo através da janela de safira. Sistema apresenta duas fases. Fonte: autor.



Usando a mesma célula de equilíbrio, foi usado um método sintético não visual (synnon) para determinação do ponto de bolha que é também denominado de método da câmara de expansão, Este método consiste no registro, a um período de tempo pré-determinado, para cada valor de pressão, do volume correspondente da célula assinalado pela bomba seringa que corresponde ao volume ocupado pela amostra estudada durante o processo de depressurização a cada tempo determinado. A temperatura foi também registrada pois a sua variação é também um indicativo da mudança de fase, dado que o sistema trabalha isotermicamente. Um gráfico de pressão versus volume da câmara, apresenta dois comportamentos diferentes. Acima da

pressão de bolha o sistema apresenta apenas uma única fase (líquida), no gráfico aparece uma curva com comportamento quase linear. Após o aparecimento da primeira bolha de vapor, há uma variação mais acentuada do volume da célula por causa do aparecimento da fase de vapor que provoca uma expansão no sistema, a temperatura sofre uma pequena variação na casa de 0,2 K. Após o aparecimento da fase de vapor, o sistema passa a apresentar duas fases distintas, a curva abaixo do ponto de bolha tem um comportamento exponencial. A pressão foi medida enquanto que o volume da célula aumentava. A transição de fase foi detetada não visualmente, mas sim observando a mudança na inclinação da curva  $P$ - $V$ . O ponto de inflexão corresponde à pressão de bolha da mistura original, conforme mostra a Figura 37 (DOHRN *et al.*, 2012).

**Figura 37.** Aplicação do método sintético não-visual para determinação da mudança de fase. Fonte: (DOHRN *et al.*, 2012) – adaptada pelo autor.



Os desvios médios e máximo calculados entre os dados experimentais obtidos pelo método sintético visual e pelo método sintético não-visual, apresentam-se nas Equações 54 e 55.

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{synvis} - P_{synnon}|}{P_{synvis}} \quad 54$$

$$MD = \frac{|P_{synvis} - P_{synnon}|}{P_{synvis}} \times 100 \quad 55$$

Os desvios médios e máximo calculados entre os dados experimentais e os dados calculados, apresentam-se nas Equações 56 e 57.

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} \quad 56$$

$$MD = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100 \quad 57$$

## **CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 5. Resultados e Discussões

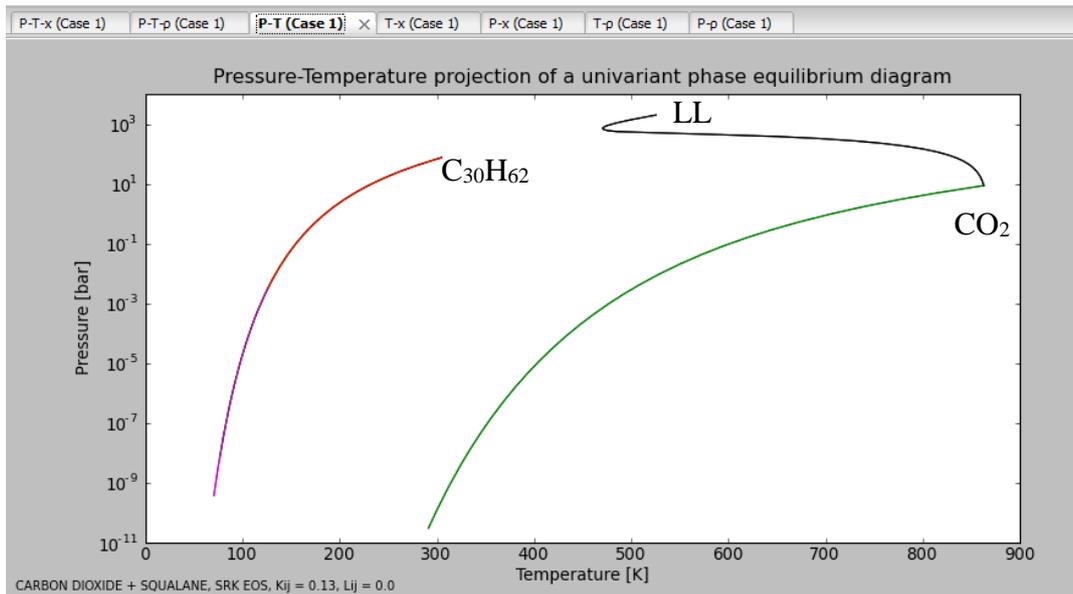
Neste capítulo são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos pelos métodos sintético visual e sintético não visual, para os sistemas sintéticos:  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$ ;  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ ;  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  e  $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , este último usado para validação do aparato experimental. Apresentam-se também os dados experimentais de caracterização das amostras reais de condensado de gás e petróleo leve e os dados de equilíbrio de fases obtidos para os sistemas binários:  $\text{CO}_2 + \text{Condensado de gás (CG)}$  e  $\text{CO}_2 + \text{Petróleo Leve (PL)}$ . A modelagem termodinâmica é também apresentada para cada sistema estudado e o cálculo computacional dos parâmetros de interação binária é também apresentado.

### 5.1. Resultados Computacionais

O software SPECS v5.63 foi usado para obtenção de curvas  $P$ - $T$  dos sistemas binários, ternários ou multicomponentes, em estudo, e permitiu-nos antes de um experimento saber qual a pressão e temperatura em que se iria verificar uma mudança de fase. No método sintético visual, usado no equipamento anteriormente apresentado, foi necessário obter o exato momento de mudança de estado do sistema e o software permitiu limitar o intervalo de pressão e temperatura em que aconteceria essa mudança.

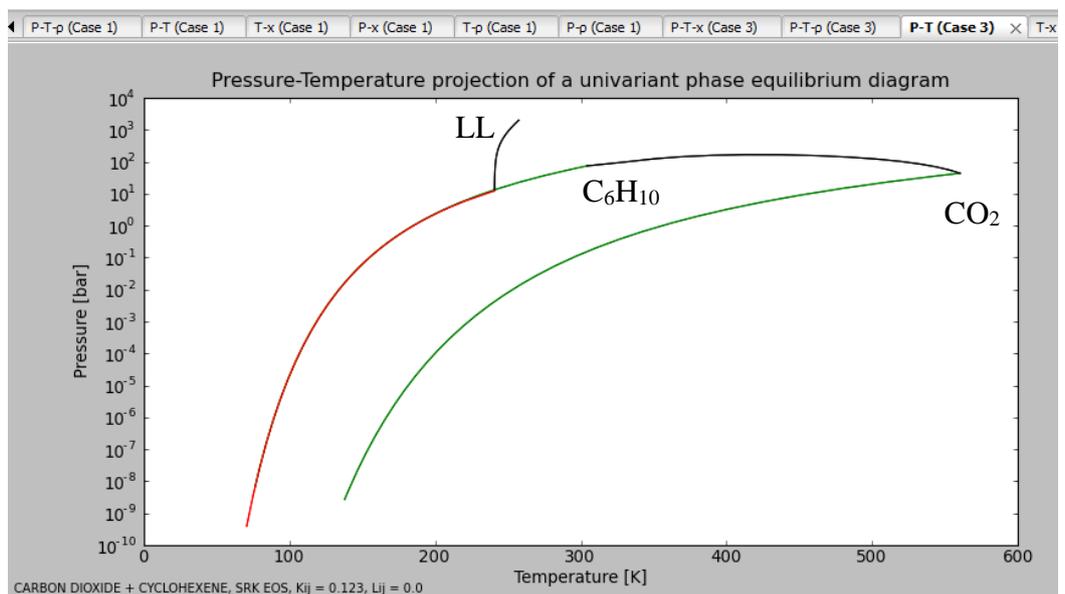
Nas Figura 38 a Figura 40 apresentam-se os gráficos Pressão-Temperatura para os sistemas sintéticos binários em estudo. O primeiro sistema (Figura 38) estudado foi  $\text{CO}_2 - \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , este sistema binário pode ser considerado do Tipo III pela classificação de van Konynenburg's. Neste sistema pode verificar-se a existência de duas linhas críticas. A primeira linha crítica emerge do  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  até o UCEP de ELLV. A segunda linha crítica emerge de  $\text{CO}_2$  e avança para a região de altas pressões. Os parâmetros de interação considerados neste cálculo foram os anteriormente calculados neste trabalho ( $k_{ij} = 0.1002$ ;  $l_{ij} = 0.0135$ ).

**Figura 38.** Gráfico  $P$ - $T$  do sistema binário  $\text{CO}_2$  –  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ . Fonte: autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



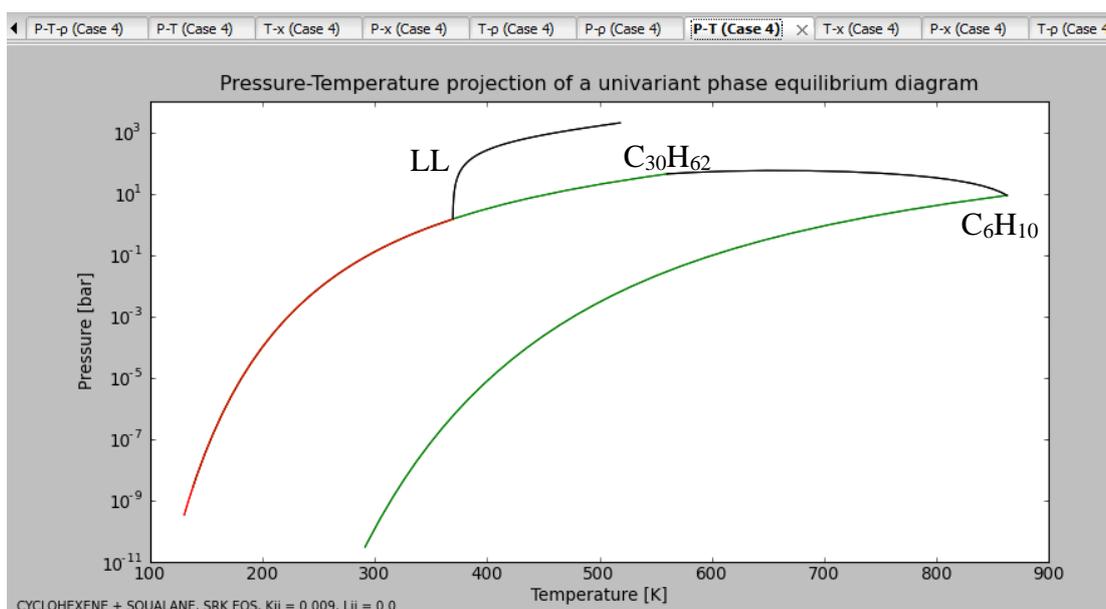
Na Figura 39, apresenta-se o sistema binário  $\text{CO}_2$  –  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , pela classificação de van Konynenburg's, este sistema é do Tipo II. A primeira linha crítica conecta  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  e  $\text{CO}_2$ . A segunda linha crítica, de baixa temperatura, conecta uma linha de ELLV com um ponto superior crítico final UCEP. Neste ponto, as duas fases líquidas ficam indistinguíveis. Os parâmetros de interação considerados neste cálculo foram os anteriormente calculados neste trabalho ( $k_{ij} = 0.1065$ ;  $l_{ij} = -0.0236$ ).

**Figura 39.** Gráfico  $P$ - $T$  do sistema binário  $\text{CO}_2$  –  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ . Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



Na Figura 40, apresenta-se o sistema binário  $C_6H_{10} - C_{30}H_{62}$ , pela classificação de van Konynenburg's, este sistema é, assim como o sistema  $CO_2 - C_6H_{10}$ , do Tipo II. Os parâmetros de interação considerados neste cálculo foram os anteriormente calculados neste trabalho ( $k_{ij} = -0.0863$ ;  $l_{ij} = 0.0240$ ).

**Figura 40.** Gráfico  $P$ - $T$  do sistema binário  $C_6H_{10} - C_{30}H_{62}$ . Fonte: próprio autor; obtida pelo software GPEC 3.2.1.



## 5.2. Resultados Experimentais

### 5.2.1. Sistema de validação: $CO_2 + C_2H_5OH$

Para proceder à validação da metodologia e do aparato experimental, alguns dados de equilíbrio líquido vapor, para o sistema binário, bastante conhecido na literatura,  $CO_2 + Etanol$  foram obtidos (Tabela 5). A composição do sistema foi de 0,5 em fração molar de  $CO_2$ . O experimento ocorreu a nove temperaturas diferentes entre 305,08 e 383,49 K e num intervalo de pressão entre 5,58 e 13,47 MPa. Este aparato experimental foi anteriormente usado em outra pesquisa (GUERRA-NETO *et al.*, 2014).

Existem diversas pesquisas com o sistema binário  $CO_2 + C_2H_5OH$ . Foram escolhidos para efeito de comparação os trabalhos mais significativos (GALICIA-LUNA *et al.*, 2000;

JENNINGS *et al.* 1991; PFOHL *et al.*, 1999; TSIVINTZELIS *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2006), (Figura 41). Primeiramente, o simulador SPECS v.5.63 foi usado para obtenção dos parâmetros de interação binária. O trabalho de pesquisa de Galicia-Luna *et al.* (2000) foi usado para determinar os parâmetros da regra de mistura ( $k_{ij} = 0,0742$ ,  $l_{ij} = -0,0206$ ). Os resultados obtidos estão em concordância com os trabalhos disponíveis na literatura (Figura 41), com um desvio de 2,89 %.

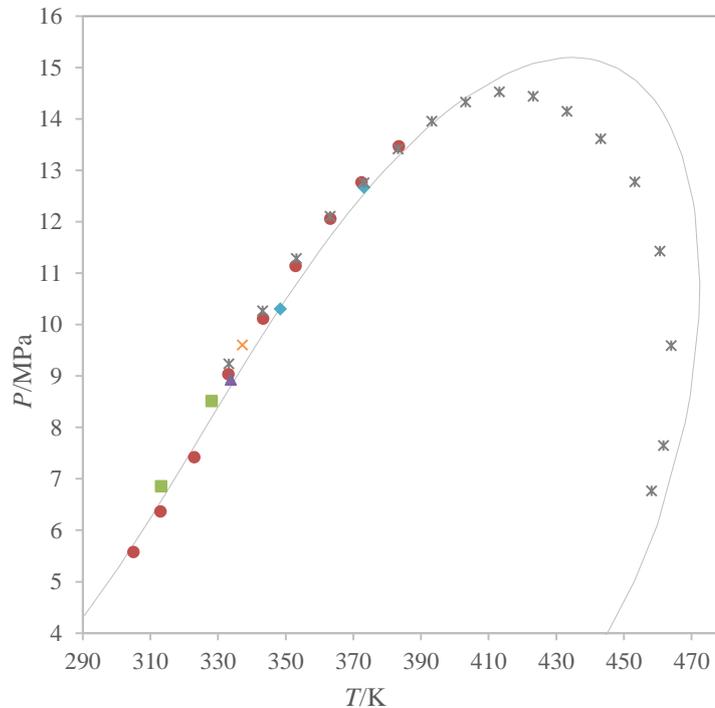
Por exemplo, a comparação entre os dados experimentais deste trabalho e a pesquisa de Wu *et al.* (2006), levou a um desvio máximo de 1,54 %, validando o procedimento experimental. Além disso, o desvio entre os dados experimentais e os dados calculados usando a equação de estado de SRK e os parâmetros de interação estimados com base nos dados da literatura (Galicia-Luna *et al.*, 2000) resultou em 0,38 %.

**Tabela 5.** Resultados experimentais para o Sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2) usando o método sintético visual (SynVis).

$x_1$ <sup>a</sup> (fração molar)	$T^b$ /K	$P^c$ /MPa
0,4998	305,08	5,58
0,4998	313,08	6,36
0,4998	323,00	7,42
0,4998	333,10	9,04
0,4998	343,39	10,11
0,4998	352,97	11,14
0,4998	363,25	12,06
0,4998	372,50	12,77
0,4998	383,49	13,47

<sup>a</sup> $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup> $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup> $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas considerando erros operacionais e sistemáticos).

**Figura 41.** Envelope de fases dos dados experimentais, deste trabalho, para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{Etanol}$  em comparação com os outros autores e com o modelo simulado no SPECS v.5.63 usando a EdE SRK e os parâmetros de interação estimados do trabalho de Galicia-Luna *et al.* (2000). ● este trabalho; ■ Tsivintzelis *et al.* (2004); ▲ Pfohl *et al.* (1999); ◆ Galicia-Luna *et al.* (2000); ✕ Jennings *et al.* (1991); \* Wu *et al.* (2006); — EdE SRK ( $k_{ij}=0,0742$  e  $l_{ij}=-0,0206$ ).



Os resultados experimentais para os sistema de validação ( $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) apresentam-se adequados, seja em comparação com o mesmo sistema binário noutros trabalhos da literatura, sendo o desvio inferior a 3%, quer em comparação com a modelagem termodinâmica, com a qual o desvio resultou em 0,38%.

### 5.2.2. Sistemas Sintéticos Representativos

Antes de realizar os estudos experimentais foram efetuadas simulações computacionais no software SPECS v5.63 para predizer o comportamento do equilíbrio de fases do sistema em estudo. Aplicou-se a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972), associada com os parâmetros da função alfa de Mathias e Copeman (MATHIAS & COPEMAN, 1983) e usou-se a regra de mistura quadrática (vdw2) considerando os parâmetros de interação ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ). Esta simulação foi feita para se obter uma faixa aproximada de pressão e temperatura na qual ocorreria a mudança de fase, tendo-se assim uma ideia do comportamento do sistema nos experimentos a efetuar.

### 5.2.2.1. Sistema Binário: CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>

Dados de equilíbrio de fase obtidos para o sistema binário CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> usando o método sintético visual na faixa de concentração de CO<sub>2</sub> entre 0,2999 e 0,8503 em fração molar e faixa de temperatura entre 313,15 e 398,45 K estão presentes na Tabela 6. Cada ponto experimental foi realizado em quintuplicata e os desvios de reprodutibilidade são exibidos ( $\sigma$ ).

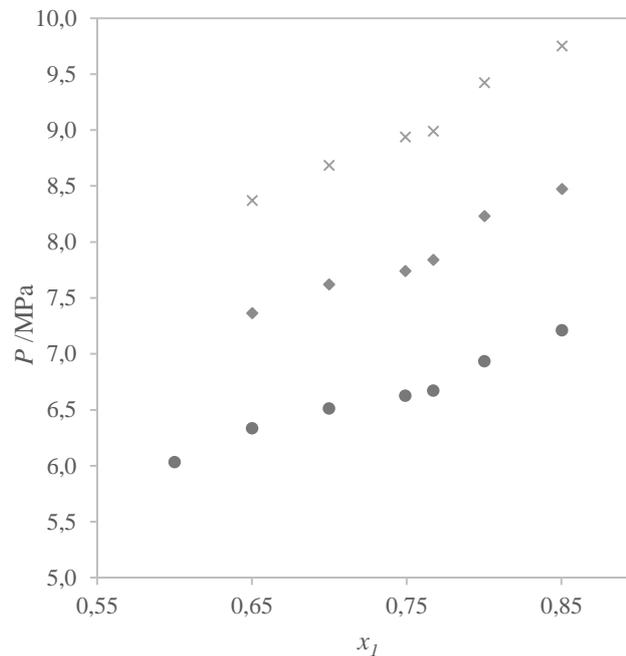
**Tabela 6.** Resultados experimentais para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (2) usando o método sintético visual (SynVis).

$x_1^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /MPa	1/MPa	$x_1^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /MPa	1/MPa
0,2999	371,42	6,14	0,01	0,6501	313,15	6,33	0,04
0,2999	383,30	6,67	0,02	0,6501	323,25	7,36	0,06
0,2999	392,81	6,94	0,02	0,6501	333,20	8,37	0
0,3978	328,29	5,55	0,01	0,6998	313,20	6,51	0,03
0,3978	348,21	6,72	0,01	0,6998	323,25	7,62	0
0,3978	371,48	8,08	0,02	0,6998	333,15	8,69	0,01
0,3978	388,23	9,04	0,01	0,7490	313,15	6,62	0,02
0,4635	338,92	7,15	0,04	0,7490	323,15	7,74	0,02
0,4635	357,45	8,50	0,02	0,7490	333,18	8,94	0,01
0,4635	375,30	9,81	0	0,7671	313,25	6,67	0
0,4635	387,20	10,63	0	0,7671	323,20	7,84	0
0,5147	328,23	6,85	0	0,7671	333,15	8,99	0
0,5147	348,61	8,57	0,10	0,8001	313,15	6,93	0,02
0,5147	372,20	10,62	0,01	0,8001	323,15	8,23	0,02
0,5147	398,45	12,41	0,01	0,8001	333,15	9,42	0,01
0,6001	313,35	6,13	0,01	0,8504	313,62	7,21	0,02
0,6001	342,37	8,95	0,02	0,8504	323,22	8,47	0,04
0,6001	371,55	11,63	0,01	0,8504	333,15	9,75	0,04

<sup>a</sup>  $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando desvios e operacionais e sistemáticos).

Observa-se que houve uma boa reprodutibilidade nas pressões de transição de fases medidas, uma vez que o desvio padrão máximo em pressão foi de 0,10 MPa. Um gráfico de pressão de bolha vs composição global ( $x_1$ ) foi elaborado para avaliação do efeito da temperatura sobre a mistura. Na Figura 42 são apresentados os dados experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> nas seguintes temperaturas: 313,15; 323,15 e 333,15 K, usando o método sintético-visual.

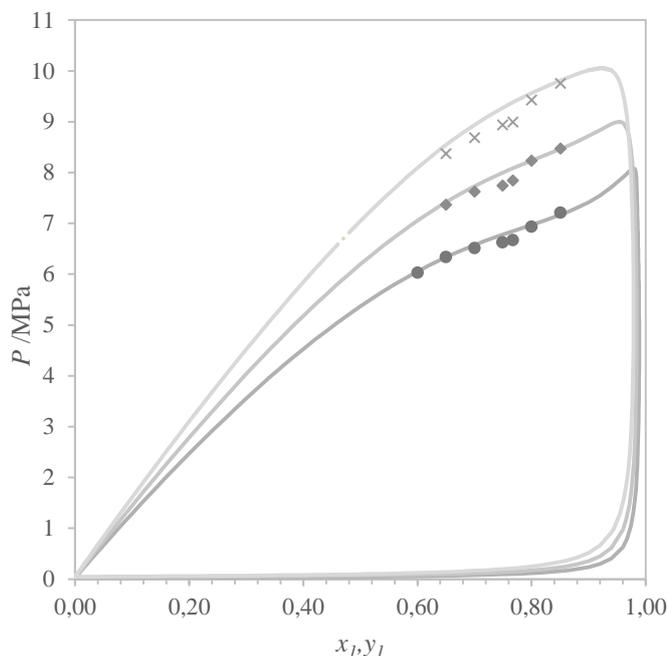
**Figura 42.** Diagrama  $P$ - $x$ - $y$  para o sistema  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (2) a três temperaturas médias: • 313,15 K, ♦ 323,15 K and × 333,15 K.



Pode observar-se que o aumento da temperatura, para uma mesma composição do sistema, provoca um aumento significativo da pressão de bolha. O incremento de temperatura de 10 K, leva a um aumento de, aproximadamente, 1,0 MPa na pressão de bolha. Relativamente ao aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , verifica-se que este provoca um aumento na pressão de bolha. Vale ressaltar que o efeito do aumento da temperatura em junção com o aumento do  $\text{CO}_2$  potencializa ainda mais o aumento da pressão de bolha. O aumento da composição em fração molar de  $\text{CO}_2$ , sendo o componente mais leve, provoca uma diminuição na temperatura de bolha e, conseqüentemente um aumento na pressão de bolha da mistura.

