

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

***DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS PARA ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DE FASES EM SISTEMAS A ALTA PRESSÃO CONTENDO
PETRÓLEO E CO₂: FRACIONAMENTO E ESPECTROSCOPIA NIR***

Autor: Marcos Aurélio Lucas

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2013

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO
DE FASES EM SISTEMAS A ALTA PRESSÃO CONTENDO PETRÓLEO E CO₂:
FRACIONAMENTO E ESPECTROSCOPIA NIR.

Marcos Aurélio Lucas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Cláudio Dariva, D.Sc.



Elton Franceschi, D.Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Martin Aznar, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

L933e Lucas, Marcos Aurélio

Desenvolvimento de ferramentas para estudo do comportamento de fases em sistemas a alta pressão contendo petróleo e CO₂: fracionamento e espectroscopia NIR. / Marcos Aurélio Lucas; Orientadores: Cláudio Dariva, Elton Franceschi. – Aracaju, 2013.

78p. : il

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes, 2013

1. Equilíbrio de fases. 2. Alta pressão. 3. Petróleo. 4. Infravermelho próximo. 5. Dióxido de carbono. 6. Engenharia de processos. I. Dariva, Cláudio. (orient.) II. Franceschi, Elton (orient.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.01

“Quem realiza uma obra à luz do conhecimento
e isento de cobiça, e sem visar à recompensa,
este age em nome da sabedoria”.

Bhagavad Gita, 18-27

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em todo seu esplendor, que nos permite alcançar façanhas que nem mesmo imaginávamos poder alcançar.

À minha mãe, Irene, que com sua luta permitiu que o filho de uma costureira pudesse chegar tão longe.

À minha esposa, Margaraneý, e meus filhos, Maylla e Luis Fernando, pela compreensão das minhas ausências e pelo apoio não apenas neste trabalho, mas em todo o meu caminho, me direcionando para um mundo melhor.

Ao amigo André Menezes, pelo apoio na Petrobras, que permitiu com que esse trabalho pudesse ser realizado, bem como a todos os amigos da Petrobras, pelo companheirismo e diversão nas mais diversas situações.

Aos colegas Gustavo Borges e Rafael Barreto, pelo companheirismo e dedicação durante este trabalho.

A todos os colegas da Petrobras, do Nuesc/ITP/Unit e do PEP, por todos os momentos alegres e descontraídos.

Aos orientadores Cláudio Dariva e Elton Franceschi, não apenas pela orientação, mas pelo apoio, incentivo e compreensão da limitação de tempo, dividido entre a Petrobras e o Nuesc.

E à Petrobras, por permitir a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTAS PARA ESTUDO DO
COMPORTAMENTO DE FASES EM SISTEMAS A ALTA PRESSÃO CONTENDO
PETRÓLEO E CO₂: FRACIONAMENTO E ESPECTROSCOPIA NIR

Marcos Aurélio Lucas

O dióxido de carbono tem apresentado um papel destacado na indústria petrolífera com a sua reinjeção em reservatórios naturais para aumento de recuperação de óleo ou para estoque em acumulações depletadas. Em estudos de injeção de CO₂ é comum o uso de simuladores composicionais de reservatórios, cuja representação do petróleo se dá por um número reduzido de frações. Entretanto, para obter resultados satisfatórios, é preciso dispor de dados experimentais de equilíbrio de fases em sistemas com os componentes estudados. Todavia, dados de equilíbrio de fases para misturas de CO₂ com frações intermediárias e pesadas são escassos, devido a limitações nos métodos experimentais. Visando superar estas deficiências, este trabalho compreendeu duas etapas: estudo do equilíbrio entre CO₂ e frações de petróleo claras e desenvolvimento de uma técnica para obtenção de dados de equilíbrio em sistemas escuros. A primeira etapa iniciou com fracionamento por destilação de uma amostra de petróleo cru, caracterização das frações e medição de dados de equilíbrio de fases em misturas de CO₂ com estas frações. Através de simulação com a equação de estado de Peng-Robinson, os coeficientes de interação binários entre frações e CO₂ foram estimados e validados com os resultados experimentais de CO₂ com misturas de frações, apresentando excelentes resultados. Para a segunda etapa, foi realizada uma adaptação do método estático sintético, com a inserção de uma sonda de infravermelho próximo dentro da célula de equilíbrio, permitindo monitorar a mistura através da espectroscopia. O método foi testado em misturas de CO₂ com uma fração clara de petróleo e validado com os resultados obtidos visualmente. A metodologia inédita provou ser válida, e os espectros, após o devido tratamento matemático, permitiram identificar as pressões de transição e o tipo de equilíbrio em que ocorreram.