O equilíbrio de fases foi correlacionado com a equação de estado SRK (Soave, 1972), com os parâmetros de Mathias-Copeman e a regra de mistura de Van der Waals (vdw2) (Figura 43). A concordância entre os dados experimentais e o modelo termodinâmico foi observada dentro da incerteza experimental. Desvio médio em pressão (AAD\_P) = 2,1 % e desvio máximo em pressão (MD\_P) = 4,7 %.

**Figura 43.** Diagrama  $P$ - $x$ - $y$  para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$  a três temperaturas médias:  
 • 313,15 K; ♦ 323,15 K; × 333,15 K; — SRK EdE.



O método sintético não visual foi também usado para a determinação de alguns pontos experimentais (Tabela 7) para uma fração molar de 0,4635 e temperaturas entre 338,95 K e 387,15 K.

**Tabela 7.** Resultados experimentais para o sistema  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (2) usando o método sintético não visual (SynNon).

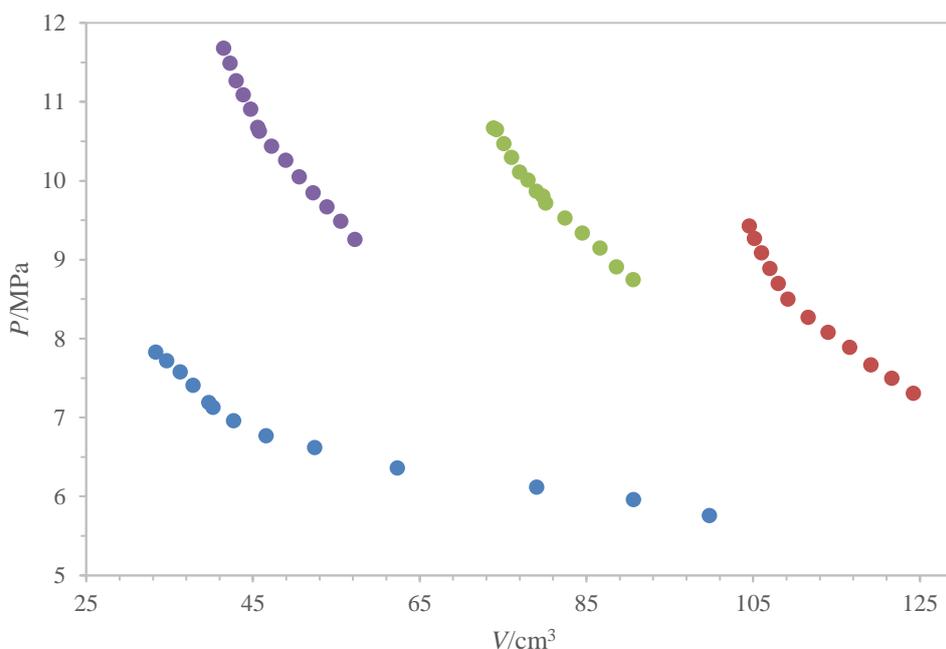
$x_1^a$ (fração molar)	$T^b$ /K	$P^c$ /MPa
0,4635	338,95	6,98
0,4635	357,45	8,59
0,4635	375,15	9,15
0,4635	387,15	10,57

<sup>a</sup>  $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando erros operacionais e sistemáticos)

A pressão de equilíbrio de cada ponto de bolha foi determinado pela interseção das duas curvas, a primeira descreve os pontos da região homogênea, ou seja, quando o sistema se encontra líquido e a segunda curva representa a região heterogênea (vapor e líquido). Os resultados são apresentados na Figura 44 para mistura a composição constante ( $x_1 = 0,4635$ ) e quatro temperaturas diferentes (338,95; 357,45; 375,15 e 387,25 K). A concordância quantitativa entre o método visual e não visual indica a viabilidade da técnica para amostras

não translúcidas. Desvio médio em pressão (AAD\_P) = 2,7 % e desvio máximo em pressão (MD\_P) = 6,7 %.

**Figura 44.** Comportamento de despressurização usando o método sintético não-visual (SynNon) para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$  com a fração molar de  $\text{CO}_2$  de 0,4635 a quatro temperaturas médias: ● 338,95 K; ● 357,45 K; ● 375,15 K; ● 387,25 K.



### 5.2.2.2. Sistema Binário: $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$

Dados de equilíbrio de fase obtidos para o sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  usando o método sintético visual na faixa de concentração de  $\text{CO}_2$  entre 0,4738 e 0,8002 em fração molar e faixa de temperatura entre 303,4 e 393,67 K estão presentes na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados experimentais para o sistema binário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  (2) usando o método sintético visual (SynVis).

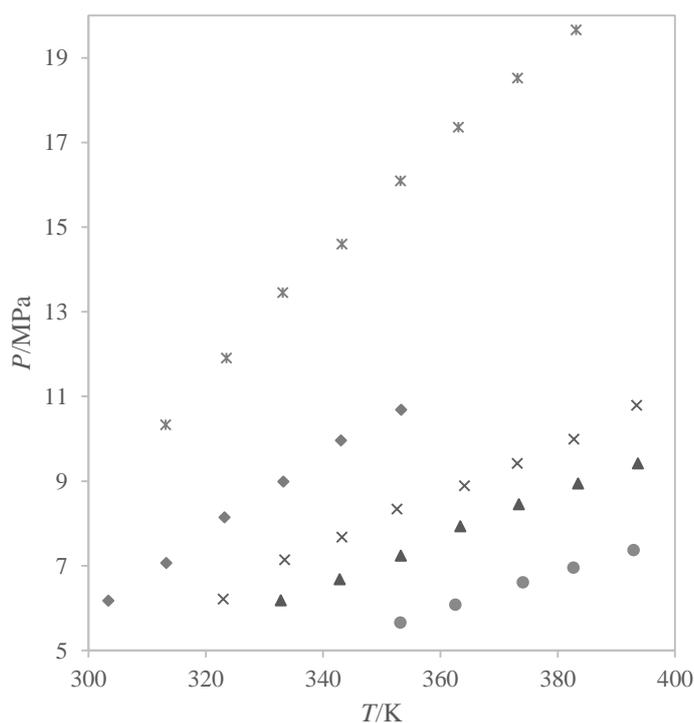
$x_1^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /Mpa	1/MPa	$x_1^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /Mpa	1/MPa
0,4738	353,23	5,65	0,01	0,6030	364,11	8,89	0,02
0,4738	362,59	6,08	0,01	0,6030	373,13	9,42	0,01
0,4738	374,10	6,60	0,06	0,6030	382,75	9,99	0,01
0,4738	382,72	6,96	0,02	0,6030	393,48	10,79	0,00
0,4738	392,97	7,36	0,02	0,6854	303,40	6,18	0,03
0,5541	373,13	9,42	0,12	0,6854	313,28	7,06	0,02
0,5541	382,75	9,99	0,1	0,6854	323,20	8,15	0,01

$x_I^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /Mpa	1/MPa	$x_I^a$ mol/mol	$T^b$ /K	$P^c$ /Mpa	1/MPa
0,5541	393,48	10,79	0,02	0,6854	333,23	8,99	0,02
0,5622	332,80	6,18	0,01	0,6854	343,08	9,96	0,01
0,5622	342,83	6,68	0,01	0,6854	353,33	10,69	0,01
0,5622	353,27	7,24	0,07	0,8002	313,15	10,33	0,04
0,5622	363,39	7,93	0,02	0,8002	323,52	11,91	0,02
0,5622	373,41	8,45	0,02	0,8002	333,13	13,46	0,02
0,5622	383,47	8,95	0,01	0,8002	343,22	14,60	0,02
0,5622	393,67	9,42	0,01	0,8002	353,20	16,09	0,03
0,6030	322,98	6,21	0,01	0,8002	363,05	17,36	0,01
0,6030	333,48	7,14	0,03	0,8002	373,15	18,52	0,02
0,6030	343,23	7,68	0,02	0,8002	383,15	19,66	0,01
0,6030	352,60	8,34	0,01				

<sup>a</sup>  $u(x_I) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando erros e operacionais e sistemáticos)

Observa-se que houve uma boa reprodutibilidade nas pressões de transição de fases medidas, uma vez que o desvio padrão máximo em pressão foi de 0,07 MPa. Os resultados experimentais na forma de diagrama  $P$ - $T$  para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  estão presentes na Figura 45 para cinco composições de  $\text{CO}_2$ , usando o método sintético visual.

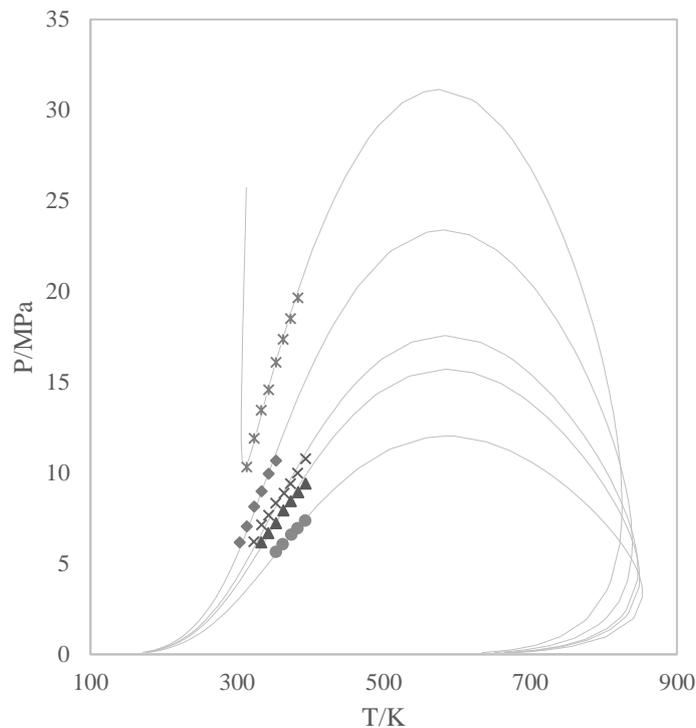
**Figura 45.** Diagrama  $P$ - $T$  para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , usando o método sintético visual, a cinco composições de  $\text{CO}_2$ :  $\bullet$   $x_I=0,4738$ ;  $\blacktriangle$   $x_I=0,5622$ ;  $\times$   $x_I=0,6030$ ;  $\blacklozenge$   $x_I=0,6854$ ;  $*$   $x_I=0,8002$ .



Pelo diagrama  $P$ - $T$  pode verificar-se que o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  provoca o aumento da pressão de bolha, isto acontece porque o  $\text{CO}_2$  é o componente mais leve e o aumento da sua fração molar na mistura leva ao aumento da pressão de bolha. O aumento da temperatura do experimento tem também efeito sobre a pressão de bolha, provocando um aumento na mesma, este aumento, no entanto, não é tão acentuado como o provocado pela concentração de  $\text{CO}_2$ .

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  foram correlacionados com a equação de estado de SRK e com a regra de mistura Van der Waals 2 (Figura 46).

**Figura 46.** Diagrama  $P$ - $T$  para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , usando o método sintético visual, a cinco composições de  $\text{CO}_2$  distintas:  $\bullet$   $x_1=0,4738$ ;  $\blacktriangle$   $x_1=0,5622$ ;  $\times$   $x_1=0,6030$ ;  $\blacklozenge$   $x_1=0,6854$ ;  $*$   $x_1=0,8002$ ; — SRK-EOS ( $k_{ij}=0,1002$ ;  $l_{ij}=0,0135$ ).



Pode observar-se na Figura 46 que para a composição mais elevada de  $\text{CO}_2$  (0,8002 em fração molar) o comportamento é diferente do visualizado para composições mais baixas de  $\text{CO}_2$ , isto é, perto da temperatura crítica do  $\text{CO}_2$  (304,21 K) o sistema apresenta um ponto de inflexão avançando depois para a região de altas pressões, apresentando um equilíbrio líquido-líquido. Este comportamento tinha já sido verificado no trabalho de Prieto *et al.* (2015).

Vale ressaltar que, no lado direito do gráfico pode verificar-se que, com o aumento da composição de esqualano no sistema, a temperatura crítica aumenta também levando ao achatamento das curvas, este comportamento foi descrito por Pedersen & Christensen (2007).

Além disso, usando a EdE SRK com os parâmetros de interação estimados tendo por base os experimentos realizados, foi efetuada igualmente uma análise dos desvios:  $AAD_P = 2,88 \%$  e  $MD_P = 6,74 \%$ . A Tabela 9 apresenta os dados experimentais obtidos através do método sintético não visual para uma fração molar de  $CO_2$  variando entre 0,474 e 0,800 e numa faixa de temperatura entre 304,05 e 393,65 K.

A Tabela 9 apresenta os resultados experimentais para o sistema binário  $CO_2 + C_{30}H_{62}$  usando o método sintético não visual (SynNon).

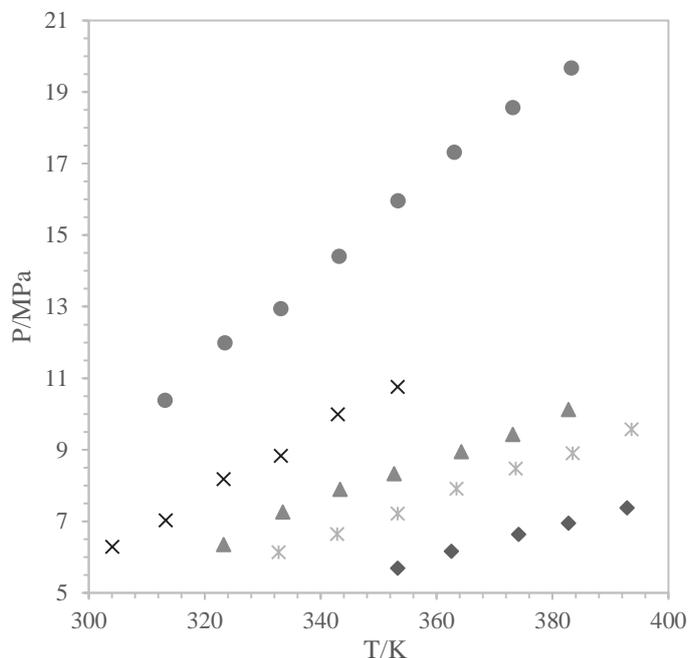
**Tabela 9.** Resultados experimentais para o sistema binário  $CO_2$  (1) +  $C_{30}H_{62}$  (2) usando o método sintético não visual (SynNon).

$x_1^a$ (molmol)	$T^b/K$	$P^c/MPa$	$x_1^a$ (molmol)	$T^b/K$	$P^c/MPa$
0,4738	353,25	5,69	0,6030	373,15	9,43
0,4738	362,55	6,16	0,6030	382,75	10,12
0,4738	374,15	6,63	0,6854	304,05	6,29
0,4738	382,75	6,95	0,6854	313,25	7,03
0,4738	392,85	7,37	0,6854	323,25	8,18
0,5622	332,75	6,14	0,6854	333,15	8,83
0,5622	342,85	6,64	0,6854	342,95	9,99
0,5622	353,25	7,21	0,6854	353,25	10,76
0,5622	363,45	7,91	0,8002	313,15	10,38
0,5622	373,65	8,47	0,8002	323,45	11,99
0,5622	383,45	8,90	0,8002	333,15	12,94
0,5622	393,65	9,57	0,8002	343,15	14,40
0,6030	323,25	6,35	0,8002	353,35	15,95
0,6030	333,45	7,26	0,8002	363,05	17,31
0,6030	343,35	7,89	0,8002	373,15	18,56
0,6030	352,65	8,33	0,8002	383,25	19,67
0,6030	364,25	8,94	-	-	-

<sup>a</sup>  $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando erros e operacionais e sistemáticos)

A Figura 47 apresenta o gráfico  $P-T$  para o sistema binário  $CO_2 + C_{30}H_{62}$  usando o método sintético não visual para cinco composições distintas do sistema ( $x_{CO_2}=0,4738$ ;  $x_{CO_2}=0,5622$ ;  $x_{CO_2}=0,6030$ ;  $x_{CO_2}=0,6854$ ;  $x_1=0,8002$ ).

**Figura 47.** Diagrama  $P$ - $T$  para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ , usando o método sintético não-visual, a cinco composições de  $\text{CO}_2$  distintas:  $\blacklozenge x_I=0,4738$ ;  $\ast x_I=0,5622$ ;  $\blacktriangle x_I=0,6030$ ;  $\times x_I=0,6854$ ;  $\bullet x_I=0,8002$ .



Comparando o método sintético visual com o sintético não visual, pode concluir-se que os resultados experimentais obtidos são muito similares, obtendo-se um  $\text{AAD}_P = 0,88\%$  e um  $\text{MD}_P = 3,86\%$ .

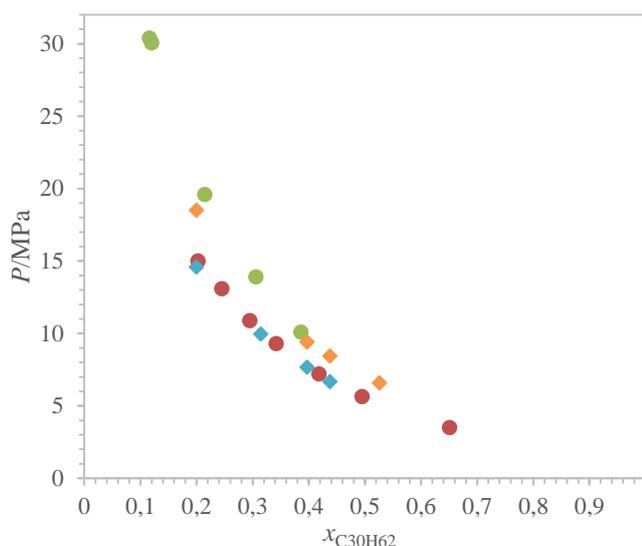
Os dados experimentais foram comparados com os dados da literatura (Tabela 10) e foi obtido um desvio médio em pressão de  $\text{AAD}_P = 6,0\%$  e um desvio máximo em pressão de  $\text{MD}_P = 7,3\%$ . Foram usados oito pontos da literatura para comparação (Brunner *et al.*, 2009). Vale notar que as condições dos nossos dados experimentais e os dados da literatura nem sempre são exatamente as mesmas. A Tabela 10 apresenta os trabalhos existentes na literatura com a mistura binária  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ .

**Tabela 10.** Trabalhos da literatura efetuados com esqualano ( $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Autores/ano	$T/\text{K}$	$P/\text{MPa}$	$x_{\text{C}_{30}\text{H}_{62}}$	Nº Pontos Exp.
(Mokbel <i>et al.</i> , 1998)	400 - 860	$8,6\text{E}10^{-7} - 0,86$	1	7
(Brunner <i>et al.</i> , 2009)	313,5 - 426	3,5 - 35	0,116 - 0,878	33
(Liphard & Schneider, 1975)	280,3 - 421,85	1,6 - 100	0,0077 - 0,5803	177
(Chai & Paulaitis, 1981)	298,59 - 330,18	-	-	11
(Sovová <i>et al.</i> , 1997)	303,2 - 328,5	7,91 - 27,5	-	34

A Figura 48 apresenta a comparação qualitativa entre os dados da literatura de Brunner *et al.* (2009) e os dados experimentais desta pesquisa a duas temperaturas distintas – 343,15 e 373,15 K para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ . É possível verificar que para ambas as temperaturas as curvas  $P_{xy}$  são coincidentes. Os pontos experimentais obtidos são coerentes com a pesquisa anteriormente efetuada por Brunner.

**Figura 48.** Comparação entre os dados da literatura de Brunner *et al.*, 2009 e os dados experimentais deste trabalho para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ : ● 343,15 K - Brunner *et al.*, 2009; ● 373,15 K - Brunner *et al.*, 2009; ◆ 343,15 K - este trabalho; ◆ 373,15 K - este trabalho.



### 5.2.2.3. Sistemas Binários: $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$ e $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ – determinação de $k_{ij}$ e $l_{ij}$

Os parâmetros de interação binários  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  do sistema  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$  e  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  foram calculados usando os dados experimentais deste trabalho.

Para o binário  $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  não existem dados experimentais disponíveis na literatura. A estimação dos parâmetros de interação  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  foi feita utilizando o modelo de contribuição de grupos UNIFAC. A equação de Antoine foi usada para descrever os dados de pressão de vapor. As constantes de Antoine foram estimadas usando valores experimentais retirados da literatura (DIPPR® (ROWLEY *et al.*, 2002)), cobrindo a faixa de temperatura de interesse. Com a ajuda do modelo UNIFAC e a equação de Antoine, os dados pseudo-experimentais  $PT_{xy}$  foram gerados para a estimação do  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ .

Vale notar que os parâmetros da função alfa foram previamente calculados recorrendo a dados de pressão de vapor de componentes puros, usando o software VAPP (CHIAVONE-

FILHO *et al.*, 2001). Os parâmetros de Mathias – Copeman para as espécies em estudo são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros estimados de Mathias - Copeman para as espécies em estudo<sup>a,b</sup>.

Componentes	$C_1$	$C_2$	$C_3$	AAD_P (%)	MD_P (%)
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,8586	-0,4806	1,0202	0,38	0,94
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	1,9753	-0,6033	-0,3059	0,47	1,44
CO <sub>2</sub>	0,8653	-0,4386	1,34470	-	-

<sup>a</sup> Para o CO<sub>2</sub> as constantes estão disponíveis no software de simulação.

<sup>b</sup> Os cálculos foram desenvolvidos considerando 100 pseudo pontos experimentais de pressão de vapor (MATHIAS & COPEMAN, 1983).

Os valores estimados de  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  para os sistemas binários usando os dados experimentais são apresentados na Tabela 12. Para o binário C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> a estimação do parâmetro de interação  $k_{ij}$  foi também obtida usando a contribuição de grupos (QIAN *et al.*, 2013). O valor foi semelhante ao obtido para o mesmo binário usando os pseudo-dados da UNIFAC e a contribuição de grupos para o  $k_{ij}$ , o que demonstra coerência.

**Tabela 12.** Estimação dos parâmetros de interação ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) para os sistemas binários: CO<sub>2</sub> (1), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (2), C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> (3).

Sistema	$k_{ij}$	$l_{ij}$	AAD_P <sup>a</sup> (%)	MD_P <sup>b</sup> (%)	Nº pontos exp	Fonte
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	-0,0863 ± 0,0006	0,0240 ± 0,0004	1,17	2,11	331	UNIFAC (Holderbaum & Gmehling, 1991)
CO <sub>2</sub> – C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	0,1002 ± 0,0006	0,0135 ± 0,0011	2,87	7,99	175	Este trabalho
CO <sub>2</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0,1065 ± 0,0020	-0,0236 ± 0,0041	1,55	3,74	70	Este trabalho

#### 5.2.2.4. Sistema Ternário: CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>

Os dados de equilíbrio de fases obtidos para o sistema ternário CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> usando o método sintético-visual na faixa de concentração em fração molar de CO<sub>2</sub> entre 0,2333

e 0,6414 e a concentração em fração molar de esqualano entre 0,0100 e 0,1489 na faixa de temperatura de 318,15 até 383,15 K estão listados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> (1) + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (2) + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> (3) usando o método sintético-visual (SynVis).