Palavras-chave: equilíbrio de fases, petróleo, dióxido de carbono, infravermelho próximo.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DEVELOPMENT OF HIGH PRESSURE PHASE BEHAVIOR TOOLS FOR PETROLEUM-CO₂ SYSTEMS: FRACTIONATION AND NIR SPECTROSCOPY

Marcos Aurélio Lucas

Carbon dioxide has a prominent role in petroleum industry with injection projects for oil recovery enhancement or storage in depleted reservoirs. In CO₂ flooding studies it's common to use compositional reservoir simulators, in which petroleum is represented by few fractions. In order to achieve satisfactory results, it's important to measure phase behavior data for the components in the system. However, phase equilibria data for CO₂ mixed with intermediate and heavy fractions are scarce, due to some limitations of experimental methods. Aiming to overcome these problems, this work comprised two main stages: phase equilibria study of CO₂-petroleum fractions and development of a new technique for measure phase equilibria in dark systems. The first stage consisted of distillation of a crude oil sample, characterization of fractions and phase equilibria measurements of CO₂-fractions. Binary interaction parameters (BIP) between CO₂ and fractions were estimated by simulation and presented an excellent correlation with experimental data. In the second stage, an adaptation was made on the static synthetic method through the insertion of a near infrared probe into the equilibrium cell, allowing monitoring of the mixture by spectroscopy. The method was tested in mixtures of CO₂ with a clear petroleum fraction and validated by results obtained visually. The new methodology proved to be valid and the spectra, after mathematical treatment, allowed the identification of pressures transitions and the sort of phase equilibria in which they occurred.

Keywords: phase equilibria, petroleum, carbon dioxide, near infrared.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. PETRÓLEO	5
2.1.1. Produção de petróleo	6
2.1.2. Modelagem e simulação de reservatórios	9
2.1.3. Equilíbrio de fases a alta pressão	10
Comportamento de misturas	10
Métodos experimentais	12
Modelagem termodinâmica	16
2.1.4. Escopo do trabalho.....	19
3. EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS CONTENDO CO₂ E FRAÇÕES DE PETRÓLEO.....	21
3.1. MATERIAIS	21
3.2. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES	30
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES DE EQUILÍBRIO DE FASES	32
3.3.1. CO ₂ + Fração de Petróleo F1	32
3.3.2. CO ₂ + Fração de Petróleo F2.....	38
3.3.3. CO ₂ + Fração de Petróleo F3	42
3.3.4. CO ₂ + Misturas de frações	49
3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	52
4. UTILIZAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES.....	54
4.1. APARATO EXPERIMENTAL	54
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.3.1. CO ₂ puro.....	59
4.3.2. Fração HC.....	60
4.3.3. CO ₂ + Fração HC	61
4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	72
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	73
6. ANEXOS.....	75
6.1. OTIMIZAÇÃO PELO MÉTODO DE ENXAME DE PARTÍCULAS.....	75
6.2. CORREÇÃO DE LINHA BASE.....	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Projeções PT para seis tipos de equilíbrio de fases em misturas binárias: adaptado de YOUNG (1986).	11
Figura 2: Imagem da coluna de destilação utilizada para obter as frações de petróleo.....	22
Figura 3: Imagem das quatro frações obtidas por destilação da amostra de petróleo.	23
Figura 4: Cromatogramas das frações F1, F2 e F3, com indicação dos picos referentes aos n-alcanos.	25
Figura 5: Pressões de vapor medidas das frações F1 a F4 (símbolos) e calculadas com a Equação de Antoine para alguns n-alcanos (linhas) (F1 = C ₈ H ₁₈ ; F2 = C ₁₁ H ₂₄ ; F3 = C ₁₆ H ₃₂ ; F4 = C ₂₈ H ₅₈).	27
Figura 6: Comparação entre dados de pressão de vapor (○) experimentais das frações F1 a F4, (⋯) dados calculados com Equação de Antoine para alcanos puros e (—) calculados pela EDE-PR para as frações F1 a F4.	29
Figura 7: Comparação entre dados de massa específica: (○) experimentais e (—) calculados com EDE-PR para as frações F1 a F4 e (●) experimentais dos alcanos puros a 20 °C.....	29
Figura 8: (A) Visão geral do aparato experimental e (B) visão frontal da célula de equilíbrio.	31
Figura 9: Dados experimentais do sistema (■) CO ₂ (1) + F1 (2) a 40 °C, comparados com sistemas CO ₂ + octano: (×) YU <i>et al.</i> (2006), (○) TOCHIGI <i>et al.</i> (2010).....	34
Figura 10: Função objetivo calculada com dados experimentais do sistema CO ₂ + F1 com diferentes k_{ij}	35
Figura 11: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e k_{ij} global estimado para o sistema CO ₂ + F1.	36

Figura 12: Diagramas P_x calculados para o sistema CO_2 (1) + F1 (2) (—) em diferentes temperaturas e dados experimentais deste trabalho (■) e do sistema CO_2 + n-octano (○) (TOCHIGI <i>et al.</i> , 2010).	37
Figura 13: Dados experimentais do sistema CO_2 + F2 a (■) 60 °C e (▲) 80 °C, comparados com sistema CO_2 + undecano (○), medidos por CAMACHO-CAMACHO <i>et al.</i> (2007).	39
Figura 14: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e o k_{ij} global estimado para o sistema CO_2 + F2.	40
Figura 15: Diagramas P_x calculados para o sistema CO_2 (1) + F2 (2) (—) em diferentes temperaturas e dados experimentais (■).	41
Figura 16: Sequência de imagens numa transição do tipo LL no sistema CO_2 + F3 ($x_1 = 0,900$ e $T = 60$ °C): (A) sistema monofásico, (B) início do turvamento, (C) início da transição e (D) sistema totalmente turvo.	44
Figura 17: Imagens das transições do tipo LL e LLV no sistema CO_2 + F3 ($x_1 = 0.811$ e 30 °C): região LL (A e B), transição LLV (C), região LLV (D e E) e transição LV (F).	45
Figura 18: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e o k_{ij} global estimado para o sistema CO_2 + F3.	46
Figura 19: Diagramas $P-x-y$ (—) calculados para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) em diferentes temperaturas e dados experimentais com transições do tipo (■) LV, (□) LL, (○) LLV e (△) composições em que não houve miscibilidade até 300 bar.	47
Figura 20: Diagrama $P-x-y$ calculado para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) a 20 °C com (—) $k_{ij} = 0,096$ e (- -) $k_{ij} = 0,083$ (demais símbolos de acordo com Figura 19).	47
Figura 21: Diagramas $P-x-y$ calculados para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) com $k_{ij}(T)$ e dados experimentais com transições do tipo (símbolos de acordo com Figura 19).	48
Figura 22: Correlação entre as (◆) pressões observadas e calculadas com a EDE-PR para os sistemas CO_2 + misturas de frações (— $x=y$).	52
Figura 23: Esquema do aparato experimental de equilíbrio de fases com sonda NIR.	55

Figura 24: Imagens da sonda NIR (A) acoplada ao sistema de vedação e (B) conectada na célula de equilíbrio com caminho ótico no interior.	56
Figura 25: Célula de equilíbrio adaptada: (A) conexão da sonda NIR; janelas (B) lateral e (C) frontal; (D) mangueiras de circulação de água; (E) camisa de alumínio; e conexões para (F) termopar e (G) injeção de solvente.	57
Figura 26: Espectro NIR do CO ₂ a 90 bar e 28 °C.	59
Figura 27: Espectro NIR da fração HC a 90 bar e 28 °C.	60
Figura 28: Espectro do sistema CO ₂ (60% m/m) + Fração HC a 185 bar e 60 °C.	61
Figura 29: Deslocamento dos espectros após aparecimento das primeiras bolhas no sistema CO ₂ (60% m/m) + Fração HC a 60 °C: (A) 185,0 a 168,0 bar coletados a cada 1 bar, (B) 167,0 bar e (C) 166,0 bar.	62
Figura 30: Somatório das absorvâncias entre 1600 e 2230 nm de cada espectro apresentado na Figura 29 em função da pressão.	63
Figura 31: Razão de absorvância do sistema CO ₂ (60% m/m) + Fração HC na temperatura de 60 °C em duas réplicas de medidas.	64
Figura 32: Razão de absorvância do sistema CO ₂ + Fração HC na temperatura de 60 °C em diferentes frações mássicas de CO ₂ : (■) 0,70 e (▲) 0,80.	65
Figura 33: Razão de absorvância do sistema CO ₂ + Fração HC na temperatura de 60 °C em diferentes frações mássicas de CO ₂ : (◆) 0,35; (●) 0,45; (▲) 0,60; (◇) 0,70; e (○) 0,80. Os símbolos preenchidos representam PB e os símbolos vazados, PO.	66
Figura 34: Razão de absorvância do sistema CO ₂ (60% m/m) + Fração HC a 30 °C, indicando (A) transições do tipo LL e LLV (setas), com detalhes na (B) transição LL e (C) LLV.	67
Figura 35: Razão de absorvância do sistema CO ₂ + Fração HC na temperatura de 30 °C em diferentes frações mássicas de CO ₂ : (▲) 0,60 e (◆) 0,90.	68
Figura 36: Diagrama Pressão-composição (<i>P-w</i>) da mistura CO ₂ + Fração HC na temperatura de 30°C, apresentando transições do tipo (■) LL e (□) LLV.	69

Figura 37: Correlação entre os resultados obtidos pelos métodos visual e NIR para o sistema CO₂ + Fração HC..... 71

Figura 38: Exemplo de espectros NIR antes e após aparecimento das primeiras bolhas no sistema CO₂ + Fração HC a 60 °C e pontos de linha base. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Pontos de corte e rendimentos mássicos dos fracionamentos do petróleo por destilação.	22
Tabela 2: Teor de água do óleo e das frações medidos por titulação de Karl Fischer.	23
Tabela 3: Dados de densidade e massa específica do óleo e das frações.	24
Tabela 4: Frações mássicas dos compostos nas frações F1, F2 e F3 e massas molares ponderadas para cada fração.	26
Tabela 5: Propriedades físicas estimadas para as frações F1 a F4.	28
Tabela 6: Erros relativos médios dos dados calculados e de referência em relação aos dados experimentais.	30
Tabela 7: Dados de equilíbrio para o sistema CO ₂ (1) + F1 (2) em diferentes composições e temperaturas.	33
Tabela 8: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1) + F2 (2) em diferentes composições e temperaturas.	38
Tabela 9: Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO ₂ (1) + F3 (2) em diferentes composições e temperaturas.	43
Tabela 10: Coeficientes de interação binária para o sistema CO ₂ + fração F3.	49
Tabela 11: Composição das misturas sintéticas preparadas (fração mássica).	49
Tabela 12: Dados de equilíbrio de fases para sistemas as misturas sintéticas em diferentes temperaturas.	51
Tabela 13: Resultados das medidas de equilíbrio de fases identificadas pelos métodos visual e NIR no sistema CO ₂ + fração HC em diferentes composições e temperaturas.	70

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa, constituída primariamente de hidrocarbonetos, encontrada em rochas sedimentares denominadas reservatórios, formada após sofrer inúmeras modificações composicionais promovidas por agentes microbianos e processos térmicos ao longo de milhares de anos (HORSFIELD e RULLKÖTTER, 1994). O petróleo e seus derivados, incluindo o gás natural, representam uma fonte de energia de grande importância, pois respondem por 48,8% da oferta interna de energia do Brasil (MME, 2012), além de uma grande variedade de produtos petroquímicos. O comportamento destas misturas de hidrocarbonetos, nos reservatórios e na superfície, é determinado por sua composição e pelas condições de temperatura e pressão a que são submetidas. O conhecimento deste comportamento é de fundamental importância no desenvolvimento e gerenciamento das jazidas, afetando em diferentes níveis a indústria de exploração, produção e refino de petróleo (DANESH, 2007).