$x_1^a$ (fração molar)	$x_3^a$ (mol/mol)	$T^b$ /K	17 /K	$P^c$ /Mpa	13 /MPa
0,6414	0,0100	318,15	0,00	6,740	0,000
0,6414	0,0100	328,15	0,12	7,710	0,010
0,6414	0,0100	337,95	0,01	8,720	0,010
0,5949	0,0504	327,65	0,05	7,940	0,000
0,5949	0,0504	337,85	0,10	8,910	0,010
0,5949	0,0504	347,90	0,17	9,950	0,040
0,5949	0,0504	358,15	0,12	10,980	0,010
0,5773	0,0952	334,35	0,00	8,485	0,010
0,5773	0,0952	343,55	0,00	9,392	0,010
0,5773	0,0952	362,43	0,16	11,234	0,020
0,5770	0,0952	383,15	0,43	12,980	0,080
0,5528	0,0997	333,15	0,05	7,990	0,010
0,5528	0,0997	343,25	0,3	8,970	0,040
0,5528	0,0997	352,65	0,15	9,720	0,010
0,5528	0,0997	363,05	0,15	10,630	0,010
0,5528	0,0997	372,75	0,92	11,470	0,090
0,5011	0,1489	323,23	0,05	5,69	0,040
0,5011	0,1489	333,45	0,00	6,46	0,010
0,5011	0,1489	343,31	0,08	7,20	0,050
0,5011	0,1489	353,27	0,08	7,89	0,010
0,5011	0,1489	363,21	0,27	8,59	0,060
0,5011	0,1489	373,33	0,09	9,79	0,090
0,5011	0,1489	383,25	0,21	10,48	0,020
0,2333	0,0510	328,12	0,15	3,237	0,040
0,2333	0,0510	353,08	0,13	4,058	0,020
0,2333	0,0510	362,48	0,06	4,243	0,120
0,2333	0,0510	373,48	0,23	4,540	0,060
0,2333	0,0510	383,55	0,30	4,927	0,040

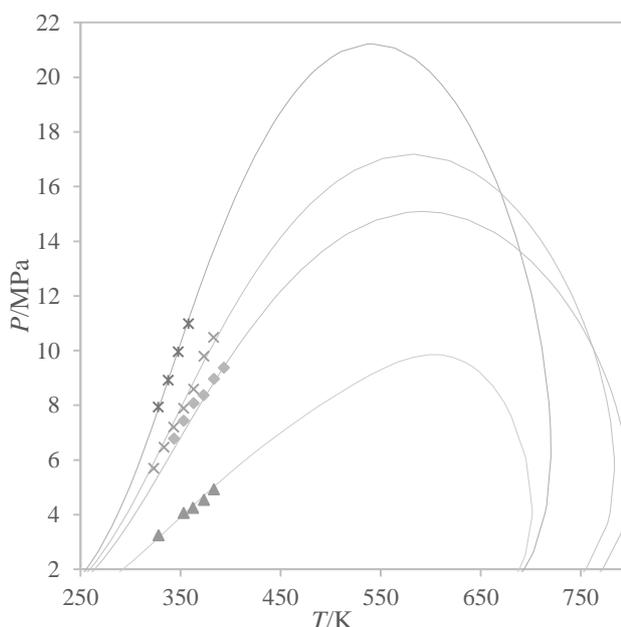
<sup>a</sup>  $u(xI) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando erros e operacionais e sistemáticos)

Na Figura 49 os resultados experimentais são apresentados na forma de diagrama  $P$ - $T$  para o sistema CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, usando o método sintético-visual. Os dados de equilíbrio de fases foram correlacionados com a equação de estado de SRK (SOAVE, 1972),

com os parâmetros da função alfa de Mathias-Copeman e a regra de mistura de vdw2. Os parâmetros de interação binária apresentados anteriormente foram usados para prever o comportamento do sistema ternário.

Na Figura 49 pode ainda ser observada uma concordância quantitativa entre os resultados obtidos experimentalmente e o modelo termodinâmico. Vale ressaltar que, o bom ajuste entre os dados experimentais e a modelagem, usando os parâmetros de interação determinados para os binários ( $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  e  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$ ), comprova a qualidade dos dados experimentais obtidos para os sistemas binários e que originaram os parâmetros de interação.

**Figura 49.** Diagrama  $P$ - $T$  para o Sistema ternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (2) +  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  (3) a quatro composições de  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  distintas: \*  $x_1 = 0,595$  e  $x_3 = 0,050$ ; ▲  $x_1 = 0,233$  e  $x_3 = 0,051$ ; ×  $x_1 = 0,5090$  e  $x_3 = 0,1489$ ; ◆  $x_1 = 0,4569$  e  $x_3 = 0,1964$ ; — EdE SRK. Os valores de  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  estão reportados na Tabela 12.



O método sintético não visual foi também usado para a determinação de alguns dados experimentais para duas composições de  $\text{CO}_2$  e esqualano numa faixa de temperatura entre 323,25 e 383,15 K. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados experimentais para o Sistema ternário  $\text{CO}_2$  (1) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (2) +  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  (3) usando o método sintético não visual (SynNon).

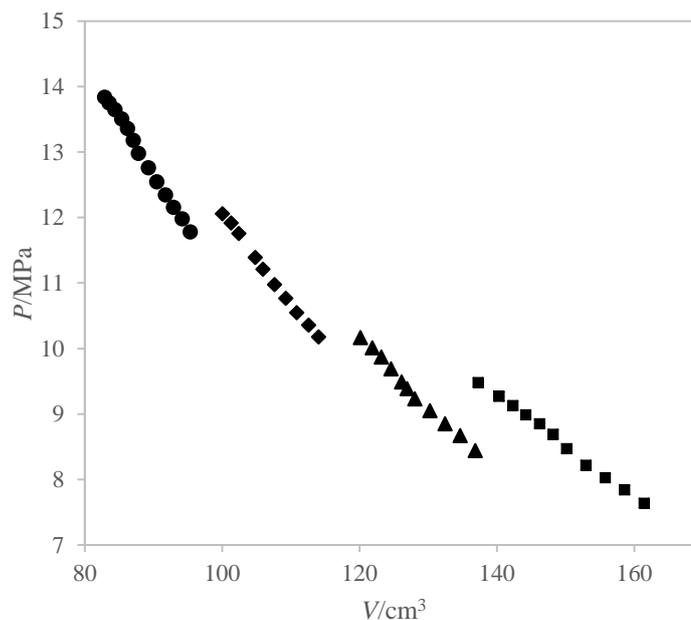
$x_1^a$ (fração molar)	$x_3^b$ (fração molar)	$T^c/\text{K}$	$P^d/\text{MPa}$
0,5011	0,1489	323,25	5,68
0,5011	0,1489	333,45	6,45

$x_1^a$ (fração molar)	$x_3^b$ (fração molar)	$T^c/K$	$P^d/MPa$
0,5011	0,1489	343,25	7,22
0,5011	0,1489	353,35	7,79
0,5773	0,0952	334,35	8,47
0,5773	0,0952	343,55	9,39
0,5773	0,0952	362,15	11,18
0,5773	0,0952	383,15	13,14

<sup>a</sup>  $u(xI) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup>  $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup>  $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas, considerando erros e operacionais e sistemáticos)

A pressão de equilíbrio de cada ponto de bolha foi determinada pela interseção da curva monofásica (fase líquida) com a curva bifásica (líquido e vapor) usando o mesmo procedimento apresentado para as misturas binárias (Figura 50). Os parâmetros de interação anteriormente estimados para os sistemas binários foram agora usados para prever o comportamento do sistema ternário  $CO_2 + C_6H_{10} + C_{30}H_{62}$ . O desvio máximo em pressão, na determinação do pressão de vapor entre o método sintético visual e o método sintético não visual foi de  $AAD_P = 1,25\%$  o que demonstra a viabilidade dos dois métodos.

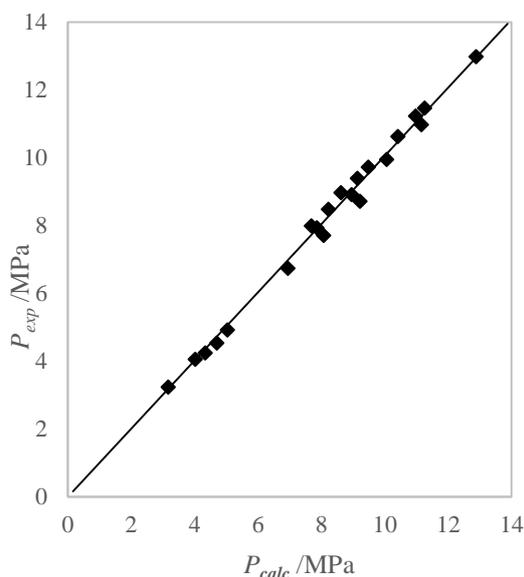
**Figura 50.** Comportamento de depressurização usando o método sintético não-visual para o sistema  $CO_2 + C_6H_{10} + C_{30}H_{62}$  com a fração molar de  $CO_2$  de 0,5773 e fração molar de esqualano de 0,0952 a quatro temperaturas distintas: ● 334,35 K, ◆ 342,55 K, ▲ 362,15 K, ■ 383,15 K.



Na Figura 51 os valores de pressão de bolha experimentais versus os valores de pressão de bolha calculados para o sistema ternário, usando a EdE SRK e a regra de mistura de vdw2,

são apresentados. O desvio médio em pressão obtido foi de  $AAD_P = 0,20$  MPa e o desvio máximo em pressão foi de  $MD_P = 0,49$  MPa.

**Figura 51.** Valores experimentais de pressão de bolha versus valores calculados de pressão de bolha para o sistema ternário  $CO_2 + C_6H_{10} + C_{30}H_{62}$ .



Pelo gráfico pode constatar-se que a modelagem termodinâmica se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais, sendo que os desvios são baixos.

### 5.2.3. Sistema $CO_2$ + Condensado de gás

A Tabela 15 apresenta os parâmetros determinados para as frações (F1 a F6) que foram alimentadas ao programa de simulação SPECS v5.63, como pseudocomponentes da amostra para modelagem dos sistemas binários em estudo. Os parâmetros de interação ( $k_{ij}$ ) foram considerados zero entre hidrocarbonetos, pois as massas moleculares estimadas para os mesmos são relativamente próximas, ou seja, as frações apresentam composição molecular semelhante. Os parâmetros de interação foram determinados entre as frações e o dióxido de carbono.

**Tabela 15.** Valores estimados das propriedades dos pseudocomponentes para o CG.

	$T_b/K$	$MM/g.mol^{-1}$	$T_c/K$	$P_c/MPa$	$\omega$	$k_{ij}(CO_2/F_i)$
F1	351,15	90,34	523,17	3,11	0,2959	0,10697
F2	363,15	96,19	537,83	3,05	0,3127	0,10692
F3	372,15	100,64	548,58	3,00	0,3254	0,10689

	$T_b/K$	MM/ g.mol <sup>-1</sup>	$T_c/K$	$P_c/$ MPa	$\omega$	$k_{ij} (CO_2/F_i)$
F4	381,15	105,24	558,28	2,91	0,3399	0,10686
F5	391,15	110,53	568,64	2,80	0,3569	0,10683
F6	402,65	116,79	580,65	2,70	0,3763	0,10679
CG	367,00	98,21	541,88	3,01	0,3190	0,10691

Vale notar que os valores calculados na última linha da Tabela 15 são valores médios ponderados obtidos para cada fração.

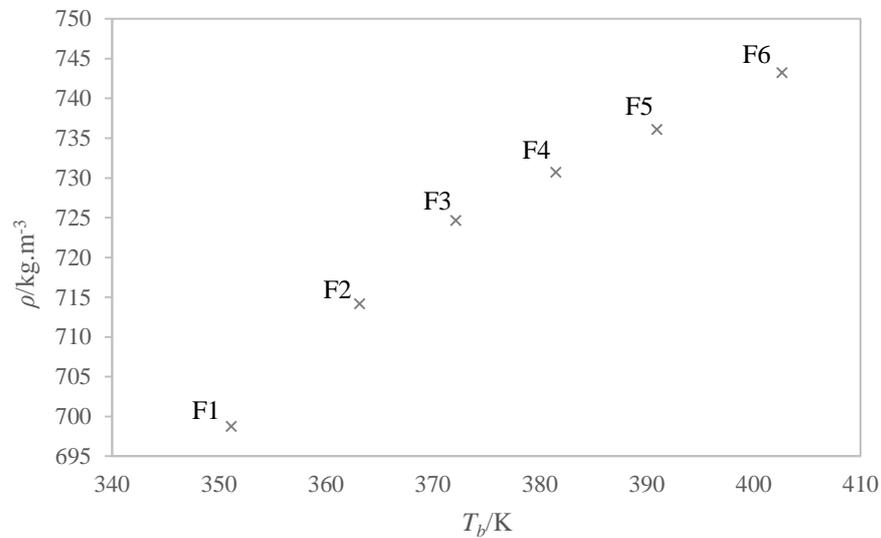
A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos após a destilação atmosférica. Na coluna de fração molar apresenta-se a composição do CG tendo por base as diferentes temperaturas de ebulição que originaram as seis frações de trabalho.

**Tabela 16.** Fração molar, temperatura de ebulição, gravidade específica, densidade a 293,15 K e cor das frações de condensado de gás.

	Fração molar	$T_b /K$	SG	$\rho/ \text{kg.m}^{-3}$	Cor da amostra
F1	0,3215	351,15	0,69877	698,77	Incolor
F2	0,2050	363,15	0,71416	714,16	Incolor
F3	0,2377	372,15	0,72465	724,65	Incolor
F4	0,1345	381,15	0,73069	730,69	Amarela clara
F5	0,0735	391,15	0,73608	736,08	Amarela escura
F6	0,0277	402,65	0,74324	743,24	Marrom escura

A Figura 52 apresenta as densidades das frações de condensado de gás medidas a 293,15 K. No eixo das abcissas apresenta-se a temperatura de bolha de cada fração obtida por destilação atmosférica.

**Figura 52.** Densidade das frações de condensado de gás nas temperaturas de ponto de ebulição de cada fração, medidas a 293,15 K.



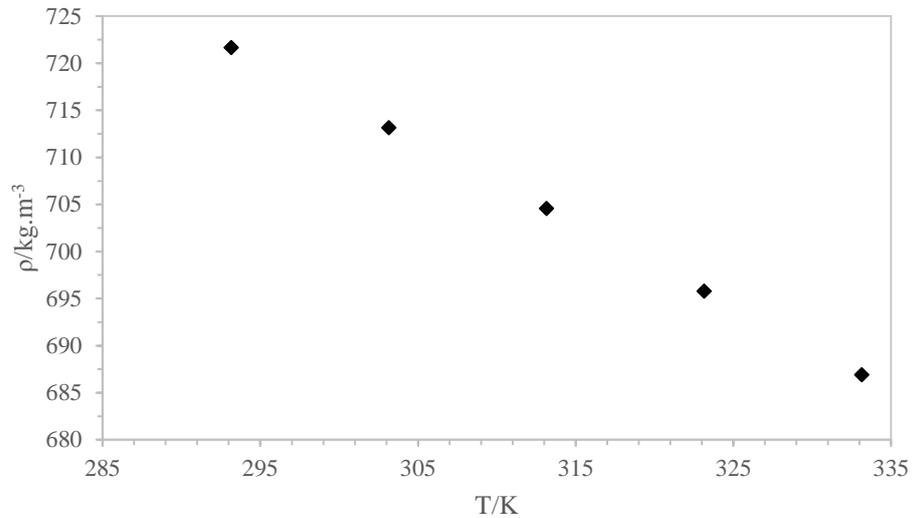
As densidades obtidas apresentam coerência, sendo esperado que as fases mais pesadas, isto é, com hidrocarbonetos mais pesados (F1 fase mais leve e F6 fase mais pesada), apresentem uma maior densidade. Na Tabela 17 apresentam-se os resultados de densidade e viscosidade dinâmica e cinemática da amostra real de condensado de gás, a diferentes temperaturas. Os experimentos foram efetuados em duplicata estando presentes na Tabela 17 os valores médios obtidos para cada temperatura.

**Tabela 17.** Densidade, viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática da amostra de condensado de gás a diferentes temperaturas.

$T/K$	$\rho/kg.m^{-3}$	$\mu/mPa.s$	$\nu/mm^2.s^{-1}$
288,15	724,8	-	-
293,15	721,6	0,4586	0,6351
298,15	716,4	-	-
303,15	713,1	0,4062	0,5696
313,15	704,5	0,3590	0,5095
323,15	695,8	0,3144	0,4518
333,15	686,9	0,2537	0,3693

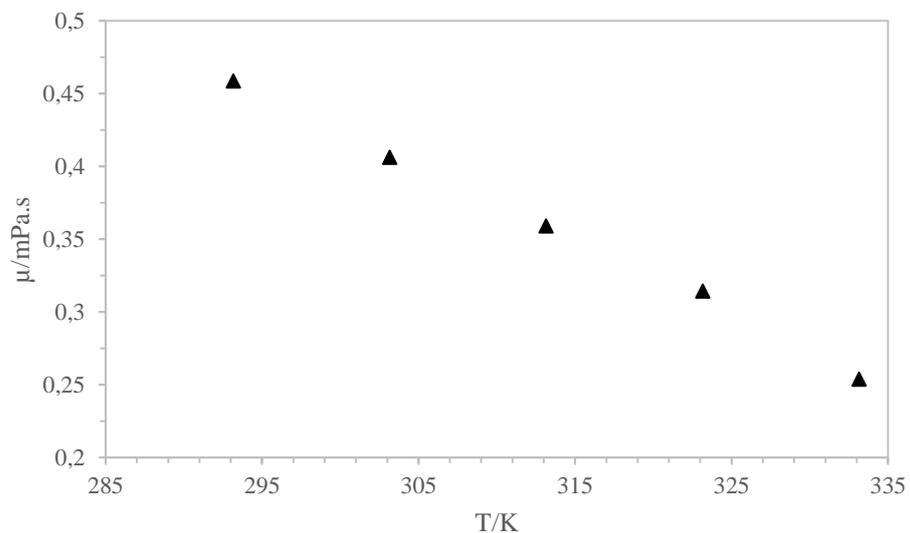
Na Figura 53 apresenta-se a densidade da amostra real de condensado de gás a várias temperaturas. Como esperado, o aumento da temperatura provoca um decréscimo na densidade das amostras, apresentando um comportamento linear.

**Figura 53.** Densidade da amostra real de condensado de gás a cinco temperaturas (293,15; 303,15; 313,15; 323,15 e 333,15 K).



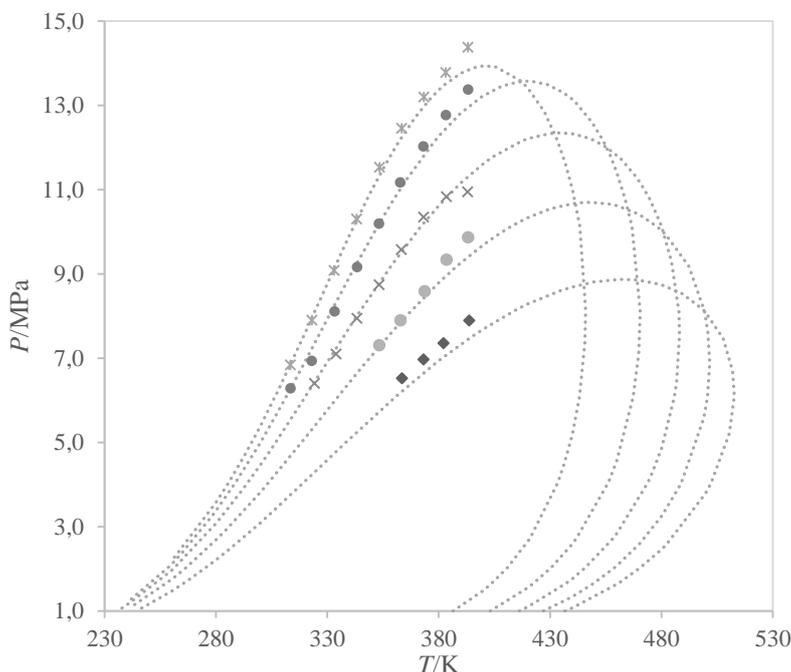
A Figura 54 apresenta os valores medidos para a viscosidade dinâmica da amostra de condensado de gás a cinco temperaturas distintas (293,15; 303,15; 313,15; 323,15 e 333,15 K). Como esperado, a viscosidade apresenta uma diminuição, aproximadamente linear, com o aumento da temperatura.

**Figura 54.** Viscosidade dinâmica da amostra real de condensado de gás a cinco temperaturas (293,15; 303,15; 313,15; 323,15 e 333,15 K).



A Figura 55 apresenta os dados experimentais e a modelagem termodinâmica executada com o software SPECS v5.63. A análise foi feita a cinco composições distintas de fração molar de  $\text{CO}_2$  ( $x_{\text{CO}_2} = 0,3997; 0,5003; 0,6008; 0,7001; 0,7998$ ).

**Figura 55.** Diagrama Pressão – Temperatura para o sistema binário CO<sub>2</sub> + Condensado de gás a três composições em fração molar: ♦  $x_{CO_2} = 0,3997$ ; ●  $x_{CO_2} = 0,5003$ ; ×  $x_{CO_2} = 0,6008$ ; ●  $x_{CO_2} = 0,7001$ ; \*  $x_{CO_2} = 0,7998$ ; ..... EdE ALS.



A análise do gráfico  $P$ - $T$  permite verificar que o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub> leva a um aumento do ponto de bolha do sistema binário.

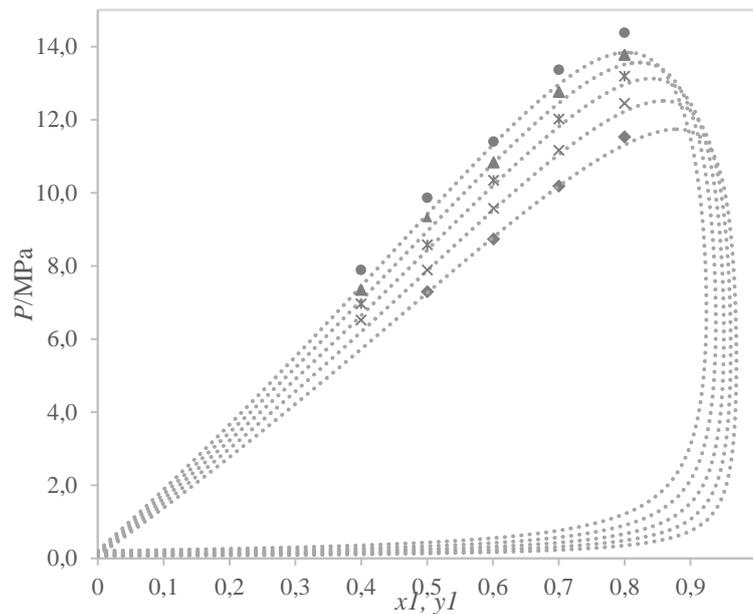
A modelagem termodinâmica foi efetuada recorrendo à equação de estado de Adachi-Lu-Sugie (ADACHI *et al.*, 1983) com o fator acêntrico para a fase de vapor e a regra de mistura de vdwl. O fator acêntrico e o parâmetro de interação binária entre o CO<sub>2</sub> e a amostra de CG foram determinados pelas correlações anteriormente apresentadas. O bom ajuste dos dados experimentais à modelagem termodinâmica recorrendo aos parâmetros dos pseudocomponentes, permite concluir que a caracterização da amostra de condensado de gás foi bem efetuada.