A falta de mecanismos naturais que deem suporte à manutenção da produção dos campos em níveis econômicos levou a indústria a suplementar a energia dos reservatórios introduzindo algum mecanismo artificial, tal como injeção de água ou gás. Estes métodos, quando atuam na modificação das características do óleo, são conhecidos como projetos de recuperação avançada (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) e podem ser divididos em três grupos: térmicos, químicos e miscíveis (AHMED e MEEHAN, 2012).

Os métodos miscíveis de EOR consistem na injeção de solventes nos reservatórios, visando alterar viscosidade, densidade e tensão interfacial dos fluidos originais. Desde a década de 1970, inúmeros projetos de injeção de CO₂, aplicados em diferentes tipos de óleo (15 a 45 °API) nas mais variadas condições de pressão e temperatura, foram implantados com sucesso nos EUA, resultando na construção de uma extensa malha de transporte de CO₂ entre diferentes estados. Os mecanismos de recuperação envolvidos na injeção de CO₂ incluem a expansão (inchamento), redução da viscosidade e vaporização de componentes intermediários e pesados da fase óleo, além do desenvolvimento de miscibilidade em primeiro ou em múltiplos contatos (WHITSON e BRULÉ, 2000).

Para verificar de que forma as propriedades do petróleo poderão variar, bem como averiguar a possibilidade de formação de múltiplas fases, é importante realizar estudos experimentais e de simulação em relação ao equilíbrio de fases, que servirão para calcular as reservas de óleo e gás, elaborar previsões de produção e estimar a eficiência dos projetos de EOR. Para alcançar estes objetivos, diversas equações, correlações e algoritmos foram desenvolvidos desde o início do século XX, com o intuito de obter uma boa representatividade dos fenômenos que ocorrem nos reservatórios e nas instalações de produção (WHITSON e BRULÉ, 2000). A precisão dos modelos matemáticos sustenta-se em dados experimentais de qualidade, fundamentais para o ajuste dos mesmos ao comportamento observado dos fluidos (WANG e POPE, 2001).

Uma vez que os dados de equilíbrio serão posteriormente utilizados em simuladores composicionais, nos quais a composição do petróleo é simplificada com o agrupamento dos compostos em pseudocomponentes (WANG e POPE, 2001), é extremamente importante ter uma caracterização adequada das frações do petróleo (SHAIKH e SAH, 2011).

Em projetos de injeção de gás são necessários estudos que avaliem a interação do fluido injetado com o fluido nativo do reservatório. Os experimentos mais comuns são o teste de inchamento, pressão mínima de miscibilidade e miscibilidade em múltiplos contatos (SHAIKH e SAH, 2011). Ensaio de inchamento permitem avaliar o comportamento da pressão de saturação de misturas do fluido do reservatório e do gás injetado, em diferentes concentrações (DANESH, 2007). A determinação da pressão mínima de miscibilidade pode ser realizada através do deslocamento dos fluidos em um tubo fino (slim tube) ou pelo método da bolha ascendente (SHAIKH e SAH, 2011). Estes métodos são mais demorados e não fornecem informações a respeito da composição das fases. Experimentos de múltiplos contatos são realizados com a gradativa mistura do gás injetado com o fluido do reservatório e posterior análise de composição, densidade e outras propriedades físicas a cada passo. Estes ensaios são particularmente úteis para o ajuste de modelos termodinâmicos que podem ser usados na simulação de reservatórios (WHITSON e BRULÉ, 2000).

1.1. Objetivo geral

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho é investigar o comportamento de fases de sistemas em altas pressões envolvendo frações de petróleo e CO₂ pelo método visual, bem como desenvolver uma ferramenta com potencial para a determinação de transição de fases em sistemas claros ou escuros empregando espectrofotometria de infravermelho próximo.

1.2. Objetivos específicos

- Obter frações de um petróleo nacional por destilação e realizar a caracterização físico-química das frações obtidas;
- Investigar experimentalmente o comportamento de fases de sistemas binários e multicomponentes envolvendo dióxido de carbono e frações destiladas de petróleo;
- Realizar a modelagem termodinâmica do comportamento de fases de sistemas binários e simular o comportamento de fases para sistemas multicomponentes, empregando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson;
- Montar, testar e validar um aparato e metodologia experimentais para a determinação da transição de fases em sistemas a alta pressão envolvendo petróleo e dióxido de carbono, empregando o método estático sintético e espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR);
- Desenvolvimento de estratégias para identificação dos tipos de transição de fases quando utilizada a ferramenta NIR.

A estrutura deste trabalho está dividida da seguinte forma:

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura acerca das necessidades relativas à produção de petróleo no que diz respeito ao comportamento de fases no reservatório e em etapas de produção. Também são apresentados alguns dos métodos utilizados para a determinação do comportamento de fases em sistemas genéricos e aqueles

contendo petróleo. Por fim, é descrita a abordagem adotada para a realização da modelagem de dados experimentais de equilíbrio de fases que será empregada neste trabalho.