O desvio máximo obtido para o método sintético visual, relativamente à modelagem termodinâmica é de MD\_ $P$ /MPa=0,773 e o desvio médio é de AAD\_ $P$ /MPa=0,293. As incertezas combinadas, considerando erros operacionais e sistemáticos são  $u(x_{CO_2}) = 0,005$  fração molar,  $u(T) = 0,3$  K e  $u(P) = 0,02$  MPa.

Na Figura 56 apresenta-se um gráfico isotérmico de pressão versus composição do sistema. Os dados experimentais presentes são para cinco temperaturas distintas (353,15; 363,15; 373,15; 383,15 e 393,15 K). A simulação computacional foi efetuada no software SPECS v5.63 e apresenta um bom ajuste aos dados experimentais. Mais uma vez pode observar-

se a coerência dos dados experimentais. Quanto mais elevada a composição de CO<sub>2</sub> e a temperatura de operação, maior a pressão de bolha. Para uma mesma temperatura, a maior fração molar de CO<sub>2</sub> é a que tem um ponto de bolha mais elevado, sendo que o CO<sub>2</sub> é o componente mais leve da mistura e o aumento da sua composição no sistema leva a um incremento na pressão de bolha.

**Figura 56.** Diagrama  $P$ - $xy$  para o sistema binário CO<sub>2</sub> + CG a cinco temperaturas: ♦  $T = 353,15$  K; \*  $T = 363,15$  K; \*  $T = 373,15$  K; ▲  $T = 383,15$  K; ●  $T = 393,15$  K; ..... EdE ALS.



A Tabela 18 apresenta os resultados experimentais para o sistema binário dióxido de carbono e condensado de gás pelos métodos sintético visual e sintético não visual, as incertezas experimentais são também apresentadas.

**Tabela 18.** Resultados experimentais para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + Condensado de gás (2) usando os métodos sintético visual (SynVis) e sintético não visual (SynNon).

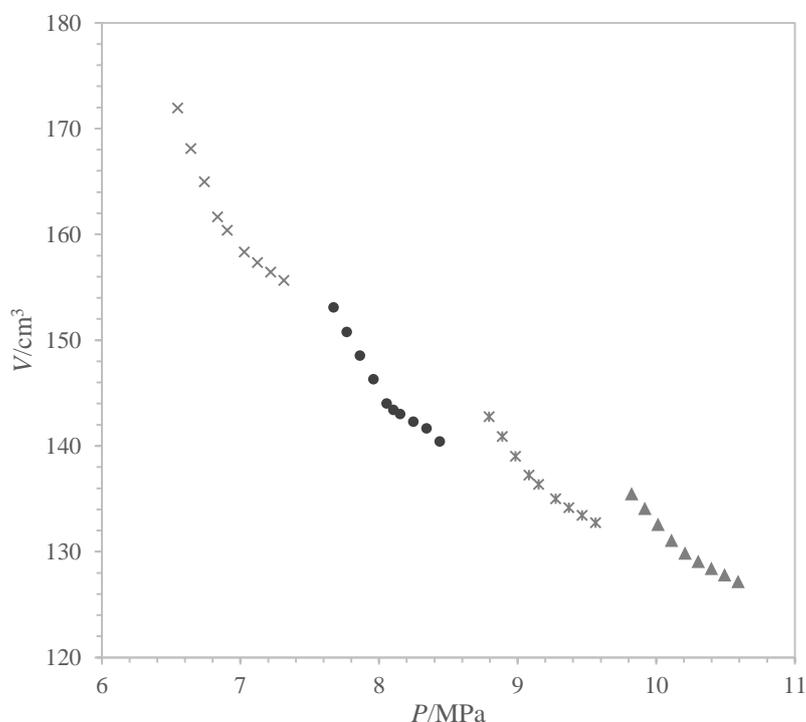
$x_1$ (fração molar)	$T/K$	$P/MPa$	Método	$x_1$ (fração molar)	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,3997	363,45	6,52	SynVis	0,3997	363,45	6,53	SynNon
0,3997	373,18	6,97	SynVis	0,3997	373,25	6,97	SynNon
0,3997	382,18	7,36	SynVis	0,3997	382,15	7,35	SynNon
0,3997	393,60	7,90	SynVis	0,3997	393,65	7,89	SynNon
0,5003	353,38	7,30	SynVis	0,5003	353,35	7,30	SynNon
0,5003	362,95	7,90	SynVis	0,5003	363,05	7,89	SynNon
0,5003	373,67	8,58	SynVis	0,5003	373,65	8,58	SynNon
0,5003	383,49	9,33	SynVis	0,5003	383,45	9,32	SynNon
0,5003	393,21	9,87	SynVis	0,5003	393,25	9,87	SynNon
0,6008	324,1	6,40	SynVis	0,6008	324,15	6,41	SynNon

$x_1$ (fração molar)	$T/K$	$P/MPa$	Método	$x_1$ (fração molar)	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6008	333,8	7,10	SynVis	0,6008	333,75	7,09	SynNon
0,6008	343,3	7,95	SynVis	0,6008	343,45	7,95	SynNon
0,6008	353,3	8,74	SynVis	0,6008	353,25	8,74	SynNon
0,6008	363,15	9,58	SynVis	0,6008	363,35	9,58	SynNon
0,6008	373,13	10,35	SynVis	0,6008	373,15	10,35	SynNon
0,6008	383,45	10,83	SynVis	0,6008	383,05	10,83	SynNon
0,6008	392,89	10,94	SynVis	0,6008	392,85	11,40	SynNon
0,7001	313,49	6,28	SynVis	0,7001	313,45	6,27	SynNon
0,7001	323,01	6,93	SynVis	0,7001	322,95	7,03	SynNon
0,7001	333,31	8,10	SynVis	0,7001	333,25	8,10	SynNon
0,7001	343,35	9,16	SynVis	0,7001	343,25	9,15	SynNon
0,7001	353,19	10,19	SynVis	0,7001	353,35	10,21	SynNon
0,7001	362,81	11,17	SynVis	0,7001	363,05	11,20	SynNon
0,7001	373,15	12,02	SynVis	0,7001	373,15	12,02	SynNon
0,7001	383,19	12,77	SynVis	0,7001	383,05	12,76	SynNon
0,7001	393,19	13,37	SynVis	0,7001	393,15	13,37	SynNon
0,7998	313,31	6,84	SynVis	0,7998	313,25	6,84	SynNon
0,7998	323,09	7,90	SynVis	0,7998	323,15	7,89	SynNon
0,7998	333,03	9,08	SynVis	0,7998	333,15	9,09	SynNon
0,7998	343,15	10,30	SynVis	0,7998	353,25	11,52	SynNon
0,7998	353,35	11,53	SynVis	0,7998	363,15	12,43	SynNon
0,7998	363,37	12,45	SynVis	0,7998	373,35	13,19	SynNon
0,7998	373,33	13,20	SynVis	0,7998	383,05	13,78	SynNon
0,7998	383,11	13,78	SynVis				
0,7998	393,15	14,38	SynVis				

<sup>a</sup> $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup> $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup> $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas considerando erros sistemáticos e operacionais),

Na Figura 57 apresenta-se o comportamento de despressurização da amostra de condensado de gás. O gráfico apresenta o volume da bomba seringa versus pressão, este tipo de dado experimental é obtido usando o método sintético não visual. Este experimento foi realizado para uma composição de CO<sub>2</sub> de 0,7001 e quatro temperaturas distintas (322,95; 333,15; 343,25 e 353,35 K). O erro médio obtido para o método sintético não visual, relativamente aos obtidos por modelagem termodinâmica é de  $AAD_{P/MPa}=0,295$  e o erro máximo é de  $MD_{P/MPa}=0,770$ .

**Figura 57.** Comportamento de despressurização usando o método sintético não-visual para o sistema binário CO<sub>2</sub> + Condensado de gás usando o método sintético não visual a uma fração molar de CO<sub>2</sub> de 0,7001 e quatro temperaturas distintas: × 322,95; ● 333,15; \* 343,25 e ▲ 353,35 K.



Os desvios médio e máximo determinados entre os dois métodos foram, respectivamente, de 0,013 MPa e 0,096 MPa. Podendo concluir-se que o uso do método sintético não visual para amostras não translúcidas, neste aparato experimental é viável.

#### 5.2.4 Sistema binário CO<sub>2</sub> + Petróleo leve

A Tabela 19 apresenta os parâmetros determinados para as frações que foram alimentadas ao programa de simulação SPECS v5.63, como pseudocomponentes da amostra para modelagem dos sistemas binários em estudo. Os parâmetros de interação ( $k_{ij}$ ) foram considerados zero entre hidrocarbonetos, pois as massas moleculares estimadas para os mesmos são relativamente próximas, ou seja, as frações apresentam composição molecular semelhante. Os parâmetros de interação foram determinados entre as frações e o dióxido de carbono usando uma correlação da literatura (VERA, 1989; STRYJEK, 1986).

**Tabela 19.** Valores estimados das propriedades dos pseudocomponentes para o petróleo leve.

	$T_b/K$	MM/g.mol <sup>-1</sup>	$T_c/K$	$P_c/MPa$	$\omega$	$k_{ij}(CO_2/F_i)$
F1	386,15	108,04	557,23	2,61	0,3591	0,1068
F2	418,15	125,65	595,92	2,54	0,4045	0,1067
F3	450,15	144,75	629,93	2,34	0,4572	0,1067
F4	481,15	164,98	661,49	2,15	0,5107	0,1066
F5	513,15	188,47	691,33	1,93	0,5727	0,1066
F6	543,15	202,30	738,45	2,14	0,5729	0,1065
PL	441,37	141,07	619,30	2,39	0,4425	0,1067

Vale ressaltar que os valores calculados na última linha da Tabela 19 são valores médios ponderados considerados para a amostra de petróleo leve.

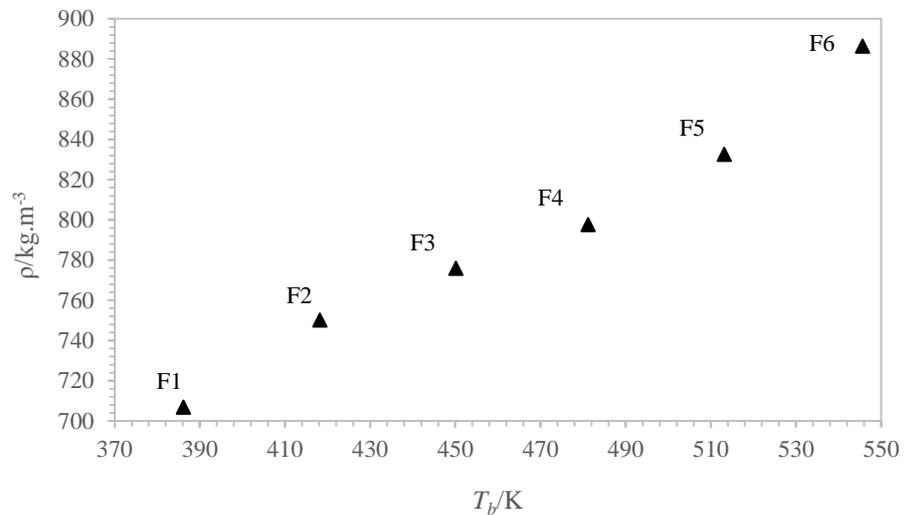
A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos após a destilação atmosférica. Na coluna de fração molar apresenta-se a composição do petróleo leve tendo por base as diferentes temperaturas de ebulição que originaram as seis frações de trabalho.

**Tabela 20.** Fração molar, temperatura de ebulição, gravidade específica, densidade a 293,15 K e cor das frações de petróleo leve.

	Fração molar	$T_b/K$	SG	$\rho/ kg.m^{-3}$	Cor da amostra
F1	0,3744	386,15	0,70682	706,82	Incolor
F2	0,1636	418,15	0,75011	750,11	Incolor
F3	0,1267	450,15	0,77593	775,93	Amarela Clara
F4	0,1308	481,15	0,7976	797,60	Amarela Clara
F5	0,0884	513,15	0,81263	812,63	Amarela Escura
F6	0,1160	543,15	0,88638	886,38	Preta

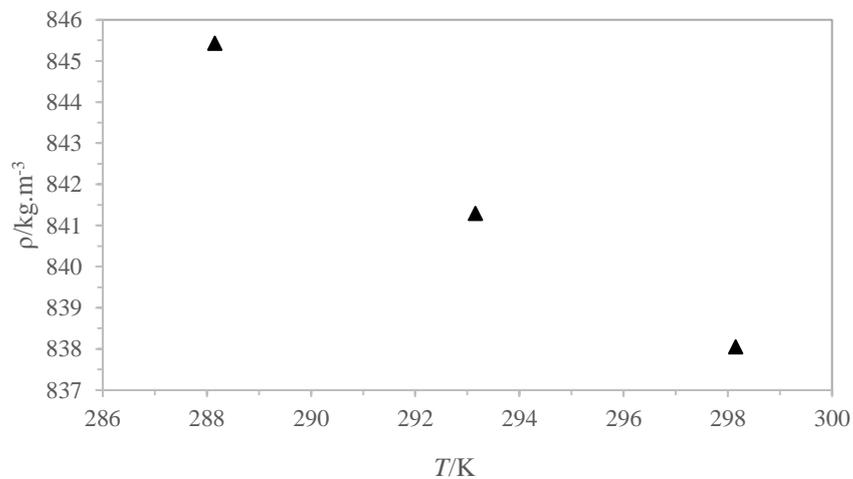
A Figura 58 apresenta as densidades das frações de petróleo leve medidas a 293,15 K. No eixo das abcissas apresenta-se a temperatura de bolha de cada fração obtida por destilação atmosférica.

**Figura 58.** Densidade das frações de petróleo leve nas temperaturas de ponto de ebulição de cada fração, medidas a 293,15 K.



As densidades obtidas apresentam coerência, sendo esperado que as fases mais pesadas, isto é, com hidrocarbonetos mais pesados (F1 fase mais leve e F6 fase mais pesada), apresentem uma maior densidade. Na Figura 59 apresenta-se a densidade da amostra real de petróleo leve a três temperaturas (288,15; 293,15 e 298,15 K). Como esperado, o aumento da temperatura provoca um decréscimo na densidade das amostra, apresentando um comportamento linear.

**Figura 59.** Densidade da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas (288,15; 293,15 e 298,15 K).



Aplicando a Equação 1 para o cálculo do grau API, obtém-se para a amostra de petróleo em estudo um  $^{\circ}\text{API}$  de 35,89, logo, pode ser caracterizada como petróleo leve ( $40 < ^{\circ}\text{API} < 33$ ).

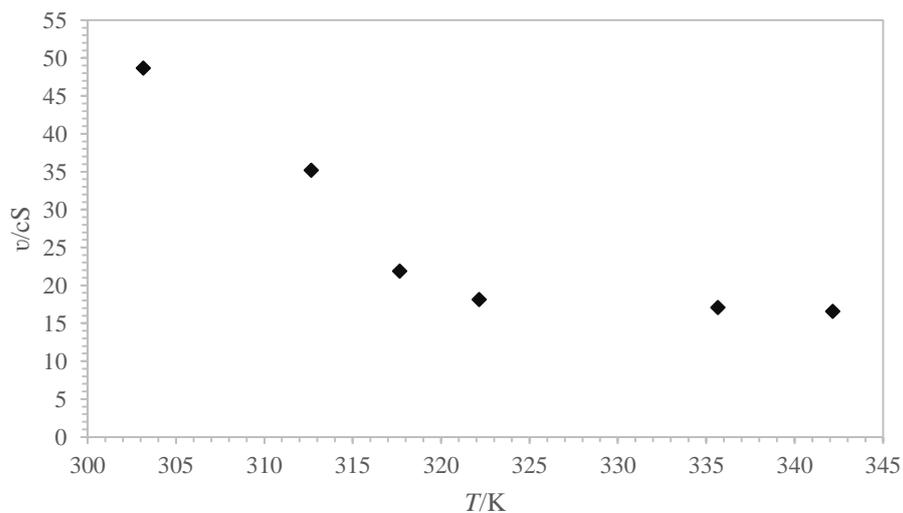
A Tabela 21 apresenta os valores de viscosidade cinemática e densidade do petróleo leve a diferentes temperaturas.

**Tabela 21.** Viscosidade cinemática e densidade do petróleo leve a diferentes temperaturas.

$T/K$	$t/s$	$\nu/mm^2.s-1$	$\rho/kg.m^{-3}$
288,15	-	-	845,4
293,15	-	-	841,3
298,15	-	-	838,1
303,15	22,40	48,68	-
312,65	16,38	35,21	-
317,65	10,53	21,88	-
322,15	8,99	18,15	-
335,65	8,56	17,07	-
342,15	8,37	16,59	-

A Figura 60 apresenta os valores medidos para a viscosidade cinemática da amostra de petróleo leve a seis temperaturas distintas (303,15; 312,65; 317,65; 322,15; 335,65 e 342,15 K). Como esperado, a viscosidade apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura. Pode verificar-se que a partir de 322,15 K a viscosidade tende a estabilizar, visto que a temperatura é já bastante elevada e a amostra já se encontra bem líquida e fluida.

**Figura 60.** Viscosidade cinemática da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas (303,15; 312,65; 317,65; 322,15; 335,65 e 342,15 K).



O comportamento de fases da mistura binária foi estudado. Vale notar que o sistema era formado por CO<sub>2</sub> e a junção das frações 1 a 5 anteriormente destiladas. A fração 6 foi descartada, uma vez que era apenas um resíduo escuro que iria provocar a degradação da célula

de equilíbrio e dificultar a visualização da mudança de fase e era muito viscosa o que iria dificultar a limpeza da célula e todos os seus componentes. Ainda assim, o sistema apresentava uma coloração amarelo escura.

Na Tabela 22 apresentam-se os resultados experimentais  $P$ - $T$  para o sistema binário  $\text{CO}_2$  (1) + FPL usando os métodos sintético visual (SynVis) e o sintético não visual (SynNon).

**Tabela 22.** Resultados experimentais  $P$ - $T$  para o sistema binário  $\text{CO}_2$  (1) + Petróleo leve (2) usando os métodos sintético visual (SynVis) e o sintético não visual (SynNon).

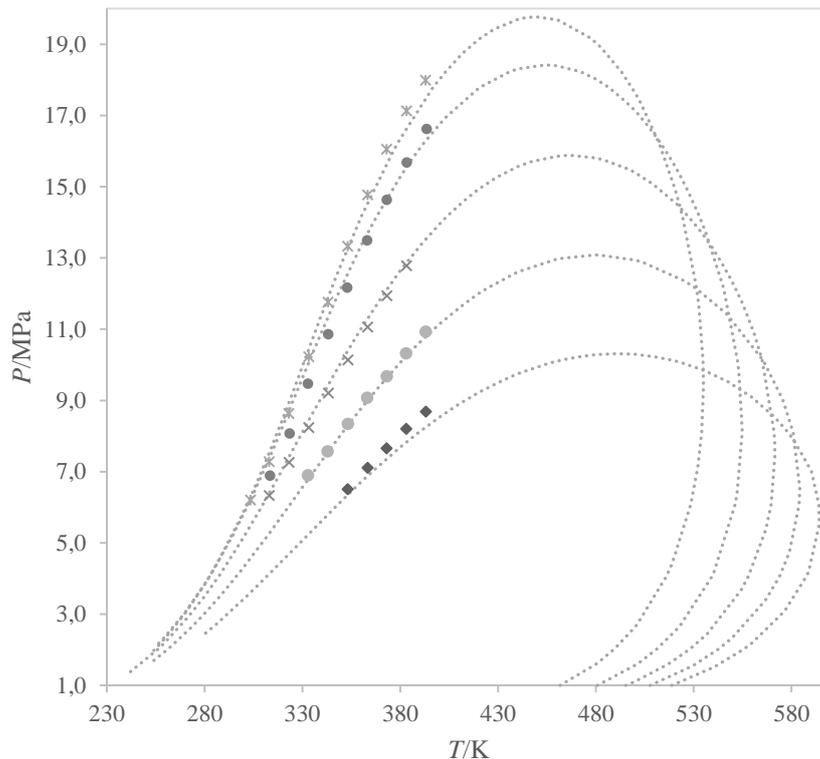
$x_1$ (mol/mol)	T/K	P/MPa	Método	$x_1$ (mol/mol)	T/K	P/MPa	Método
0,3993	353,3	6,50	SynVis	0,3993	353,25	6,49	SynNon
0,3993	363,4	7,10	SynVis	0,3993	363,35	7,09	SynNon
0,3993	373,2	7,65	SynVis	0,3993	373,15	7,66	SynNon
0,3993	383,1	8,20	SynVis	0,3993	383,05	8,20	SynNon
0,3993	393,15	8,68	SynVis	0,3993	393,25	8,68	SynNon
0,4995	333,01	6,89	SynVis	0,4995	333,15	6,90	SynNon
0,4995	343,08	7,56	SynVis	0,4995	342,95	7,56	SynNon
0,4995	353,35	8,34	SynVis	0,4995	353,35	8,35	SynNon
0,4995	363,19	9,07	SynVis	0,4995	363,05	9,06	SynNon
0,4995	373,33	9,67	SynVis	0,4995	373,35	9,66	SynNon
0,4995	383,19	10,31	SynVis	0,4995	383,15	10,31	SynNon
0,4995	393,15	10,93	SynVis	0,4995	393,15	10,92	SynNon
0,6002	313,03	6,33	SynVis	0,6002	312,95	6,32	SynNon
0,6002	323,30	7,25	SynVis	0,6002	323,25	7,25	SynNon
0,6002	333,25	8,23	SynVis	0,6002	333,25	8,22	SynNon
0,6002	343,39	9,20	SynVis	0,6002	343,35	9,19	SynNon
0,6002	353,31	10,13	SynVis	0,6002	353,25	10,12	SynNon
0,6002	363,35	11,06	SynVis	0,6002	363,35	11,05	SynNon
0,6002	373,29	11,94	SynVis	0,6002	373,35	11,93	SynNon
0,6002	383,37	12,78	SynVis	0,6002	383,25	12,76	SynNon
0,6992	313,53	6,88	SynVis	0,6992	313,45	6,88	SynNon
0,6992	323,525	8,07	SynVis	0,6992	323,45	8,06	SynNon
0,6992	333,03	9,46	SynVis	0,6992	332,95	9,45	SynNon
0,6992	343,31	10,85	SynVis	0,6992	343,35	10,87	SynNon
0,6992	353,01	12,16	SynVis	0,6992	352,95	12,16	SynNon
0,6992	363,31	13,48	SynVis	0,6992	363,35	13,48	SynNon
0,6992	373,35	14,63	SynVis	0,6992	373,35	14,63	SynNon
0,6992	383,49	15,68	SynVis	0,6992	383,45	15,68	SynNon
0,6992	393,65	16,61	SynVis	0,6992	393,65	16,62	SynNon
0,8004	303,51	6,20	SynVis	0,8004	303,05	6,17	SynNon
0,8004	313,13	7,27	SynVis	0,8004	313,25	7,28	SynNon
0,8004	323,07	8,63	SynVis	0,8004	323,15	8,64	SynNon
0,8004	333,31	10,22	SynVis	0,8004	333,45	10,23	SynNon
0,8004	343,17	11,76	SynVis	0,8004	343,05	11,76	SynNon

$x_1$ (mol/mol)	T/K	P/MPa	Método	$x_1$ (mol/mol)	T/K	P/MPa	Método
0,8004	353,27	13,33	SynVis	0,8004	353,25	13,35	SynNon
0,8004	363,37	14,76	SynVis	0,8004	363,45	14,78	SynNon
0,8004	373,11	16,05	SynVis	0,8004	373,15	16,07	SynNon
0,8004	383,29	17,13	SynVis	0,8004	383,45	17,14	SynNon
0,8004	393,03	17,98	SynVis	0,8004	393,25	18,00	SynNon

<sup>a</sup> $u(x_1) = 0,005$  fração molar; <sup>b</sup> $u(T) = 0,3$  K; <sup>c</sup> $u(P) = 0,02$  MPa (incertezas combinadas considerando erros sistemáticos e operacionais).

A Figura 61 apresenta os dados experimentais e a modelagem computacional, executada com o software SPECS v5.63. A análise foi feita a cinco composições distintas de fração molar de CO<sub>2</sub> ( $x_{CO_2} = 0,3992$ ; 0,4995; 0,6002; 0,6992 e 0,8004).

**Figura 61.** Diagrama Pressão – Temperatura para o sistema binário CO<sub>2</sub> + Petróleo leve a cinco composições em fração molar: ♦  $x_{CO_2} = 0,3992$ ; ●  $x_{CO_2} = 0,4995$ ; ×  $x_{CO_2} = 0,6002$ ; ●  $x_{CO_2} = 0,6992$ ; \*  $x_{CO_2} = 0,8004$ ; ..... ALS EdE com  $k_{ij} = 0,10669$  da literatura (Vera, 1989; Stryjek, 1986).



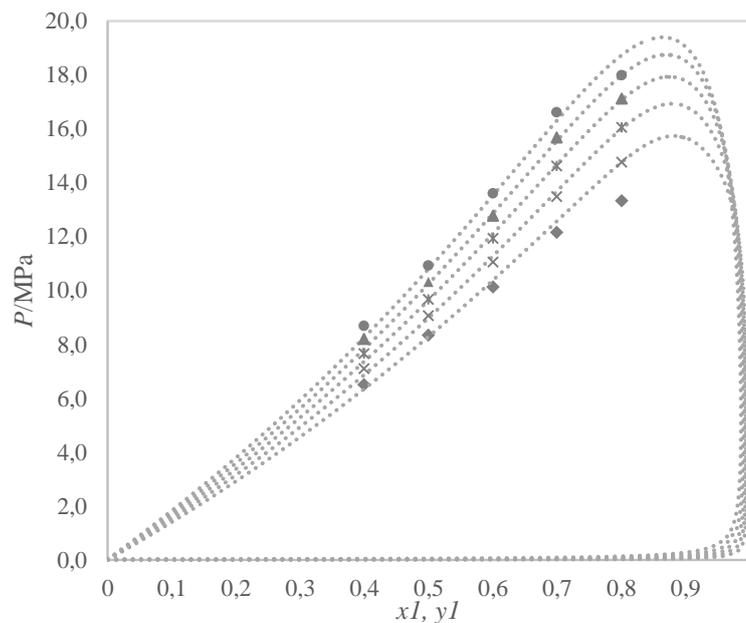
A análise do gráfico  $P$ - $T$  permite verificar que o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub> leva a um aumento do ponto de bolha do sistema binário. A simulação computacional que foi efetuada pelo cálculo dos parâmetros dos pseudo-componentes, através da caracterização inicial

da amostra real, apresenta-se bem ajustada aos dados experimentais. O desvio médio obtido para o método sintético visual, relativamente à modelagem termodinâmica é de 2,46%.

Na Figura 62 apresenta-se um gráfico isotérmico de pressão versus composição do sistema. Os dados experimentais presentes são para cinco temperaturas distintas (353,15; 363,15; 373,15; 383,15 e 393,15 K). A simulação computacional foi efetuada no software SPECS v5.63 e apresenta um bom ajuste aos dados experimentais. Mais uma vez se pode observar a coerência dos dados experimentais. Quanto mais elevada a composição de CO<sub>2</sub> e a temperatura de operação, maior a pressão de bolha. Para uma mesma temperatura, a maior fração de CO<sub>2</sub> é a que tem um ponto de bolha mais elevado.

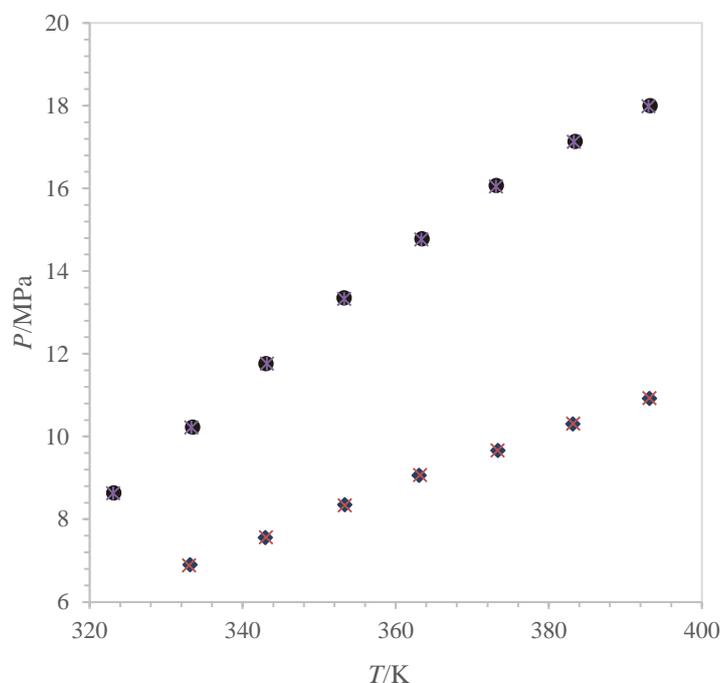
**Figura 62.** Diagrama  $P$ - $xy$  para o sistema binário CO<sub>2</sub> + petróleo leve a cinco temperaturas médias:

- ◆ 353,15 K; × 363,15 K \* 373,15 K; ▲ 383,15 K; ● 393,15 K; ..... ALS EdE ( $k_{ij} = 0,10669$ ).



Na Figura 63 apresenta-se um gráfico pressão-temperatura comparativo entre o método visual e o método não visual. Os pontos experimentais, seja para o método sintético visual, como para o método sintético não visual, são obtidos exatamente para a mesma composição da mistura e para as mesmas condições de pressão e temperatura.

**Figura 63.** Diagrama pressão – temperatura comparativo entre o método visual e o método não visual, para o sistema binário CO<sub>2</sub> + petróleo leve a duas composições molares:  $\bullet$   $x_{CO_2} = 0,4995$ , método não visual;  $\bullet$   $x_{CO_2} = 0,8004$ , método não visual;  $\times$   $x_{CO_2} = 0,4995$ , método visual;  $\times$   $x_{CO_2} = 0,8004$ , método visual.



O desvio médio obtido para o método sintético não visual, relativamente ao método sintético não visual é de  $AAD\_P = 0,009$  MPa e o desvio máximo é de  $MD\_P = 0,024$  MPa.

## **CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES**

## 6. Conclusões

O principal objetivo da presente tese foi a investigação do comportamento de fases de sistemas comuns à indústria de petróleo, pesquisando numa primeira etapa sistemas sintéticos representativos do petróleo. O sistema sintético selecionado continha CO<sub>2</sub>, ciclohexeno representando a fração aromática e esqualano representando os hidrocarbonetos pesados de cadeia linear. Uma segunda etapa envolveu sistemas compostos por dióxido de carbono e amostras reais de condensado de gás ou petróleo leve. As amostras foram obtidas e caracterizadas e posteriormente o estudo de equilíbrio de fases foi feito.

Realizado o Estado da Arte, foi possível identificar as lacunas referentes a tais sistemas. Para os sistemas denominados “sintéticos”, foi observado que os dados experimentais envolvendo CO<sub>2</sub> + ciclohexeno + esqualano não existiam na literatura, para nenhuma faixa de temperatura, pressão e composição. A predição de dados de equilíbrio de fases a alta pressão para esse sistema foi uma novidade tanto para o meio acadêmico como para a indústria.

O uso do método sintético não visual teve como objetivo a coesão dos dados experimentais e a constatação da viabilidade da célula de equilíbrio para a execução de dados experimentais em sistemas não translúcidos. Verificou-se que o uso da célula para o efeito é válido, uma vez que os erros obtidos entre os dois métodos: visual e não visual eram relativamente baixos (< 3%). A transição de fase observada para todos os pontos experimentais foi do tipo “ponto de bolha”.

O sistema binário CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> foi estudado num intervalo de temperaturas entre 313 e 393 K e composições de CO<sub>2</sub> variando entre 30 e 85 %. Esses testes totalizaram um conjunto de 98 dados experimentais, não existiam dados da literatura para este sistema. A regressão binária efetuada usando estes dados experimentais levaram a valores de parâmetros de interação de  $k_{ij} = 0,1065 \pm 0,0020$  e  $l_{ij} = -0,0236 \pm 0,0041$ . Os desvios máximo e médio foram determinados entre o método sintético visual (synvis) e sintético não visual (synnon) obtendo-se, respectivamente, os valores percentuais de 6,7 % e 2,7 %. Os desvios observados entre os

dados experimentais e a modelagem termodinâmica foram de 2,1 % de desvio médio (AAD\_P) e 4,7 % de desvio máximo (MD\_P).

O sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  foi estudado num intervalo de temperaturas entre 303 e 393 K e composições de  $\text{CO}_2$  variando entre 50 e 80 %. Os dados experimentais efetuados totalizaram um conjunto de 211 pontos experimentais. Os resultados experimentais foram comparados com os da literatura quando coincidentes as condições de temperatura e composição e o erro médio obtido foi de 6.3 %. O método sintético visual e não visual foram usados para avaliação deste sistema e os desvios obtidos para este sistema foram de AAD\_P = 0,88 % e MD\_P = 3,86 %. A modelagem termodinâmica foi efetuada recorrendo à equação de estado de SRK, com a regra de mistura de Van der Waals 2 e os parâmetros de Mathias e Copeman para o cálculo da função alpha. Os parâmetros de interação binária foram calculados usando os dados experimentais previamente determinados, tendo-se chegado a valores de  $k_{ij}$  de  $0,1002 \pm 0,0006$  e  $l_{ij}$  de  $0,0135 \pm 0,0011$ . Verificou-se que o aumento da composição de  $\text{CO}_2$ , para uma mesma temperatura, leva ao aumento da pressão de bolha. Sendo o  $\text{CO}_2$  o componente mais leve da mistura, este comportamento era esperado, pois um aumento da sua composição torna o sistema mais volátil o que leva ao aumento da pressão de bolha do mesmo. Além disso, verificou-se que para a composição mais elevada de  $\text{CO}_2$  (0,8002 em fração molar) o comportamento era diferente do visualizado para composições mais baixas de  $\text{CO}_2$ , isto é, perto da temperatura crítica do  $\text{CO}_2$  (304,21 K) o sistema apresenta um ponto de inflexão, ou seja, constatou-se que a isoterma foi afetada pela proximidade do ponto crítico da mistura, deslocando-se depois para a região de altas pressões. O desvio máximo em pressão obtido entre os dados experimentais e a modelagem termodinâmica foi de 0,48 MPa e o desvio médio em pressão foi de 0,24 MPa.

O sistema ternário  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$  foi estudado numa gama de temperaturas entre 318 e 383 K, para composições de  $\text{CO}_2$  variando entre 20 e 65 % e composições de  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  de 1, 5, 10 e 15 %. Para a modelagem termodinâmica foram usados os parâmetros de interação binária determinados anteriormente neste trabalho para os sistemas binários  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}$  e  $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}\text{H}_{62}$ . O ajuste dos dados experimentais à modelagem computacional apresentou um desvio médio em pressão de 0,20 MPa e um desvio máximo de 0,49 MPa. Esses testes totalizaram um conjunto de 137 dados experimentais, não existiam dados da literatura para este sistema. A concordância entre os dados experimentais e a modelagem permite concluir que os dados experimentais são fiáveis, uma vez que se usaram parâmetros de interação binária para prever

um sistema ternário, obtendo-se um erro consideravelmente baixo. O desvio médio obtido entre o método visual e não visual foi de 1,25 %.

Primeiramente foi caracterizada a amostra de condensado de gás, a destilação atmosférica originou seis frações com temperaturas de ebulição entre 351,15 e 402,65 K. As frações numeradas de F1 a F6, da mais leve para a mais pesada, apresentaram coloração incolor até amarelo claro. Análises de densidade foram efetuadas com as frações, tendo-se verificado, como expectável, um aumento da densidade, medida a 293,15 K, com o aumento da temperatura de ebulição o que indica que quanto mais elevada a temperatura de ebulição, mais componentes pesados contém a fração. A densidade e viscosidade da amostra real foram também medidas temperaturas entre 293,15 e 333,15 K. Verificou-se que o aumento da temperatura levou a uma diminuição quer da densidade, quer da viscosidade. Após a caracterização da amostra, passou-se aos experimentos *PVT*. O sistema binário CO<sub>2</sub> juntamente com a amostra real de condensado de gás foi estudado a temperaturas entre 353,15 e 393,15 K com a composição de CO<sub>2</sub> variando entre 40 e 80 %. Regra geral verificou-se que o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> leva a uma aumento da pressão de bolha. O aumento da temperatura num sistema de composição constante leva, igualmente, ao aumento da pressão de bolha do binário. Os métodos sintético-visual e sintético não visual foram usados para análise do comportamento de fases do sistema. Entre a aplicação dos dois métodos obteve-se um desvio médio em pressão de 0,013 MPa e um desvio máximo de 0,096 MPa. A modelagem termodinâmica deste sistema foi efetuada recorrendo à equação de estado de ALS, com o uso do fator acêntrico para a fase de vapor e a regra de mistura de vdW1. O desvio médio entre a modelagem termodinâmica e os dados experimentais obtidos pelo método sintético visual foi de 0,293 MPa e o desvio máximo foi de 0,773 MPa. O desvio médio entre a modelagem termodinâmica e os dados experimentais obtidos pelo método sintético não visual foi de 0,295 MPa e o desvio máximo foi de 0,770 MPa. Os experimentos originaram 198 dados experimentais. Existem trabalhos efetuados com CO<sub>2</sub> e amostras de condensado de gás de vários pontos do globo, no entanto, tratando-se de amostras reais, a comparação entre os resultados torna-se difícil.

Da mesma forma que para a amostra de condensado de gás, a amostra de petróleo leve foi também caracterizada promovendo-se inicialmente a destilação atmosférica que levou à obtenção de seis frações F1 a F6 (da mais leve para a mais pesada). A fração mais leve era incolor, passando para amarelo claro, amarelo escuro sendo a última fração obtida apenas um resíduo preto muito denso e viscoso. As frações de petróleo leve foram analisadas em densidade

a várias temperaturas, tendo-se verificado a sua diminuição com o aumento da temperatura. Análises de densidade e temperatura foram efetuadas à amostra real de petróleo leve a várias temperaturas, tendo-se verificado a diminuição de ambas as propriedades com o aumento da temperatura, como expectável. A análise de densidade a 60 °F (15,55 °C), respeitando a norma americana, permitiu a determinação do °API, tendo-se obtido um valor de 35,89 o que lhe confere a característica de petróleo leve.

O comportamento de fases da mistura binária foi estudado. De notar que o sistema era formado por CO<sub>2</sub> e a junção das frações 1 a 5 anteriormente destiladas. A fração 6 foi descartada e ainda assim, o sistema apresentava uma coloração amarelo escura. A análise do ponto de bolha foi efetuada num intervalo de temperaturas entre 353,15 e 393,15 K a composições de CO<sub>2</sub> no sistema variando entre 40 e 80 %. Verificou-se que o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub> provocava um aumento na pressão de bolha, para uma mesma temperatura. Assim como, o aumento da temperatura a composição constante levava também a um aumento do ponto de bolha do sistema. O método sintético visual e o não visual foram usados para a determinação do ponto de bolha. O desvio médio obtido entre os dois para uma mesma composição e temperatura do sistema foi de 0,009 MPa e o desvio máximo foi de 0,024 MPa. A modelagem termodinâmica foi efetuada, usando a equação de estado de ALS, com fator acêntrico para a fase de vapor e parâmetro de interação binária atrativo ( $k_{ij}$ ) entre o CO<sub>2</sub> e o petróleo leve. De notar que o fator acêntrico e o parâmetro de interação foram determinados pelas correlações apresentadas, tendo por base a destilação atmosférica e as frações. O desvio médio observado entre os dados experimentais e a modelagem termodinâmica foi de 0,025 MPa e o desvio máximo foi de 0,086 MPa.

De salientar que a célula de equilíbrio usada nesta pesquisa permite apenas temperaturas até 393 K e pressões entre 6 e 30 MPa e que os sistemas em estudo estavam restritos a estas limitações. No entanto, os experimentos efetuados nos intervalos de condições de pressão e temperatura permitidas pela célula de equilíbrio foram precisos.

---

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Usar uma célula de equilíbrio com intervalos de pressão e temperatura superiores, de forma a ser possível obter pontos experimentais em toda a curva de pressão – temperatura ou pressão – composição.
- Ampliação gradual das condições experimentais, como composição e temperatura, para os sistemas sintéticos e de petróleo.
- Introduzir no sistema sintético o componente água, uma vez que ele faz parte integrante num reservatório de petróleo e ver as alterações suscitadas pela sua presença.
- Emprego de outros modelos termodinâmicos visando adquirir maior conhecimento sobre os sistemas, bem como sobre o cálculo de equilíbrio de fases de tais sistemas.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Referências Bibliográficas

- AASBERG-PETERSEN, K.; STENBY, E. Prediction of thermodynamic properties of oil and gas condensate mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 1, p. 248–254, jan. 1991.
- ADACHI, Y.; LU, B. C. Y.; SUGIE, H. Three Parameter Equations of State. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 133–142, 1983.
- AHMED, T. **Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling**. 1<sup>st</sup>. ed., Gulf Publishing Company, 2007.
- ALADWANI, H. A.; RIAZI, M. R. Some Guidelines for Choosing a Characterization Method for Petroleum Fractions in Process Simulators. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 2, p. 160–166, fev. 2005.
- ARCE-CASTILLO, P. F. **Modelagem do Equilíbrio Multifásico e dos Fenômenos Críticos em Sistemas Ternários contendo CO<sub>2</sub> + polímero + co-solvente usando equações de estado**. Universidade Federal de Campinas, 2005.
- ASGHARI, K.; AL-DLIWE, A.; MAHINPEY, N. Effect of Operational Parameters on Carbon Dioxide Storage Capacity in a Heterogeneous Oil Reservoir: A Case Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 8, p. 2452–2456, 2006.
- ASSAREH, M. GHOTBI C., TAVAKKOLI M., BASHIRI G., GHOLAMREZA.B. PC-SAFT modeling of petroleum reservoir fluid phase behavior using new correlations for petroleum cuts and plus fractions. **Fluid Phase Equilibria**, 2016.
- BAHADORI, A. **Fluid phase behavior for conventional and unconventional oil and gas reservoirs**. 1<sup>st</sup>. ed. Gulf Professional Publishing, 2016.
- BASTOS, F. A. A. **Problemas de Mecânica dos Fluidos**. Rio de Janeiro, 1983.
- BELTRÃO, R. L. C. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. Houston: Offshore Technology Conference, OTC 19880, 2009
- BRUNNER, G.; SAURE, C.; BUSS, D. Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 5, p. 1598–1609, 14 maio 2009.
- CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behaviour, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil–CO<sub>2</sub> system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p. 78–89, 2013.
- CHAI, C. P.; PAULAITIS, M. E. Gas solubilities of carbon dioxide in heavy hydrocarbons.

- Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 26, n. 3, p. 277–279, 1981.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, 1990.
- CHIAVONE-FILHO, O. AMARAL-FILHO, P. G.; SILVA, D. N.; TERRON, L. R..  $\alpha$  Function for a Series of Hydrocarbons to Peng–Robinson and Van der Waals Equations of State. **Industrial. Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 6240–6244, 2001.
- CHRISTOV, M.; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202, n. 1, p. 153–218, 2002.
- COONEY, G. LITTLEFIELD, J.; MARRIOTT, J.; SKONE, T. J. Evaluating the Climate Benefits of CO<sub>2</sub> -Enhanced Oil Recovery Using Life Cycle Analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 12, p. 7491–7500, 2015.
- DANESH, A. **PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 1<sup>st</sup>. ed. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213–282, 1995.
- DOHRN, R.; FONSECA, J. M. S.; PEPPER, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 343–367, 2012.
- DUAN, J.; WANG, W.; LIU, H. ; GONG, J. Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function. **Fluid Phase Equilibria**, v. 345, p. 1–10, 2013.
- ECONOMOU, I. G.; DONOHUE, M. D. Equations of state for hydrogen bonding systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 116, n. 1–2 pt 1, p. 518–529, 1996.
- EDMISTER, W. C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4: Compressibility Factors and Equations of State. **Petroleum Refinery**, v. 37, p. 173–179, 1958.
- ESTRELLA, G. **Pre-salt production development in Brazil | Offshore Drilling | Petroleum Reservoir**. 20th Petroleum Congress. Doha: 2011.
- FELE ŽILNIK, L.; GRILC, M.; LEVEC, J.; PEPPER, S.; DOHRN, R. Phase-equilibrium measurements with a novel multi-purpose high-pressure view cell: CO<sub>2</sub> + n-decane and CO<sub>2</sub> + toluene. **Fluid Phase Equilibria**, v. 419, p. 31–38, 2016.
- FERREIRA, F. A. V. BARBALHO, T. C. S.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Cyclohexene + Squalane at High Pressures Using a Synthetic Method. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 4, 2017.

- FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, p. 1–69, 2010.
- FONSECA, J. M. S. DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, p. 1–69, 2011.
- FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, v. 57, p. 1–33, 1990.
- GALICIA-LUNA, L. A.; ORTEGA-RODRIGUEZ, A.; RICHON, D. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 2, p. 265–271, 2000.
- 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, p. 1244–1260, 2001.
- GUERRA-NETO, D. B.; FERREIRA-PINTO, L.; GIUFRIDA, W. M.; ZABALOY, M. S.; CARDOZO-FILHO, L.; CHIAVONE-FILHO, O. Bubble Point Determination for CO<sub>2</sub> + Ethanol + Alkanolamines (Monoethanolamine, Diethanolamine, or Triethanolamine) at High Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3319–3323, 13, 2014.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. **Fluid Phase Equilibria**, v. 70, n. 2–3, p. 251–265, 1991.
- JAUBERT, J.N.; AVAULLEE, L.; SOUVAY, J.F. A crude oil data bank containing more than 5000 PVT and gas injection data. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 34, n. 1, p. 65–107, 2002.
- JENNINGS, D. W.; LEE, R. J.; TEJA, A. S. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + 1-butanol systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 36, n. 3, p. 303–307, 1991.
- K.S.PEDERSEN; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. A. SRK-EoS Calculation for crude oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 14, p. 209–215, 1983.
- KAMINISHI, G.I.; YOKOYAMA, C.; TAKAHASHI, S. Vapor pressures of binary mixtures of carbon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 34, n. 1, p. 83–99, 1987.
- KONYNENBURG, P. H. V.; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van der Waals Mixtures. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 298, n. 1442, p. 495–540, 1980.