No capítulo 3 é apresentada uma descrição dos materiais e métodos utilizados para a obtenção e caracterização físico-química de frações de petróleo, bem como para as medidas de equilíbrio de fases envolvendo frações de petróleo e CO₂. Também no Capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados referentes às medidas experimentais de equilíbrio de fases e a modelagem termodinâmica envolvendo as frações de petróleo e CO₂. No Capítulo 4 são apresentados os materiais e a metodologia relativos à montagem, testes e validação de uma unidade experimental para determinação da transição de fases em sistemas a alta pressão utilizando espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR). Após a descrição do aparato e procedimento experimentais, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas algumas conclusões bem como sugestões para a continuidade do presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que pode ser encontrada em reservatórios de subsuperfície nos estados líquido e gasoso, tendo sido formado a partir de matéria orgânica. Ao longo de milhões de anos, variações de pressão e temperatura, além de processos de degradação químicos e bioquímicos, atuam no petróleo, alterando suas características (HORSFIELD e RULLKÖTTER, 1994)

Como resultado, a descrição da composição dos fluidos numa acumulação de petróleo é uma tarefa extremamente complexa sem as devidas coletas e análise de amostras. Além disso, devido à grande variação de composição de uma jazida para outra, é preciso estudar o comportamento de cada fluido encontrado quando este for submetido a processos produtivos, tais como depleção, injeção de água ou outros fluidos e estimulações químicas, dentre outros (DANESH, 2007).

A grande variação de composição das jazidas petrolíferas levou o governo dos EUA a incentivar uma série de projetos de pesquisas em conjunto com o *American Petroleum Institute* (API), com o intuito de investigar a constituição do petróleo para aplicação em processos de refino (WHITSON e BRULÉ, 2000). Estes projetos foram conduzidos a partir de 1927, com o projeto API-6 que estudou a composição de uma amostra de óleo durante 40 anos (Poço Nº 6, no estado de Oklahoma). Além deste, outros projetos importantes foram conduzidos até 1975: API-48 (enxofre), API-52 (nitrogênio), API-56 (organometais) e API-60 (frações pesadas). Atualmente, sabe-se que o petróleo é constituído por uma grande quantidade de hidrocarbonetos e alguns não hidrocarbonetos, tais como compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados, ou até traços de metais. Algumas estimativas sugerem que podem existir numa amostra de petróleo até 3.000 componentes orgânicos (WHITSON e BRULÉ, 2000).

Uma série de métodos de caracterização foi desenvolvida por diversas instituições ao longo dos anos, abrangendo diferentes comportamentos físicos das amostras de petróleo. Dentre eles, destacam-se PNA (quantificação de parafinas, naftênicos e aromáticos), SARA

(quantificação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), Strieter (quantificação de asfaltenos, resinas e óleos), densidade em °API, pressão de vapor de Reid, destilação normal (TBP, do inglês *True Boiling Point*), pontos de saturação, coloração e Saybolt e Furol (determinação de viscosidades). Além destes, uma série de técnicas são aplicadas no estudo de petróleo, tais como extração seletiva, destilação simulada, cromatografia líquida (HPLC), cromatografia supercrítica, infravermelho, ressonância magnética e espectroscopia (WHITSON e BRULÉ, 2000).

Verifica-se então que a composição do petróleo é altamente complexa, indo muito além das cadeias saturadas dos alcanos. Por este motivo, nos processos de modelagem e simulação do comportamento de fases do petróleo é preciso realizar alguma forma de agrupamento em pseudocomponentes, ou frações, tornando os cálculos viáveis e, ao mesmo tempo, realistas (AHMED, 2007).

2.1.1. Produção de petróleo

Quando a produção de petróleo de um reservatório é iniciada, a queda de pressão faz com que os fluidos se desloquem no meio poroso, perturbando o equilíbrio e alterando as propriedades dos fluidos de várias formas. Este fluxo no meio poroso é um fenômeno complexo que depende do tipo, quantidade e propriedades dos fluidos, do tipo de rocha e das interações entre a rocha e os fluidos (AHMED e MEEHAN, 2012)

Quando duas fases se locomovem no meio poroso, cada uma segue um caminho distinto, por poros diferentes, e a quantidade relativa de poros nos quais uma fase flui é denominada de saturação. A alteração na saturação significa o aumento ou a redução de poros permitindo a passagem de determinada fase. Quando dois fluidos se deslocam simultaneamente, a interferência fará com que ambos tenham suas permeabilidades reduzidas. A permeabilidade na qual o fluido se desloca é chamada de permeabilidade relativa ao fluido, sendo função da quantidade de poros conectados que possuem este fluido. O mesmo fenômeno ocorrerá se houver três ou mais fases (DONNEZ, 2007).

Considerando o nível macroscópico, o desempenho produtivo de um reservatório natural de petróleo é determinado pelos mecanismos de produção que atuam no mesmo. Estes mecanismos são divididos para fins didáticos, mas atuam de forma coordenada quando os

reservatórios sofrem uma perturbação com a abertura dos poços para produção. Os principais mecanismos naturais são: expansão de rocha e fluidos, gás em solução, capa de gás, influxo de água proveniente de aquífero e deslocamento gravitacional (DONNEZ, 2007).