- KORDIKOWSKI, A.; POLIAKOFF, M. Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150151, p. 493–499, 1998.
- LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **American Industrial Chemical Engineering Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.
- LIPHARD, K.; SCHNEIDER, G. . Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane up to 423 K and 100 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 7, n. 9, p. 805–814,. 1975.
- LUCAS, M. A.; BORGES, G. R.; Rocha, I. C. C.; SANTOS, A. F.; FRANCHESCI, E.; DARIVA, C. Use of real crude oil fractions to describe the high pressure phase behavior of crude oil in carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 140–147, 2016.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, n. C, p. 91–108, 1983.
- MEHL, A.; NOGUERIA, L. S. C.; PESSOA, F. L. P.; SILVA, S. M. C. Atmospheric Destillation Residum Extraction with Supercritical Propane: a Study of the Process Variables Influence. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 3, n. 1, 2009.
- MICHELSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic Models: Fundamental and computational aspects**. 2<sup>nd</sup> ed., Tie-Line Publications, 2007.
- MOKBEL, I.; BLONDEL-TELOUK, A.; VELLUT, D.; JOSE, J. Vapor–liquid equilibria of two binary mixtures: benzene+n-tetradecane and benzene+squalane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 149, n. 1, p. 287–308, 1998.
- MORAIS, J. M. **Petróleo em Águas Profundas: Uma história tecnológica da Petrobrás na exploração e produção offshore**. Brasília, 2013.
- NAGARAJAN, N.; ROBINSON, R. L. Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 3. CO<sub>2</sub> + cyclohexane. 4. CO<sub>2</sub> + benzene. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 32, n. 3, p. 369–371, 1987.
- GUERRA-NETO, D. B. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para hidrocarbonetos assimétricos**. Federal University of Rio Grande do Norte, 2010.
- NETO, E. A.; ALONSO, P. S. R.; ROSSETTO-FILHO, I. J.; SERPA, F. G. **Pre-Salt Cluster Long Term Supply Strategy**. Offshore Technology Conference. Houston: Paper OTC 20100, 2009
- PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**.

CRC/Taylor & Francis, 2007.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 8, n. 1, p. 7–23, 1982.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PEPER, S.; HAVERKAMP, V.; DOHRN, R. Measurement of phase equilibria of the systems CO<sub>2</sub> + styrene and CO<sub>2</sub> + vinyl acetate using different experimental methods. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 537–544, 2010.

PFOHL, O.; PAGEL, A.; BRUNNER, G. Phase equilibria in systems containing o-cresol, p-cresol, carbon dioxide, and ethanol at 323.15–473.15 K and 10–35 MPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 157, n. 1, p. 53–79, 1999.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R., N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3<sup>rd</sup>. ed. Prentice Hall, 1999.

PRIETO, M. G.; SÁNCHEZ, F. A.; PEREDA, S. Multiphase Equilibria Modeling with GCA-EoS. Part I: Carbon Dioxide with the Homologous Series of Alkanes up to 36 Carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 49, p. 12415–12427, 2015.

PROUST, P.; VERA, J. H. PRSV: The Stryjek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State. Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 170–173, 1989.

QIAN, J. W.; JAUBERT, J. N.; PRIVAT, R. Prediction of the phase behavior of alkene-containing binary systems with the PPR78 model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, p. 212–235, 2013.

RAAL, J DAVID; MUHLBAUER, A. L. **Phase Equilibria: Measurement and Computation**. South Africa: Taylor & Francis, 1997.

REBOCHO, S.; NUNES, A. V. M.; NAJDANOVIC-VISAK, V.; BARREIROS, S.; PAIVA, A. Experimental Determination and Modeling of the Phase Behavior of the CO<sub>2</sub> + Propionic Anhydride Binary System at High Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 1, p. 210–213, 2017.

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

REGUEIRA, T.; LIU, Y.; WIBOWO, A.; ASHRAFI, M.; VARZANDEH, F.; PANTELIDE, G.; STENBY, E. H.; YAN, W. High pressure phase equilibrium of ternary and multicomponent alkane mixtures in the temperature range from (283 to 473) K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 449, p. 186 - 196, 2017.

- RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. 1<sup>st</sup>. ed., ASTM International, Baltimore, 2005.
- RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E. Prediction of the Composition of Petroleum Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 19, n. 2, p. 289–294, 1980.
- ROCHA, I. C. C.; FIALHO, R. L.; MARQUES, J. J.; DARIVA, C.; PESSOA, F. L. P. Effect of water content on the equilibrium pressure of (carbon dioxide+decane and+decalin) from T=(313.15 to 333.15)K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 65, p. 11–17, 2013.
- ROCHA, I. C. C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelos e Representativos de Petróleo com CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Universidade Federal da Bahia, 2014.
- ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1<sup>st</sup>. ed., Editora Interciência, 2006.
- ROWLEY R.L.; WILDING W. V.; OSCARSON J.L.; ZUNDEL N.A.; MARSHALL T. L.; DAUBERT T.E.; DANNER R.P. **DIPPR® Data Compilation of Pure Chemicals Properties, Design Institute for Physical Properties**. New York AIChE, , 2002.
- ROWLINSON, J. S.; BALDWIN, J. E.; BUCKINGHAM, A. D. **Liquids and Liquid Mixture**. 3<sup>rd</sup>. ed., Butterworth Scientific, 1982.
- SHARIATI, A.; STRAVER, E. J. M.; FLORUSSE, L. J.; PETERS, C. J. Experimental phase behavior study of a five-component model gas condensate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 147–150, 2014.
- SILVA, J. N. C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de hidrocarbonetos, água e dióxido de carbono**. UFRJ, 2011.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972.
- SOTOMAYOR, G. P. **The First Underbalanced Multilateral Well Branches Drilled in Brazil - a Field Case History**. Amsterdam: SPE/IADC Drilling Conference, 2003.
- SOVOVÁ, H.; JEZ, J.; KHACHATURYAN, M. Solubility of squalane, dinonyl phthalate and glycerol in supercritical CO<sub>2</sub>. **Fluid Phase Equilibria**, v. 137, n. 1, p. 185–191, 1997.
- STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV. An Improved Peng - Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 323–333, 1986.
- SU, Z.; TANG, Y.; RUAN, H.; WANG, Y.; WEI, X. Experimental and modeling study of CO<sub>2</sub>: Improved gas recovery in gas condensate reservoir. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 87–95, 2017.

- SUN, C.Y.; LIU, H.; YAN, K. L.; MA, Q. L.; LIU, B.; CHEN, G. J.; XIAO, X. J.; WANG, H. Y.; ZHENG, X. T.; LI, S. Experiments and Modeling of Volumetric Properties and Phase Behavior for Condensate Gas under Ultra-High-Pressure Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6916–6925, 2012.
- SUN, X.; ZHANG, Y.; SONG, Z.; HUANG, L.; CHEN, G. Study on equilibrium and non-equilibrium PVT behavior of foamy oil using experiments and PVT correlations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, p. 927–944, 2017.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 2004.
- TSIVINTZELIS, I.; MISSOPOLINOU, D.; KALOGIANNIS, K.; PANAYIOTOU, C. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, n. 1, p. 89–96, 2004.
- TWU, C. H. **An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids**. Elsevier Science Publishers B.V, v. 16, p. 137–150, 1984.
- TZIMAS, E.; GEORGAKAKI, A.; CORTES, C. G.; PETEVES, S. D. **Enhanced Oil Recovery using Carbon Dioxide in the European Energy System**. Institute for Energy, 2005.
- VARZANDEH, F.; STENBY, E. H.; YAN, W. General approach to characterizing reservoir fluids for EoS models using a large PVT database. **Fluid Phase Equilibria**, v. 433, p. 97–111, 2017a.
- VARZANDEH, F.; STENBY, E. H.; YAN, W. General approach to characterizing reservoir fluids for EoS models using a large PVT database. **Fluid Phase Equilibria**, v. 433, p. 97–111, 2017b.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, p. 19–34, 1984.
- WU, W.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Phase Boundaries of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Acetone, and CO<sub>2</sub> + Ethanol at High Temperatures and High Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 4, p. 1398–1403, 2006a.
- WU, W.; KE, J.; POLIAKOFF, M. Phase Boundaries of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Acetone, and CO<sub>2</sub> + Ethanol at High Temperatures and High Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 4, p. 1398–1403, 2006b.
- YAN, W.; VARZANDEH, F.; STENBY, E. H. Applicability of different equations in modeling the thermodynamic and transport properties of aqueous and non-aqueous ionic liquid solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 386, p. 96–124, 2015.

## **APÊNDICES**

---

**APÊNDICE I – Publicações em Periódicos e Congressos**

[1] FERREIRA, F. A. V.; BARBALHO, T. C. S.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Cyclohexene + Squalane at High Pressures Using a Synthetic Method. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 4, 2017.

[2] FERREIRA, F. A. V.; BARBALHO, T. C. S.; ARAÚJO, I. R.; ALMEIDA, M.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Characterization, *PVT* properties and phase behavior of a Brazilian condensate gas and crude oil. **Artigo aceite na Energy & Fuels**, 27 de Março de 2018.

[3] ANDRADE, D. C.; MANIÇOBA, N. S. A.; SANT'ANA, R. O.; FERREIRA, F. A. V.; FIGUEIREDO, C. S.; NASCIMENTO, J. F.; PEREIRA, L. S.; CHIAVONE-FILHO, O. Strontium Carbonate Solubility Data In Aqueous Mixtures Of Monoethylene Glycol Under Carbon Dioxide Atmosphere. **Artigo aceite na Brazilian Journal of Chemical Engineering**.

[4] FERREIRA, F. A. V.; BARBALHO, T. C. S.; ARAÚJO, I. R.; ALMEIDA, M.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Caracterização e Comportamento de Fases a Altas Pressões de uma Amostra de Petróleo Leve. *9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, PDPETRO, Maceió – Alagoas, 9 a 11 de Novembro, 2017*.

[5] FERREIRA, F. A. V.; BARBALHO, T. C. S.; ARAÚJO, I. R.; ALMEIDA, M.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Caracterização e Comportamento de Fases a Altas Pressões de uma Amostra de Condensado de gás. *IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, CBTERMO, Porto Alegre, 23 a 27 de Outubro, 2017*.

[6] FERREIRA, F. A. V.; BARBALHO, T. C. S.; ARAÚJO, I. R.; ALMEIDA, M.; OLIVEIRA, H. N. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Characterization by Pseudo-components of Natural Condensate Gas using *PVT* Data. *10th World Congress of Chemical Engineering, WCCE10, Barcelona, Espanha, 1 a 5 de Outubro, 2017*.

[7] BARBALHO, T. C. S.; MOURA, V. R. C.; FERREIRA, F. A. V.; SUELDO, K.; CHIAVONE-FILHO, O. Cálculo Flash de Fluidos Representativos de Reservatórios do Pré-Sal Visando Posterior Medidas PVT. *XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, Fortaleza – Ceará, 25 a 29 de Setembro, 2016.*

## APÊNDICE II – Dados Experimentais de Comportamento de Fases dos Sistemas

Tabela A.II.1. Dados experimentais de comportamento de fases dos sistemas sintéticos

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_3H_6}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6001	0,3999	-	313,45	6,14	synvis
0,6001	0,3999	-	313,45	6,13	synvis
0,6001	0,3999	-	313,25	6,13	synvis
0,6001	0,3999	-	313,25	6,12	synvis
0,6001	0,3999	-	342,35	8,97	synvis
0,6001	0,3999	-	342,35	8,96	synvis
0,6001	0,3999	-	342,45	8,97	synvis
0,6001	0,3999	-	342,35	8,93	synvis
0,6001	0,3999	-	342,35	8,92	synvis
0,6001	0,3999	-	371,55	11,63	synvis
0,6001	0,3999	-	371,45	11,62	synvis
0,6001	0,3999	-	371,45	11,62	synvis
0,6001	0,3999	-	371,75	11,63	synvis
0,6001	0,3999	-	371,55	11,63	synvis
0,5147	0,4853	-	328,15	6,84	synvis
0,5147	0,4853	-	328,25	6,85	synvis
0,5147	0,4853	-	328,25	6,85	synvis
0,5147	0,4853	-	328,25	6,85	synvis
0,5147	0,4853	-	328,25	6,85	synvis
0,5147	0,4853	-	347,35	8,45	synvis
0,5147	0,4853	-	348,35	8,59	synvis
0,5147	0,4853	-	349,45	8,69	synvis
0,5147	0,4853	-	349,25	8,64	synvis
0,5147	0,4853	-	372,15	10,61	synvis
0,5147	0,4853	-	372,25	10,62	synvis
0,5147	0,4853	-	372,25	10,62	synvis
0,5147	0,4853	-	372,15	10,62	synvis
0,5147	0,4853	-	398,45	12,42	synvis
0,5147	0,4853	-	398,45	12,39	synvis
0,5147	0,4853	-	398,45	12,4	synvis
0,5147	0,4853	-	398,45	12,42	synvis
0,5147	0,4853	-	398,45	12,42	synvis
0,3978	0,6022	-	328,15	5,54	synvis
0,3978	0,6022	-	328,45	5,57	synvis
0,3978	0,6022	-	328,25	5,55	synvis
0,3978	0,6022	-	328,25	5,54	synvis
0,3978	0,6022	-	328,35	5,54	synvis
0,3978	0,6022	-	347,85	6,7	synvis
0,3978	0,6022	-	348,15	6,71	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_30H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,3978	0,6022	-	348,35	6,73	synvis
0,3978	0,6022	-	348,35	6,73	synvis
0,3978	0,6022	-	348,35	6,72	synvis
0,3978	0,6022	-	371,35	8,06	synvis
0,3978	0,6022	-	371,55	8,09	synvis
0,3978	0,6022	-	371,45	8,09	synvis
0,3978	0,6022	-	371,55	8,09	synvis
0,3978	0,6022	-	388,05	9,02	synvis
0,3978	0,6022	-	388,35	9,04	synvis
0,3978	0,6022	-	388,25	9,04	synvis
0,3978	0,6022	-	388,15	9,04	synvis
0,3978	0,6022	-	388,35	9,05	synvis
0,2999	0,7001	-	371,35	6,13	synvis
0,2999	0,7001	-	371,45	6,14	synvis
0,2999	0,7001	-	371,45	6,15	synvis
0,2999	0,7001	-	383,05	6,62	synvis
0,2999	0,7001	-	383,85	6,68	synvis
0,2999	0,7001	-	383,05	6,65	synvis
0,2999	0,7001	-	383,15	6,67	synvis
0,2999	0,7001	-	383,45	6,67	synvis
0,2999	0,7001	-	392,85	6,93	synvis
0,2999	0,7001	-	392,75	6,94	synvis
0,2999	0,7001	-	392,75	6,94	synvis
0,2999	0,7001	-	392,85	6,95	synvis
0,2999	0,7001	-	392,85	6,95	synvis
0,4635	0,5365	-	338,85	7,2	synvis
0,4635	0,5365	-	338,95	7,12	synvis
0,4635	0,5365	-	338,95	7,13	synvis
0,4635	0,5365	-	357,45	8,5	synvis
0,4635	0,5365	-	357,45	8,52	synvis
0,4635	0,5365	-	357,45	8,49	synvis
0,4635	0,5365	-	375,45	9,81	synvis
0,4635	0,5365	-	375,15	9,81	synvis
0,4635	0,5365	-	387,15	10,63	synvis
0,4635	0,5365	-	387,25	10,63	synvis
0,4635	0,5365	-	338,95	6,98	synnon
0,4635	0,5365	-	357,45	8,59	synnon
0,4635	0,5365	-	357,45	8,58	synnon
0,4635	0,5365	-	375,15	9,15	synnon
0,4635	0,5365	-	387,15	10,44	synnon
0,4635	0,5365	-	387,25	10,57	synnon
0,6501	0,3499	-	313,15	6,33	synvis
0,6501	0,3499	-	323,25	7,36	synvis
0,6501	0,3499	-	333,20	8,37	synvis
0,6998	0,3002	-	313,20	6,51	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_{30}H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6998	0,3002	-	323,25	7,62	synvis
0,6998	0,3002	-	333,15	8,69	synvis
0,7490	0,2510	-	313,15	6,62	synvis
0,7490	0,2510	-	323,15	7,74	synvis
0,7490	0,2510	-	333,18	8,94	synvis
0,7671	0,2329	-	313,25	6,67	synvis
0,7671	0,2329	-	323,20	7,84	synvis
0,7671	0,2329	-	333,15	8,99	synvis
0,8001	0,1999	-	313,15	6,93	synvis
0,8001	0,1999	-	323,15	8,23	synvis
0,8001	0,1999	-	333,15	9,42	synvis
0,8504	0,1496	-	313,62	7,21	synvis
0,8504	0,1496	-	323,22	8,47	synvis
0,8504	0,1496	-	333,15	9,75	synvis
0,8002	-	0,1998	313,25	10,35	synvis
0,8002	-	0,1998	313,05	10,27	synvis
0,8002	-	0,1998	313,15	10,33	synvis
0,8002	-	0,1998	313,15	10,34	synvis
0,8002	-	0,1998	313,15	10,35	synvis
0,8002	-	0,1998	313,15	10,36	synvis
0,8002	-	0,1998	323,65	11,91	synvis
0,8002	-	0,1998	323,75	11,91	synvis
0,8002	-	0,1998	323,55	11,93	synvis
0,8002	-	0,1998	323,45	11,93	synvis
0,8002	-	0,1998	323,35	11,87	synvis
0,8002	-	0,1998	323,35	11,90	synvis
0,8002	-	0,1998	333,15	13,43	synvis
0,8002	-	0,1998	333,05	13,46	synvis
0,8002	-	0,1998	333,15	13,46	synvis
0,8002	-	0,1998	333,15	13,49	synvis
0,8002	-	0,1998	333,15	13,49	synvis
0,8002	-	0,1998	333,25	13,41	synvis
0,8002	-	0,1998	343,25	14,56	synvis
0,8002	-	0,1998	343,25	14,61	synvis
0,8002	-	0,1998	343,25	14,59	synvis
0,8002	-	0,1998	343,25	14,60	synvis
0,8002	-	0,1998	343,15	14,62	synvis
0,8002	-	0,1998	343,15	14,61	synvis
0,8002	-	0,1998	353,05	16,03	synvis
0,8002	-	0,1998	353,05	16,08	synvis
0,8002	-	0,1998	353,25	16,09	synvis
0,8002	-	0,1998	353,25	16,10	synvis
0,8002	-	0,1998	353,25	16,12	synvis
0,8002	-	0,1998	353,35	16,13	synvis
0,8002	-	0,1998	363,05	17,35	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_30H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,8002	-	0,1998	363,05	17,38	synvis
0,8002	-	0,1998	363,05	17,37	synvis
0,8002	-	0,1998	363,05	17,36	synvis
0,8002	-	0,1998	363,05	17,36	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,48	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,50	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,52	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,53	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,54	synvis
0,8002	-	0,1998	373,15	18,55	synvis
0,8002	-	0,1998	382,95	19,68	synvis
0,8002	-	0,1998	383,05	19,67	synvis
0,8002	-	0,1998	383,15	19,65	synvis
0,8002	-	0,1998	383,25	19,66	synvis
0,8002	-	0,1998	383,25	19,67	synvis
0,8002	-	0,1998	383,25	19,65	synvis
0,8002	-	0,1998	313,15	10,38	synnon
0,8002	-	0,1998	323,45	11,99	synnon
0,8002	-	0,1998	333,15	12,94	synnon
0,8002	-	0,1998	343,25	14,40	synnon
0,8002	-	0,1998	353,35	15,95	synnon
0,8002	-	0,1998	363,05	17,31	synnon
0,8002	-	0,1998	373,15	18,56	synnon
0,8002	-	0,1998	383,25	19,66	synnon
0,6854	-	0,3146	304,05	6,29	synvis
0,6854	-	0,3146	303,45	6,17	synvis
0,6854	-	0,3146	303,25	6,14	synvis
0,6854	-	0,3146	302,85	6,11	synvis
0,6854	-	0,3146	313,45	7,07	synvis
0,6854	-	0,3146	313,45	7,08	synvis
0,6854	-	0,3146	313,35	7,08	synvis
0,6854	-	0,3146	313,15	7,03	synvis
0,6854	-	0,3146	313,15	7,07	synvis
0,6854	-	0,3146	313,15	7,06	synvis
0,6854	-	0,3146	323,25	8,15	synvis
0,6854	-	0,3146	323,15	8,14	synvis
0,6854	-	0,3146	323,25	8,15	synvis
0,6854	-	0,3146	323,15	8,14	synvis
0,6854	-	0,3146	333,25	8,96	synvis
0,6854	-	0,3146	333,25	8,97	synvis
0,6854	-	0,3146	333,25	8,99	synvis
0,6854	-	0,3146	333,25	9,01	synvis
0,6854	-	0,3146	333,15	9,01	synvis
0,6854	-	0,3146	343,25	9,96	synvis
0,6854	-	0,3146	343,25	9,98	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_{30}H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6854	-	0,3146	343,05	9,97	synvis
0,6854	-	0,3146	343,05	9,96	synvis
0,6854	-	0,3146	342,95	9,96	synvis
0,6854	-	0,3146	342,95	9,96	synvis
0,6854	-	0,3146	353,45	10,69	synvis
0,6854	-	0,3146	353,45	10,69	synvis
0,6854	-	0,3146	353,25	10,67	synvis
0,6854	-	0,3146	353,25	10,68	synvis
0,6854	-	0,3146	353,25	10,70	synvis
0,6854	-	0,3146	304,05	6,29	synnon
0,6854	-	0,3146	313,25	7,03	synnon
0,6854	-	0,3146	323,25	8,18	synnon
0,6854	-	0,3146	333,15	8,83	synnon
0,6854	-	0,3146	342,95	9,99	synnon
0,6854	-	0,3146	353,25	10,75	synnon
0,6030	-	0,3970	323,25	6,22	synvis
0,6030	-	0,3970	322,85	6,21	synvis
0,6030	-	0,3970	322,85	6,21	synvis
0,6030	-	0,3970	333,55	7,13	synvis
0,6030	-	0,3970	333,45	7,17	synvis
0,6030	-	0,3970	333,45	7,12	synvis
0,6030	-	0,3970	343,35	7,68	synvis
0,6030	-	0,3970	343,25	7,68	synvis
0,6030	-	0,3970	343,35	7,69	synvis
0,6030	-	0,3970	342,95	7,65	synvis
0,6030	-	0,3970	352,55	8,33	synvis
0,6030	-	0,3970	352,65	8,35	synvis
0,6030	-	0,3970	352,65	8,34	synvis
0,6030	-	0,3970	352,55	8,33	synvis
0,6030	-	0,3970	363,85	8,87	synvis
0,6030	-	0,3970	363,95	8,90	synvis
0,6030	-	0,3970	364,25	8,90	synvis
0,6030	-	0,3970	364,25	8,90	synvis
0,6030	-	0,3970	364,25	8,91	synvis
0,6030	-	0,3970	373,25	9,42	synvis
0,6030	-	0,3970	373,15	9,42	synvis
0,6030	-	0,3970	373,15	9,42	synvis
0,6030	-	0,3970	373,05	9,42	synvis
0,6030	-	0,3970	373,05	9,40	synvis
0,6030	-	0,3970	382,75	9,99	synvis
0,6030	-	0,3970	382,75	10,00	synvis
0,6030	-	0,3970	382,75	9,99	synvis
0,6030	-	0,3970	382,75	9,99	synvis
0,6030	-	0,3970	382,75	9,98	synvis
0,6030	-	0,3970	393,15	10,79	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_30H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6030	-	0,3970	393,65	10,80	synvis
0,6030	-	0,3970	393,65	10,80	synvis
0,6030	-	0,3970	323,25	6,35	synnon
0,6030	-	0,3970	333,45	7,26	synnon
0,6030	-	0,3970	343,35	7,99	synnon
0,6030	-	0,3970	352,65	8,33	synnon
0,6030	-	0,3970	364,25	8,94	synnon
0,6030	-	0,3970	373,15	9,43	synnon
0,6030	-	0,3970	382,75	10,12	synnon
0,6030	-	0,3970	393,65	10,92	synnon
0,5541	-	0,4459	333,05	5,58	synvis
0,5541	-	0,4459	333,25	5,63	synvis
0,5541	-	0,4459	333,25	5,62	synvis
0,5541	-	0,4459	333,05	5,59	synvis
0,5541	-	0,4459	343,05	6,11	synvis
0,5541	-	0,4459	343,05	6,13	synvis
0,5541	-	0,4459	343,05	6,13	synvis
0,5541	-	0,4459	343,35	6,14	synvis
0,5541	-	0,4459	353,25	6,64	synvis
0,5541	-	0,4459	353,25	6,66	synvis
0,5541	-	0,4459	352,95	6,68	synvis
0,5541	-	0,4459	352,75	6,63	synvis
0,5541	-	0,4459	352,85	6,64	synvis
0,5622	-	0,4378	342,75	6,68	synvis
0,5622	-	0,4378	342,85	6,69	synvis
0,5622	-	0,4378	342,85	6,68	synvis
0,5622	-	0,4378	342,85	6,67	synvis
0,5622	-	0,4378	342,85	6,67	synvis
0,5622	-	0,4378	353,35	7,12	synvis
0,5622	-	0,4378	353,25	7,23	synvis
0,5622	-	0,4378	353,25	7,27	synvis
0,5622	-	0,4378	353,25	7,28	synvis
0,5622	-	0,4378	353,25	7,28	synvis
0,5622	-	0,4378	353,25	7,27	synvis
0,5622	-	0,4378	363,15	7,90	synvis
0,5622	-	0,4378	363,45	7,93	synvis
0,5622	-	0,4378	363,45	7,94	synvis
0,5622	-	0,4378	363,45	7,95	synvis
0,5622	-	0,4378	363,45	7,93	synvis
0,5622	-	0,4378	373,15	8,44	synvis
0,5622	-	0,4378	373,25	8,43	synvis
0,5622	-	0,4378	373,45	8,45	synvis
0,5622	-	0,4378	373,55	8,45	synvis
0,5622	-	0,4378	373,65	8,47	synvis
0,5622	-	0,4378	383,45	8,95	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_{30}H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,5622	-	0,4378	383,55	8,95	synvis
0,5622	-	0,4378	383,45	8,94	synvis
0,5622	-	0,4378	383,45	8,94	synvis
0,5622	-	0,4378	383,45	8,96	synvis
0,5622	-	0,4378	393,75	9,42	synvis
0,5622	-	0,4378	393,65	9,41	synvis
0,5622	-	0,4378	393,65	9,42	synvis
0,5622	-	0,4378	393,65	9,41	synvis
0,5622	-	0,4378	393,65	9,42	synvis
0,5622	-	0,4378	332,75	6,14	synnon
0,5622	-	0,4378	342,85	6,64	synnon
0,5622	-	0,4378	353,25	7,21	synnon
0,5622	-	0,4378	363,45	7,91	synnon
0,5622	-	0,4378	373,65	8,47	synnon
0,5622	-	0,4378	383,45	8,9	synnon
0,5622	-	0,4378	393,65	9,57	synnon
0,4738	-	0,5262	353,25	5,64	synvis
0,4738	-	0,5262	353,25	5,66	synvis
0,4738	-	0,5262	353,15	5,66	synvis
0,4738	-	0,5262	353,25	5,64	synvis
0,4738	-	0,5262	353,25	5,65	synvis
0,4738	-	0,5262	362,65	6,10	synvis
0,4738	-	0,5262	362,55	6,07	synvis
0,4738	-	0,5262	362,55	6,07	synvis
0,4738	-	0,5262	362,55	6,07	synvis
0,4738	-	0,5262	362,65	6,09	synvis
0,4738	-	0,5262	374,05	6,58	synvis
0,4738	-	0,5262	374,15	6,61	synvis
0,4738	-	0,5262	374,15	6,61	synvis
0,4738	-	0,5262	374,05	6,61	synvis
0,4738	-	0,5262	382,75	6,97	synvis
0,4738	-	0,5262	382,75	6,95	synvis
0,4738	-	0,5262	382,75	6,95	synvis
0,4738	-	0,5262	382,65	6,95	synvis
0,4738	-	0,5262	393,55	7,39	synvis
0,4738	-	0,5262	393,05	7,36	synvis
0,4738	-	0,5262	392,85	7,36	synvis
0,4738	-	0,5262	392,55	7,34	synvis
0,4738	-	0,5262	392,85	7,37	synvis
0,4738	-	0,5262	353,25	5,69	synnon
0,4738	-	0,5262	353,25	5,74	synnon
0,4738	-	0,5262	362,55	6,16	synnon
0,4738	-	0,5262	374,15	6,63	synnon
0,4738	-	0,5262	382,75	6,95	synnon
0,4738	-	0,5262	392,85	7,37	synnon

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_{30}H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6414	0,3487	0,0100	318,15	6,74	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	318,15	6,74	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	318,15	6,74	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	328,15	7,72	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	328,15	7,71	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	327,95	7,71	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	338,05	8,73	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	337,95	8,71	synvis
0,6414	0,3487	0,0100	337,95	8,72	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	327,65	7,94	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	327,65	7,94	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	327,75	7,94	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	327,65	7,94	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	337,65	8,91	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	337,85	8,93	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	337,85	8,91	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	337,85	8,91	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	347,75	9,96	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	347,85	9,87	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	347,95	9,95	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	348,15	9,95	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	357,95	10,99	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	358,15	10,97	synvis
0,5949	0,3546	0,0504	358,15	10,98	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	334,35	8,47	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	334,35	8,49	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	334,35	8,48	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	334,35	8,50	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	343,55	9,4	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	343,55	9,39	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	343,55	9,39	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	343,55	9,38	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	343,55	9,4	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	362,15	11,21	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	362,45	11,22	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	362,45	11,22	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	362,55	11,26	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	362,55	11,26	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	382,15	12,81	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	383,15	12,97	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	382,95	12,98	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	383,15	12,98	synvis
0,5773	0,3276	0,0952	383,15	13	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	333,15	7,97	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	333,25	7,98	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_{30}H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,5528	0,3475	0,0997	333,15	8,00	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	333,15	7,99	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	343,55	8,99	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	342,95	8,91	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	343,25	8,97	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	352,35	9,71	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	352,65	9,73	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	352,65	9,72	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	352,75	9,73	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	352,65	9,71	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	363,35	10,65	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	363,05	10,63	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	363,05	10,63	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	363,05	10,64	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	373,55	11,57	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	371,65	11,38	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	373,15	11,5	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	372,75	11,47	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	371,45	11,35	synvis
0,5528	0,3475	0,0997	334,35	8,71	synnon
0,5528	0,3475	0,0997	343,55	9,36	synnon
0,5528	0,3475	0,0997	362,55	11,38	synnon
0,5528	0,3475	0,0997	383,15	13,14	synnon
0,5011	0,3500	0,1489	323,15	5,68	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	323,25	5,70	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	323,25	5,70	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	323,25	5,69	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	323,25	5,69	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,46	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,45	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,46	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,46	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,47	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	343,35	7,21	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	343,35	7,19	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	343,25	7,20	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	343,35	7,20	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	343,25	7,20	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	353,15	7,87	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	353,35	7,90	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	353,25	7,90	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	353,35	7,89	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	353,25	7,89	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	363,55	8,67	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	363,35	8,63	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_30H_{62}}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,5011	0,3500	0,1489	362,85	8,54	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	363,05	8,57	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	363,25	8,57	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	373,25	9,77	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	373,35	9,80	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	373,35	9,80	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	373,35	9,80	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	382,95	10,46	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	383,15	10,46	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	383,45	10,49	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	383,45	10,50	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	383,25	10,48	synvis
0,5011	0,3500	0,1489	323,25	5,68	synnon
0,5011	0,3500	0,1489	333,45	6,45	synnon
0,5011	0,3500	0,1489	343,25	7,22	synnon
0,5011	0,3500	0,1489	353,35	7,79	synnon
0,4569	0,3467	0,1964	373,05	8,36	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	373,15	8,37	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	373,15	8,37	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	373,05	8,37	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	373,15	8,37	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	383,45	8,96	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	383,25	8,97	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	383,25	8,96	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	383,25	8,96	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	383,25	8,96	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	393,25	9,39	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	393,25	9,34	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	393,25	9,36	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	393,25	9,37	synvis
0,4569	0,3467	0,1964	393,25	9,36	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	328,15	3,26	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	327,95	3,19	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	328,25	3,26	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	352,95	4,03	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	353,05	4,07	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	353,05	4,07	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	353,25	4,06	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	362,55	4,03	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	362,45	4,24	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	362,45	4,24	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	373,35	4,5	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	373,35	4,51	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	373,75	4,61	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	383,25	4,88	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{C_6H_{10}}$	$x_{C_3H_6}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,2333	0,7157	0,0510	383,55	4,94	synvis
0,2333	0,7157	0,0510	383,85	4,96	synvis

Tabela A.II.2. Dados experimentais de comportamento de fases dos sistemas de condensado de gás e dióxido de carbono

$x_{CO_2}$	$x_{GC}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,7998	0,2002	313,25	6,80	synvis
0,7998	0,2002	313,45	6,83	synvis
0,7998	0,2002	313,35	6,84	synvis
0,7998	0,2002	313,25	6,84	synvis
0,7998	0,2002	313,25	6,84	synvis
0,7998	0,2002	322,85	7,90	synvis
0,7998	0,2002	323,15	7,92	synvis
0,7998	0,2002	323,15	7,90	synvis
0,7998	0,2002	323,15	7,90	synvis
0,7998	0,2002	323,15	7,89	synvis
0,7998	0,2002	332,75	9,04	synvis
0,7998	0,2002	332,95	9,08	synvis
0,7998	0,2002	333,15	9,10	synvis
0,7998	0,2002	333,15	9,09	synvis
0,7998	0,2002	333,15	9,09	synvis
0,7998	0,2002	343,15	10,29	synvis
0,7998	0,2002	343,15	10,31	synvis
0,7998	0,2002	343,15	10,31	synvis
0,7998	0,2002	343,15	10,30	synvis
0,7998	0,2002	343,15	10,30	synvis
0,7998	0,2002	353,45	11,53	synvis
0,7998	0,2002	353,35	11,54	synvis
0,7998	0,2002	353,35	11,54	synvis
0,7998	0,2002	353,35	11,53	synvis
0,7998	0,2002	353,25	11,52	synvis
0,7998	0,2002	363,45	12,46	synvis
0,7998	0,2002	363,45	12,46	synvis
0,7998	0,2002	363,45	12,45	synvis
0,7998	0,2002	363,35	12,45	synvis
0,7998	0,2002	363,15	12,43	synvis
0,7998	0,2002	373,15	13,18	synvis
0,7998	0,2002	373,35	13,21	synvis
0,7998	0,2002	373,45	13,21	synvis
0,7998	0,2002	373,35	13,21	synvis
0,7998	0,2002	373,35	13,19	synvis
0,7998	0,2002	383,25	13,78	synvis
0,7998	0,2002	383,05	13,77	synvis
0,7998	0,2002	383,05	13,78	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{GC}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,7998	0,2002	383,15	13,78	synvis
0,7998	0,2002	383,05	13,78	synvis
0,7998	0,2002	393,15	14,37	synvis
0,7998	0,2002	393,15	14,36	synvis
0,7998	0,2002	393,15	14,39	synvis
0,7998	0,2002	393,15	14,37	synvis
0,7998	0,2002	393,15	14,40	synvis
0,7998	0,2002	313,25	6,9	synnon
0,7998	0,2002	323,15	7,87	synnon
0,7998	0,2002	333,15	9,11	synnon
0,7998	0,2002	353,25	11,51	synnon
0,7998	0,2002	363,15	12,39	synnon
0,7998	0,2002	373,35	13,17	synnon
0,7998	0,2002	383,05	13,76	synnon
0,7001	0,2999	313,65	6,32	synvis
0,7001	0,2999	313,45	6,29	synvis
0,7001	0,2999	313,45	6,28	synvis
0,7001	0,2999	313,45	6,27	synvis
0,7001	0,2999	313,45	6,27	synvis
0,7001	0,2999	323,25	6,98	synvis
0,7001	0,2999	323,15	6,96	synvis
0,7001	0,2999	322,85	6,91	synvis
0,7001	0,2999	322,85	6,91	synvis
0,7001	0,2999	322,95	6,90	synvis
0,7001	0,2999	333,25	8,10	synvis
0,7001	0,2999	333,45	8,12	synvis
0,7001	0,2999	333,35	8,10	synvis
0,7001	0,2999	333,25	8,10	synvis
0,7001	0,2999	333,25	8,09	synvis
0,7001	0,2999	343,65	9,17	synvis
0,7001	0,2999	343,35	9,15	synvis
0,7001	0,2999	343,25	9,15	synvis
0,7001	0,2999	343,25	9,15	synvis
0,7001	0,2999	343,25	9,15	synvis
0,7001	0,2999	352,85	10,16	synvis
0,7001	0,2999	353,25	10,19	synvis
0,7001	0,2999	353,25	10,20	synvis
0,7001	0,2999	353,25	10,19	synvis
0,7001	0,2999	353,35	10,21	synvis
0,7001	0,2999	362,65	11,13	synvis
0,7001	0,2999	362,65	11,15	synvis
0,7001	0,2999	362,75	11,17	synvis
0,7001	0,2999	362,95	11,18	synvis
0,7001	0,2999	363,05	11,20	synvis
0,7001	0,2999	373,15	12,02	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{GC}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,7001	0,2999	373,15	12,02	synvis
0,7001	0,2999	373,15	12,03	synvis
0,7001	0,2999	373,15	12,02	synvis
0,7001	0,2999	373,15	12,02	synvis
0,7001	0,2999	383,45	12,78	synvis
0,7001	0,2999	383,25	12,77	synvis
0,7001	0,2999	383,05	12,76	synvis
0,7001	0,2999	383,15	12,77	synvis
0,7001	0,2999	383,05	12,76	synvis
0,7001	0,2999	393,25	13,38	synvis
0,7001	0,2999	393,25	13,37	synvis
0,7001	0,2999	393,15	13,36	synvis
0,7001	0,2999	393,15	13,36	synvis
0,7001	0,2999	393,15	13,37	synvis
0,7001	0,2999	313,45	6,22	synnon
0,7001	0,2999	322,95	6,92	synnon
0,7001	0,2999	333,25	8,07	synnon
0,7001	0,2999	343,25	9,17	synnon
0,7001	0,2999	353,35	10,21	synnon
0,7001	0,2999	363,05	11,17	synnon
0,7001	0,2999	373,15	12,04	synnon
0,7001	0,2999	383,05	12,74	synnon
0,7001	0,2999	393,15	13,36	synnon
0,6008	0,3992	323,85	6,38	synvis
0,6008	0,3992	324,15	6,41	synvis
0,6008	0,3992	324,25	6,41	synvis
0,6008	0,3992	324,25	6,39	synvis
0,6008	0,3992	333,85	7,11	synvis
0,6008	0,3992	333,85	7,11	synvis
0,6008	0,3992	333,75	7,10	synvis
0,6008	0,3992	333,75	7,09	synvis
0,6008	0,3992	343,35	7,98	synvis
0,6008	0,3992	343,45	7,97	synvis
0,6008	0,3992	343,05	7,92	synvis
0,6008	0,3992	343,25	7,93	synvis
0,6008	0,3992	343,25	7,93	synvis
0,6008	0,3992	353,25	8,75	synvis
0,6008	0,3992	353,25	8,73	synvis
0,6008	0,3992	353,25	8,76	synvis
0,6008	0,3992	353,25	8,74	synvis
0,6008	0,3992	353,25	8,73	synvis
0,6008	0,3992	363,15	9,56	synvis
0,6008	0,3992	363,05	9,58	synvis
0,6008	0,3992	363,05	9,58	synvis
0,6008	0,3992	363,35	9,59	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{GC}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6008	0,3992	363,15	9,58	synvis
0,6008	0,3992	373,15	10,35	synvis
0,6008	0,3992	373,15	10,36	synvis
0,6008	0,3992	373,05	10,36	synvis
0,6008	0,3992	373,15	10,35	synvis
0,6008	0,3992	373,15	10,35	synvis
0,6008	0,3992	383,05	10,82	synvis
0,6008	0,3992	383,55	10,83	synvis
0,6008	0,3992	383,55	10,83	synvis
0,6008	0,3992	383,65	10,84	synvis
0,6008	0,3992	393,05	10,82	synvis
0,6008	0,3992	392,85	10,83	synvis
0,6008	0,3992	392,85	10,83	synvis
0,6008	0,3992	392,85	10,84	synvis
0,6008	0,3992	392,85	11,39	synvis
0,6008	0,3992	324,15	6,43	synnon
0,6008	0,3992	333,75	7,15	synnon
0,6008	0,3992	343,45	7,98	synnon
0,6008	0,3992	353,25	8,75	synnon
0,6008	0,3992	363,35	9,6	synnon
0,6008	0,3992	373,15	10,35	synnon
0,6008	0,3992	383,05	10,81	synnon
0,6008	0,3992	392,85	11,44	synnon
0,5003	0,4997	353,45	7,31	synvis
0,5003	0,4997	353,35	7,31	synvis
0,5003	0,4997	353,35	7,29	synvis
0,5003	0,4997	353,35	7,30	synvis
0,5003	0,4997	363,05	7,90	synvis
0,5003	0,4997	362,95	7,89	synvis
0,5003	0,4997	363,05	7,89	synvis
0,5003	0,4997	362,85	7,90	synvis
0,5003	0,4997	362,85	7,91	synvis
0,5003	0,4997	373,65	8,58	synvis
0,5003	0,4997	373,65	8,57	synvis
0,5003	0,4997	373,75	8,59	synvis
0,5003	0,4997	373,65	8,58	synvis
0,5003	0,4997	373,65	8,59	synvis
0,5003	0,4997	383,45	9,35	synvis
0,5003	0,4997	383,45	9,34	synvis
0,5003	0,4997	383,55	9,34	synvis
0,5003	0,4997	383,45	9,32	synvis
0,5003	0,4997	383,55	9,32	synvis
0,5003	0,4997	393,25	9,85	synvis
0,5003	0,4997	393,25	9,86	synvis
0,5003	0,4997	393,25	9,88	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{GC}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,5003	0,4997	393,15	9,88	synvis
0,5003	0,4997	393,15	9,87	synvis
0,5003	0,4997	353,35	7,29	synnon
0,5003	0,4997	363,05	7,91	synnon
0,5003	0,4997	373,65	8,62	synnon
0,5003	0,4997	383,45	9,36	synnon
0,5003	0,4997	393,25	9,87	synnon
0,3997	0,6003	363,45	6,51	synvis
0,3997	0,6003	363,45	6,52	synvis
0,3997	0,6003	363,45	6,52	synvis
0,3997	0,6003	373,25	6,96	synvis
0,3997	0,6003	373,15	6,97	synvis
0,3997	0,6003	373,15	6,97	synvis
0,3997	0,6003	382,25	7,37	synvis
0,3997	0,6003	382,15	7,36	synvis
0,3997	0,6003	382,15	7,36	synvis
0,3997	0,6003	382,15	7,35	synvis
0,3997	0,6003	393,65	7,91	synvis
0,3997	0,6003	393,65	7,91	synvis
0,3997	0,6003	393,55	7,89	synvis
0,3997	0,6003	393,55	7,88	synvis
0,3997	0,6003	363,45	6,71	synnon
0,3997	0,6003	373,25	6,95	synnon
0,3997	0,6003	382,15	7,35	synnon
0,3997	0,6003	393,65	7,91	synnon

Tabela A.II.3. Dados experimentais de comportamento de fases dos sistemas de dióxido de carbono e frações de petróleo leve

$x_{CO_2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,8004	0,1996	303,95	6,24	synvis
0,8004	0,1996	303,75	6,24	synvis
0,8004	0,1996	303,55	6,20	synvis
0,8004	0,1996	303,25	6,18	synvis
0,8004	0,1996	303,05	6,17	synvis
0,8004	0,1996	313,05	7,27	synvis
0,8004	0,1996	313,15	7,28	synvis
0,8004	0,1996	313,15	7,28	synvis
0,8004	0,1996	313,15	7,28	synvis
0,8004	0,1996	313,25	7,28	synvis
0,8004	0,1996	323,15	8,62	synvis
0,8004	0,1996	323,15	8,65	synvis
0,8004	0,1996	322,95	8,62	synvis
0,8004	0,1996	322,95	8,62	synvis
0,8004	0,1996	323,15	8,64	synvis
0,8004	0,1996	333,15	10,22	synvis
0,8004	0,1996	333,25	10,21	synvis
0,8004	0,1996	333,25	10,22	synvis
0,8004	0,1996	333,45	10,23	synvis
0,8004	0,1996	333,45	10,23	synvis
0,8004	0,1996	343,25	11,77	synvis
0,8004	0,1996	343,25	11,76	synvis
0,8004	0,1996	343,25	11,76	synvis
0,8004	0,1996	343,05	11,75	synvis
0,8004	0,1996	343,05	11,76	synvis
0,8004	0,1996	353,35	13,32	synvis
0,8004	0,1996	353,25	13,30	synvis
0,8004	0,1996	353,25	13,32	synvis
0,8004	0,1996	353,25	13,34	synvis
0,8004	0,1996	353,25	13,35	synvis
0,8004	0,1996	363,35	14,75	synvis
0,8004	0,1996	363,35	14,76	synvis
0,8004	0,1996	363,35	14,76	synvis
0,8004	0,1996	363,35	14,77	synvis
0,8004	0,1996	363,45	14,78	synvis
0,8004	0,1996	373,05	16,02	synvis
0,8004	0,1996	373,05	16,04	synvis
0,8004	0,1996	373,15	16,05	synvis
0,8004	0,1996	373,15	16,06	synvis
0,8004	0,1996	373,15	16,07	synvis
0,8004	0,1996	383,25	17,12	synvis
0,8004	0,1996	383,25	17,13	synvis