À medida que o óleo vai sendo produzido, a pressão interna do reservatório é reduzida e ocorre a expansão do óleo e da água e contração da rocha. Assim que a pressão de saturação é atingida, as frações mais leves são vaporizadas, formando uma fase gasosa dentro do reservatório. Esta nova fase, apesar de atenuar a queda de pressão, prejudica o fluxo do óleo no meio poroso e aumenta a produção de gás em detrimento do óleo. Em algumas situações, os reservatórios de petróleo possuem uma capa de gás original. Nesta condição, a expansão do gás funcionará para atenuar significativamente a queda da pressão do reservatório, possibilitando assim uma alta recuperação de óleo. Desde que seja evitada a produção do gás da capa, posicionando os poços longe da mesma, este mecanismo proporciona elevados fatores de recuperação de óleo. Outro mecanismo que proporciona excelente recuperação de óleo é a presença de um aquífero conectado à região de óleo. Entretanto, devido à baixa compressibilidade da água, para que haja uma manutenção significativa da pressão, é preciso que o tamanho do aquífero seja muito superior à região com óleo (ROSA *et al.*, 2006).

Em alguns casos, é possível obter elevadas recuperações finais de óleo somente com poços produtores, especialmente quando ocorre uma combinação de mecanismos eficientes, tais como capa de gás e aquífero de grande porte. Entretanto, a forma mais comum de se obter recuperações elevadas de forma econômica se dá com a utilização de técnicas denominadas de métodos de recuperação secundária ou terciária (ROSA *et al.*, 2006).

Uma forma de classificação de tipos de projetos mundialmente reconhecida se baseia nas terminologias “*Improved Oil Recovery*” e “*Enhanced Oil Recovery*”. A primeira abrange os métodos de recuperação empregados artificialmente de forma geral, enquanto a última refere-se especificamente a métodos que alteram as propriedades dos fluidos ou a interação destes com as rochas, como injeção de polímeros, de gás rico ou de dióxido de carbono, entre outros (ALVARADO e MANRIQUE, 2010). Quando não há previsão de mercado para o gás natural ou quando algum fator técnico ou econômico “dificulta” a implantação de um projeto de injeção de água, o gás natural ou outros tipos de gases, tais como CO₂ e N₂, podem ser utilizados para injeção nos reservatórios (DANESH, 2007).

Em projetos de injeção de gás, altas recuperações finais são obtidas se for alcançada a miscibilidade entre o fluido injetado e o fluido da formação. Neste caso, não haverá tensão

interfacial e os fluidos formarão uma única fase, deslocando-se no meio poroso com mais facilidade. Este tipo de processo é chamado de deslocamento miscível em primeiro contato, quando os fluidos são miscíveis em qualquer proporção, ou deslocamento miscível após múltiplos contatos (miscibilidade dinâmica). Neste último, durante o deslocamento das fases, a transferência de componentes entre as fases (condensação e vaporização) formará duas fases cujas composições permitem a miscibilidade. Segundo DANESH (2007), em nível microscópico, o deslocamento miscível é praticamente 100% eficiente, pois a falta de interfaces elimina a retenção de óleo nos poros da rocha.

Estudos sobre a utilização de CO₂ em processos de injeção em reservatórios de petróleo têm sido realizados nos EUA desde a década de 1950. A maior aplicação deste tipo de projeto aconteceu na região sudoeste (Texas e New Mexico), devido à presença de fontes naturais de dióxido de carbono. Em alguns outros locais, a utilização de projetos de injeção de CO₂ se aproveitou da proximidade de fontes industriais puras deste fluido. Projetos em escala comercial foram implantados na década de 1970, com a construção de uma rede de dutos para transporte do CO₂, expandindo este tipo de projeto para diversas regiões. A injeção de CO₂ foi aplicada com sucesso em reservatórios com pressões entre 70 e 275 bar, temperaturas de 27 a 150 °C e óleos com densidade entre 15 e 45 °API (WHITSON e BRULÉ, 2000).

As fontes antrópicas (fontes artificiais geradas pela ação do homem) têm sido utilizadas nos EUA e em outras partes do mundo para a recuperação de petróleo (MANRIQUE *et al.*, 2010). No Brasil, a Petrobras implantou alguns projetos na Bahia utilizando este tipo de fonte oriunda do Polo Industrial de Camaçari (SCHECAIRA *et al.*, 2002). No Campo de Buracica, a injeção de CO₂ possibilitou um aumento de 5,8% no fator de recuperação de óleo entre 1991 e 2005 (LINO, 2005). Na América do Norte, a injeção de CO₂ é considerada um sucesso com recuperações incrementais de 4 a 12% do volume original de óleo neste tipo de projeto (GOODYEAR *et al.*, 2003).

O sucesso de projetos de injeção de gás depende da forma como as propriedades dos fluidos se modificarão ao entrarem em contato com o gás. Dessa forma, para elaborar um projeto de recuperação terciária com a injeção de gás natural ou CO₂, é preciso estudar o comportamento de fases do petróleo com estes fluidos, identificando as condições em que os fluidos alcançarão a miscibilidade através de experimentos laboratoriais (WHITSON e BRULÉ, 2000; DANESH, 2007).