$x_{CO2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,8004	0,1996	383,25	17,12	synvis
0,8004	0,1996	383,25	17,13	synvis
0,8004	0,1996	383,45	17,14	synvis
0,8004	0,1996	392,85	17,96	synvis
0,8004	0,1996	393,05	17,97	synvis
0,8004	0,1996	393,05	17,98	synvis
0,8004	0,1996	392,95	17,99	synvis
0,8004	0,1996	393,25	18,00	synvis
0,8004	0,1996	303,05	6,15	synnon
0,8004	0,1996	313,25	7,18	synnon
0,8004	0,1996	323,15	8,60	synnon
0,8004	0,1996	333,45	10,21	synnon
0,8004	0,1996	343,05	11,76	synnon
0,8004	0,1996	353,25	13,32	synnon
0,8004	0,1996	363,45	14,83	synnon
0,8004	0,1996	373,15	16,05	synnon
0,8004	0,1996	383,45	17,12	synnon
0,8004	0,1996	393,25	18,10	synnon
0,6992	0,3008	313,65	6,910	synvis
0,6992	0,3008	313,65	6,881	synvis
0,6992	0,3008	313,45	6,860	synvis
0,6992	0,3008	313,45	6,889	synvis
0,6992	0,3008	313,45	6,879	synvis
0,6992	0,3008	323,45	8,05	synvis
0,6992	0,3008	323,65	8,09	synvis
0,6992	0,3008	323,65	8,07	synvis
0,6992	0,3008	323,35	8,06	synvis
0,6992	0,3008	323,45	8,06	synvis
0,6992	0,3008	333,15	9,48	synvis
0,6992	0,3008	332,95	9,45	synvis
0,6992	0,3008	333,05	9,47	synvis
0,6992	0,3008	333,05	9,46	synvis
0,6992	0,3008	332,95	9,45	synvis
0,6992	0,3008	343,25	10,83	synvis
0,6992	0,3008	343,25	10,84	synvis
0,6992	0,3008	343,35	10,85	synvis
0,6992	0,3008	343,35	10,86	synvis
0,6992	0,3008	343,35	10,87	synvis
0,6992	0,3008	352,95	12,17	synvis
0,6992	0,3008	353,05	12,16	synvis
0,6992	0,3008	353,05	12,16	synvis
0,6992	0,3008	353,05	12,16	synvis
0,6992	0,3008	352,95	12,16	synvis
0,6992	0,3008	363,15	13,48	synvis
0,6992	0,3008	363,35	13,49	synvis

$x_{CO2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6992	0,3008	363,35	13,48	synvis
0,6992	0,3008	363,35	13,48	synvis
0,6992	0,3008	363,35	13,48	synvis
0,6992	0,3008	373,35	14,62	synvis
0,6992	0,3008	373,35	14,62	synvis
0,6992	0,3008	373,35	14,62	synvis
0,6992	0,3008	373,35	14,62	synvis
0,6992	0,3008	373,35	14,63	synvis
0,6992	0,3008	383,65	15,68	synvis
0,6992	0,3008	383,45	15,67	synvis
0,6992	0,3008	383,45	15,67	synvis
0,6992	0,3008	383,45	15,67	synvis
0,6992	0,3008	383,45	15,68	synvis
0,6992	0,3008	393,65	16,61	synvis
0,6992	0,3008	393,65	16,62	synvis
0,6992	0,3008	393,65	16,61	synvis
0,6992	0,3008	393,65	16,62	synvis
0,6992	0,3008	393,65	16,62	synvis
0,6992	0,3008	313,45	6,9	synnon
0,6992	0,3008	323,45	8,09	synnon
0,6992	0,3008	332,95	9,44	synnon
0,6992	0,3008	343,35	20,85	synnon
0,6992	0,3008	352,95	12,14	synnon
0,6992	0,3008	363,35	13,49	synnon
0,6992	0,3008	373,35	14,64	synnon
0,6992	0,3008	383,45	15,69	synnon
0,6992	0,3008	393,65	16,6	synnon
0,6002	0,3998	313,05	6,33	synvis
0,6002	0,3998	313,05	6,33	synvis
0,6002	0,3998	313,05	6,33	synvis
0,6002	0,3998	313,05	6,32	synvis
0,6002	0,3998	312,95	6,32	synvis
0,6002	0,3998	323,35	7,26	synvis
0,6002	0,3998	323,35	7,26	synvis
0,6002	0,3998	323,25	7,25	synvis
0,6002	0,3998	323,25	7,25	synvis
0,6002	0,3998	323,25	7,25	synvis
0,6002	0,3998	333,25	8,23	synvis
0,6002	0,3998	333,25	8,24	synvis
0,6002	0,3998	333,25	8,24	synvis
0,6002	0,3998	333,25	8,24	synvis
0,6002	0,3998	333,25	8,22	synvis
0,6002	0,3998	343,45	9,21	synvis
0,6002	0,3998	343,35	9,21	synvis
0,6002	0,3998	343,35	9,19	synvis

$x_{CO2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,6002	0,3998	343,45	9,20	synvis
0,6002	0,3998	343,35	9,19	synvis
0,6002	0,3998	353,35	10,14	synvis
0,6002	0,3998	353,45	10,15	synvis
0,6002	0,3998	353,25	10,13	synvis
0,6002	0,3998	353,25	10,12	synvis
0,6002	0,3998	353,25	10,12	synvis
0,6002	0,3998	363,35	11,05	synvis
0,6002	0,3998	363,35	11,06	synvis
0,6002	0,3998	363,35	11,05	synvis
0,6002	0,3998	363,35	11,05	synvis
0,6002	0,3998	363,35	11,05	synvis
0,6002	0,3998	373,35	11,94	synvis
0,6002	0,3998	373,25	11,94	synvis
0,6002	0,3998	373,25	11,94	synvis
0,6002	0,3998	373,25	11,94	synvis
0,6002	0,3998	373,35	11,93	synvis
0,6002	0,3998	383,45	12,79	synvis
0,6002	0,3998	383,45	12,80	synvis
0,6002	0,3998	383,45	12,78	synvis
0,6002	0,3998	383,25	12,77	synvis
0,6002	0,3998	383,25	12,76	synvis
0,6002	0,3998	312,95	6,27	synnon
0,6002	0,3998	323,25	7,25	synnon
0,6002	0,3998	333,25	8,25	synnon
0,6002	0,3998	343,35	9,2	synnon
0,6002	0,3998	353,25	10,11	synnon
0,6002	0,3998	363,35	11,05	synnon
0,6002	0,3998	373,35	11,94	synnon
0,6002	0,3998	383,25	12,75	synnon
0,4995	0,5005	332,95	6,84	synvis
0,4995	0,5005	332,85	6,87	synvis
0,4995	0,5005	332,95	6,88	synvis
0,4995	0,5005	333,15	6,89	synvis
0,4995	0,5005	333,15	6,90	synvis
0,4995	0,5005	343,25	7,57	synvis
0,4995	0,5005	343,05	7,56	synvis
0,4995	0,5005	343,05	7,56	synvis
0,4995	0,5005	342,95	7,56	synvis
0,4995	0,5005	342,95	7,56	synvis
0,4995	0,5005	353,45	8,33	synvis
0,4995	0,5005	353,35	8,33	synvis
0,4995	0,5005	353,35	8,34	synvis
0,4995	0,5005	353,25	8,33	synvis
0,4995	0,5005	353,35	8,35	synvis

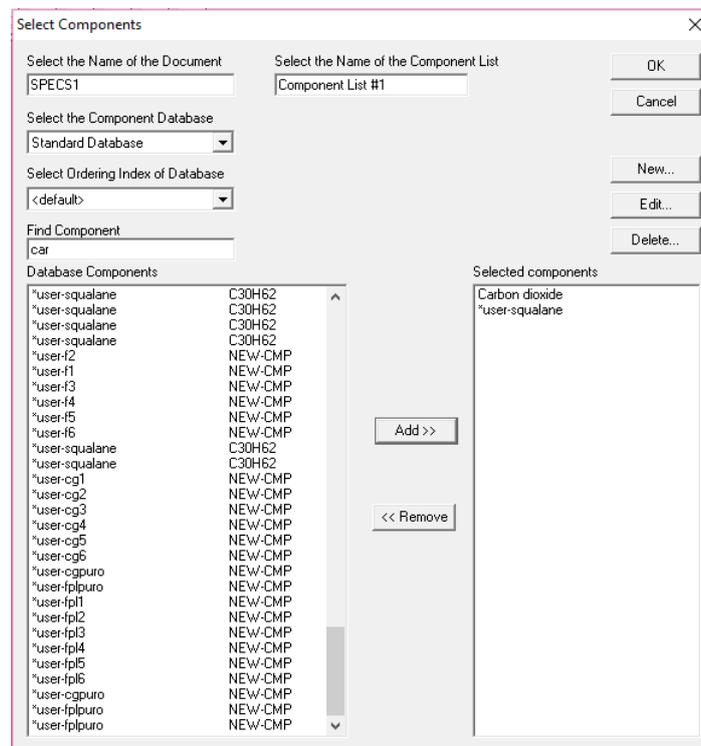
$x_{CO2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,4995	0,5005	363,35	9,08	synvis
0,4995	0,5005	363,35	9,08	synvis
0,4995	0,5005	363,15	9,06	synvis
0,4995	0,5005	363,05	9,06	synvis
0,4995	0,5005	363,05	9,06	synvis
0,4995	0,5005	373,35	9,67	synvis
0,4995	0,5005	373,35	9,66	synvis
0,4995	0,5005	373,25	9,66	synvis
0,4995	0,5005	373,35	9,67	synvis
0,4995	0,5005	373,35	9,66	synvis
0,4995	0,5005	383,25	10,32	synvis
0,4995	0,5005	383,25	10,31	synvis
0,4995	0,5005	383,15	10,31	synvis
0,4995	0,5005	383,15	10,31	synvis
0,4995	0,5005	383,15	10,31	synvis
0,4995	0,5005	393,15	10,92	synvis
0,4995	0,5005	393,15	10,92	synvis
0,4995	0,5005	393,15	10,93	synvis
0,4995	0,5005	393,15	10,92	synvis
0,4995	0,5005	393,15	10,92	synvis
0,4995	0,5005	333,15	7,07	synnon
0,4995	0,5005	342,95	7,55	synnon
0,4995	0,5005	353,35	8,4	synnon
0,4995	0,5005	363,05	9,07	synnon
0,4995	0,5005	373,35	9,67	synnon
0,4995	0,5005	383,15	10,3	synnon
0,4995	0,5005	393,15	10,91	synnon
0,3993	0,6007	353,25	6,53	synvis
0,3993	0,6007	353,25	6,50	synvis
0,3993	0,6007	353,25	6,51	synvis
0,3993	0,6007	353,25	6,51	synvis
0,3993	0,6007	353,25	6,49	synvis
0,3993	0,6007	363,35	7,13	synvis
0,3993	0,6007	363,35	7,10	synvis
0,3993	0,6007	363,35	7,09	synvis
0,3993	0,6007	363,35	7,08	synvis
0,3993	0,6007	363,35	7,09	synvis
0,3993	0,6007	373,15	7,62	synvis
0,3993	0,6007	373,15	7,64	synvis
0,3993	0,6007	373,25	7,66	synvis
0,3993	0,6007	373,15	7,66	synvis
0,3993	0,6007	373,15	7,66	synvis
0,3993	0,6007	373,15	7,66	synvis
0,3993	0,6007	383,25	8,20	synvis
0,3993	0,6007	383,25	8,20	synvis
0,3993	0,6007	383,05	8,20	synvis

$x_{CO_2}$	$x_{FPL}$	$T/K$	$P/MPa$	Método
0,3993	0,6007	383,05	8,20	synvis
0,3993	0,6007	383,05	8,20	synvis
0,3993	0,6007	393,15	8,68	synvis
0,3993	0,6007	393,15	8,68	synvis
0,3993	0,6007	393,05	8,69	synvis
0,3993	0,6007	393,15	8,70	synvis
0,3993	0,6007	393,25	8,68	synvis
0,3993	0,6007	353,25	6,56	synnon
0,3993	0,6007	363,35	7,07	synnon
0,3993	0,6007	373,15	7,65	synnon
0,3993	0,6007	383,05	8,20	synnon
0,3993	0,6007	393,25	8,71	synnon

## APÊNDICE III – Software SPECS v5.63 – Inserção de dados

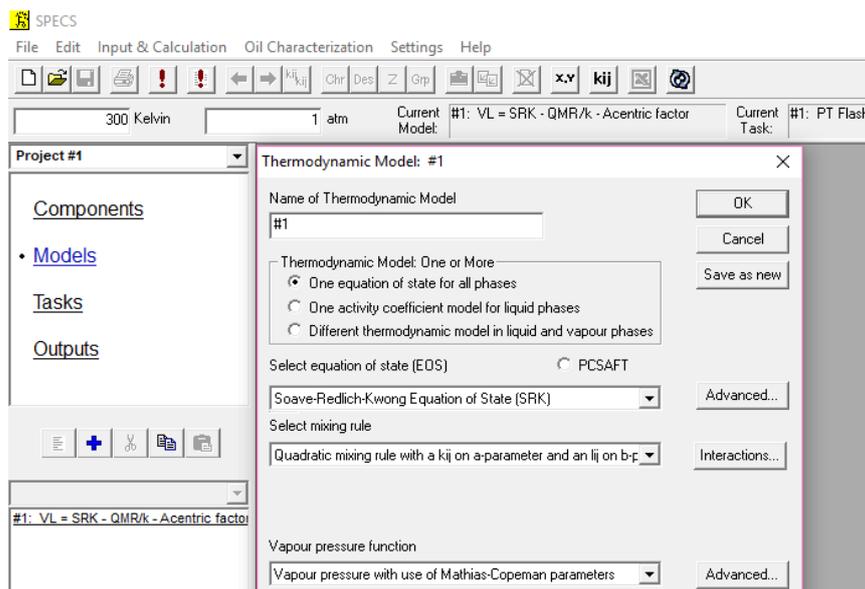
Inicialmente especificou-se a base de dados a ser utilizada como “*Standard Database*” e os componentes a partir desta base de dados, como ilustrado na Figura A.III.1. O dióxido de carbono já fazia parte dos componentes da base de dados do programa. No entanto, o esqualano teve de ser adicionado, e suas propriedades e parâmetros foram obtidos a partir da base de dados do DIPPR<sup>®</sup> (ROWLEY R.L.et al., 2002) .

**Figura A.III.1.** Inserção dos componentes no software SPECS v5.63.

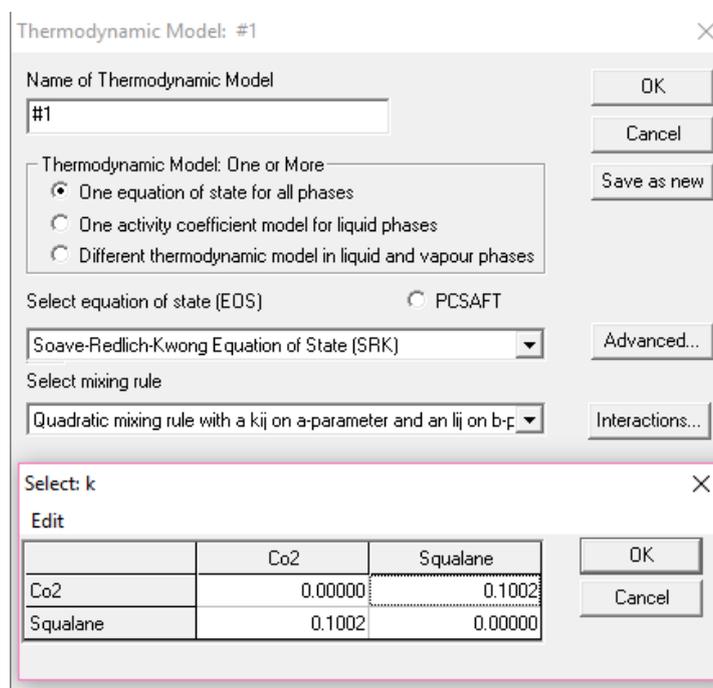


O modelo termodinâmico a ser utilizado foi especificado, como ilustrado na Figura A.III.2. A equação de estado selecionada, neste caso, para ambas as fases foi a SRK em conjunto com os parâmetros de Mathias e Copeman para cálculo da função  $\alpha$  (Figura A.III.5.). Foi utilizada a regra de mistura de Van der Waals, sendo o coeficiente de interação binária  $k_{ij}$  o parâmetro atrativo  $a$  e o coeficiente  $l_{ij}$  para o parâmetro repulsivo  $b$  (Figura A.III.3. e Figura A.III.4.).

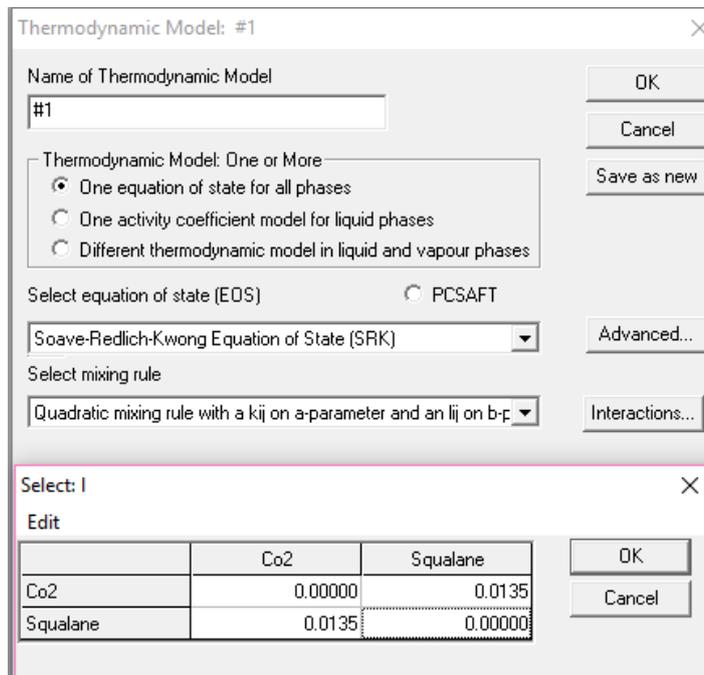
**Figura A.III.2.** Escolha da equação de estado, regra de mistura e cálculo do parâmetro  $\alpha$  no software SPECS v5.63.



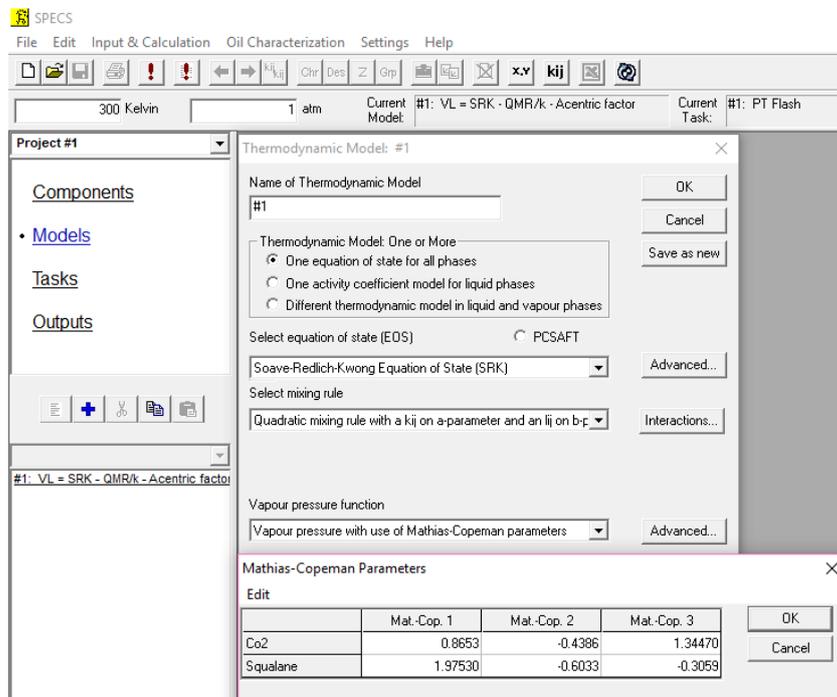
**Figura A.III.3.** Parâmetro de interação binário atrativo ( $k_{ij}$ ) pré calculado pelo software SPECS v5.63 usando dados experimentais.



**Figura A.III.4.** Parâmetro de interação binário repulsivo ( $l_{ij}$ ) pré calculado pelo software SPECS v5.63 usando dados experimentais.



**Figura A.III.5.** Parâmetros de Mathias e Copeman para o cálculo da função  $\alpha$ .



A Figura A.III.6. apresenta a inserção da composição do sistema a simular.

**Figura A.III.6.** Escolha do cálculo a efetuar “Flash duas fases” e entrada da composição do sistema.

Task for a normal mixture: #1

Name of Task Description: #1

Select Task Option:

- Multi phase flash
- Two phase flash
- Phase envelope
- Bubble P
- Bubble T
- Dew P
- Dew T
- P-x,y diagram
- T-x,y diagram
- Gibbs energy vs mol. fraction
- Fugacity coefficient calculation
- Activity coefficient calculation
- Viscosity calculation
- PVT simulation
- MMP calculation
- Slitube simulation
- Determination of black oil parameters
- Gradient Calculations
- Regression of binary interaction parameters
- T-w - Binary LLE
- w1,w2 - Ternary LLE
- P-w diagram
- T-x1,x2 - Binary LLE

Input:

Select Temperature: 300      Temperature Unit: Kelvin

Select Pressure: 1      Pressure Unit: atm

Select Compositions:

Edit	
	Feed - [Z]
Co2	0.5
Squalane	0.5

Buttons: Add Capillary Pressure, Compositions...

Output:

Temperature Unit: Kelvin      Pressure Unit: atm

Buttons: OK, Save As New, Cancel, Unit Conversion

Para o cálculo dos parâmetros de interação binária usando a função de regressão do software são necessários os passos presentes na Figura A.III.7.

**Figura A.III.7.** Inserção dos parâmetros para a regressão binária dos parâmetros de interação.

Task for a normal mixture: #1

Name of Task Description  
#1

Select Task Option

- Multi phase flash
- Two phase flash
- Phase envelope
- Bubble P
- Bubble T
- Dew P
- Dew T
- P-x,y diagram
- T-x,y diagram
- Gibbs energy vs mol. fraction
- Fugacity coefficient calculation
- Activity coefficient calculation
- Viscosity calculation
- PVT simulation
- MMP calculation
- Slitube simulation
- Determination of black oil parameters
- Gradient Calculations
- Regression of binary interaction parameters
- T-w - Binary LLE
- w1,w2 - Ternary LLE
- P-w diagram
- T-x1,x2 - Binary LLE

New Data Cell

Edit

	x	y	P	T	W
1	0.60	0	61.3	314.15	
2	0.60	0	61.4	313.45	
3	0.60	0	61.3	313.45	
4	0.60	0	61.3	313.25	
5	0.60	0	61.2	313.25	
6	0.60	0	89.7	342.35	
7	0.60	0	89.6	342.35	
8	0.60	0	89.7	342.45	
9	0.60	0	89.3	342.35	
10	0.60	0	89.2	342.35	
11	0.60	0	116.3	371.55	
12	0.60	0	116.2	371.45	
13	0.60	0	116.2	371.45	
14	0.60	0	116.3	371.75	
15	0.60	0	116.3	371.55	
16	0.51	0	68.4	328.15	
17	0.51	0	68.5	328.25	
18	0.51	0	84.5	347.35	
19	0.51	0	85.9	348.35	
20	0.51	0	86.9	349.45	
21	0.51	0	86.4	349.25	
22	0.51	0	105.4	372.15	

Weight parameter (W) is optional and the default value is 1.0

Experimental data options

Data source

Component 1:

Component 2:

Temperature units:

Pressure units:

Data available:

---

Minimization options

Objective function