2.1.2. Modelagem e simulação de reservatórios

A simulação numérica de reservatórios é um dos métodos empregados para estimar as características e prever o comportamento de um reservatório de petróleo, e se tornou uma ferramenta padrão na elaboração de previsões de produção na indústria de petróleo. Através do trabalho coordenado de geofísicos, geólogos e engenheiros de reservatórios, diversos dados são coletados, tratados e convertidos na construção de um modelo numérico de fluxo de reservatórios. Neste modelo, dados da rocha e dos fluidos, são convertidos em um sistema não linear de equações diferenciais parciais (ROSA *et al.*, 2006; CHEN, 2007).

Em reservatórios nos quais o método de recuperação empregado não implica em variações significativas de composição do fluido original do reservatório, são utilizados modelos numéricos conhecidos como “*black-oil*”. Nestes modelos, nenhuma variação composicional é considerada e as propriedades dos fluidos são calculadas em função da pressão, tais como contração do óleo (fator volume formação), quantidade de gás liberado (razão gás-óleo) e viscosidades, entre outras. Este tipo de simulação normalmente requer recursos computacionais simples e consomem um menor tempo de execução (CHEN, 2007).

Entretanto, em vários casos, a composição do óleo ou gás será constantemente modificada pelo contato com outros fluidos. Nestes casos, o uso de modelos composicionais é utilizado para prever a variação das propriedades em função da variação de pressão e composição e, eventualmente, da temperatura (CHEN, 2007). Nos principais simuladores comerciais de reservatórios utilizados na indústria de petróleo é utilizada a formulação composicional por equações de estado cúbicas (EDEs). Para que estas equações descrevam com precisão os comportamentos dos fluidos em toda a cadeia produtiva (do poço aos sistemas de produção), é preciso calibrar estas EDEs para que reproduzam adequadamente os dados experimentais, obtidos nas mesmas condições em que os modelos serão aplicados. A seleção dos dados experimentais necessários e dos parâmetros das EDEs que devem ser ajustados constitui uma das mais importantes tarefas do engenheiro de reservatórios (DANESH, 2007).

De forma geral, nos modelos composicionais, um pequeno número de pseudocomponentes representativos do petróleo é utilizado para que a simulação possa ser executada em menor tempo (AHMED, 2007). Estes pseudocomponentes representam agrupamentos de compostos segundo alguma metodologia que reduzirá a complexa

composição do petróleo a algumas substâncias puras (hidrocarbonetos leves, CO₂, N₂, H₂S, etc.) e alguns grupos de compostos. Uma má definição destes pseudocomponentes, agrupando compostos de comportamento muito distinto nas condições em que serão estudados, e a falta de dados experimentais que forneçam as propriedades destes grupos prejudicam a capacidade preditiva das EDEs (DANESH, 2007).

2.1.3. Equilíbrio de fases a alta pressão

Devido aos diferentes tipos de comportamentos que podem surgir nos reservatórios de petróleo, é de extrema importância obter dados experimentais que permitam a modelagem matemática adequada destes processos, visando à otimização de processos existentes ou até a elaboração de novos processos (DANESH, 2007).

Na indústria de petróleo, o estudo do comportamento de fases está presente desde a investigação exploratória, passando pelos processos de produção, separação e injeção, até as refinarias. Em todas estas áreas, as condições de pressão, temperatura e composição variam de forma significativa e o comportamento dos fluidos nestas condições deve ser conhecido de antemão para que os processos sejam dimensionados adequadamente e sejam obtidos altos rendimentos de forma econômica (HORSFIELD e RULLKÖTTER, 1994; DONNEZ, 2007; AHMED e MEEHAN, 2012).

Comportamento de misturas

Devido às distintas propriedades dos componentes presentes no petróleo, este pode ser encontrado como uma combinação entre diversos estados físicos: sólido (S), líquido (L) ou vapor (V) (DANESH, 2007). Misturas envolvendo petróleo e CO₂ apresentam comportamento qualitativamente similar a sistemas binários e ternários, especialmente sistemas do tipo CO₂ + alcanos (ORR JR. e JENSEN, 1984). Dessa forma, o estudo do comportamento de misturas binárias pode ser utilizado para compreender qualitativamente o equilíbrio de misturas multicomponentes. As misturas binárias podem ser classificadas em seis tipos: os tipos I a V podem ser reproduzidos com a equação de estado de van der Waals,

enquanto o tipo VI, encontrado em sistemas com algumas interações específicas, deve ser calculado por equações mais complexas (YOUNG, 1986).

A Figura 1 apresenta projeções ilustrativas no plano pressão-temperatura (PT) para sistemas binários. As linhas denotadas por 1 e 2 e os pontos por C representam as pressões de vapor dos componentes puros 1 e 2 e os pontos críticos destes, respectivamente. As linhas rotuladas por LV, LLV e LL representam a região dos pontos críticos líquido-vapor, trifásico e líquido-líquido, respectivamente (YOUNG, 1986). Diagramas do tipo I são os mais simples e são encontrados em misturas com componentes similares, em relação à estrutura das moléculas, às forças de interação ou ainda à magnitude das propriedades críticas (MCHUGH e KRUKONIS, 1994). Estes diagramas exibem um envelope simples, distinguindo a região monofásica externa (líquido ou vapor) da bifásica interna (líquido + vapor). Os demais tipos (II a VI) descrevem sistemas em que ocorre equilíbrio do tipo líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV) além do equilíbrio líquido-vapor (LV).

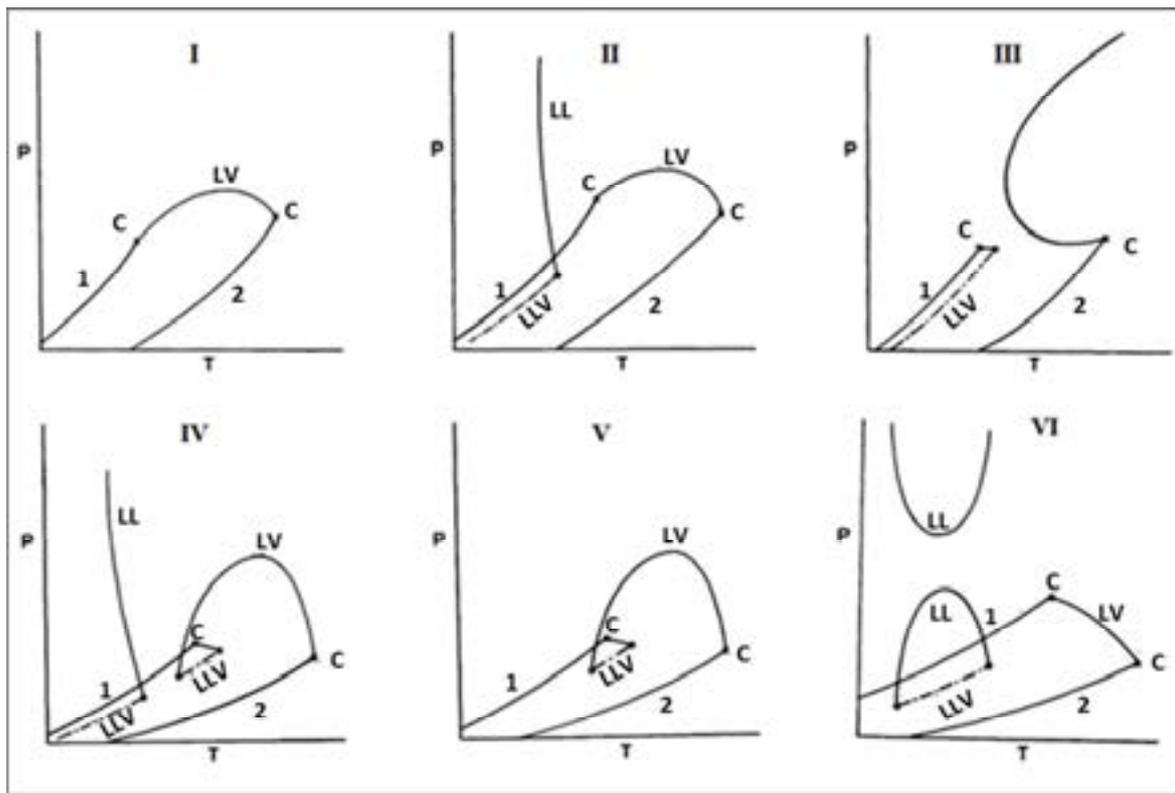


Figura 1: Projeções PT para seis tipos de equilíbrio de fases em misturas binárias: adaptado de YOUNG (1986).

Em misturas do tipo CO₂-petróleo ocorrem equilíbrios do tipo LL e LLV (BAKER *et al.*, 1982; ORR JR. e JENSEN, 1984), e em alguns casos, a miscibilidade não é obtida mesmo em elevadas pressões (POLISHUK *et al.*, 2003). A existência de duas fases líquidas depende da temperatura e, principalmente, da composição da mistura CO₂-petróleo. A quantidade de componentes pesados (acima de C₁₃H₂₈) determina se ocorrerá ou não equilíbrios LL e LLV, enquanto a quantidade de componentes intermediários influencia na região em que ocorrerão estes tipos de equilíbrio (NOVOSAD, 1989). NIEUWOULDT e DU RAND (2002) identificaram experimentalmente a inversão de densidade das duas fases líquidas formadas em misturas de CO₂ com frações pesadas de hidrocarbonetos (>C₂₀H₄₂). A fase rica em CO₂, inicialmente mais leve que a fase rica em hidrocarboneto, aumenta sua densidade com a progressiva difusão do componente mais pesado.

Utilizando micromodelos de vidros para simular o meio poroso representando a injeção de CO₂ a alta pressão em aquíferos salinos e reservatórios de óleo, RIAZI *et al.* (2011) observaram visualmente os fenômenos de difusão do CO₂ no petróleo e o fluxo de duas fases (uma rica em CO₂ e outra rica em petróleo) no meio poroso sintético.

Além disso, outros fenômenos igualmente complexos podem ser observados com a injeção de CO₂ nos reservatórios de petróleo: mais de quatro fases podem estar presentes no reservatório; o pH da água do reservatório pode ser alterado, favorecendo a precipitação de calcita; os minerais presentes na rocha podem ser dissolvidos, gerando partículas sólidas que obstruem o meio poroso; e a eficiência de produtos químicos utilizados nos poços para evitar incrustação pode ser prejudicada (GOODYEAR *et al.*, 2003). Também empregando micromodelos de vidro, ROBIN *et al.* (2012) visualizaram a deposição de asfaltenos durante a injeção de CO₂.

Métodos experimentais

O deslocamento de óleo por um gás através do meio poroso é representado mais adequadamente quando os experimentos são realizados em amostras de rocha extraídas do reservatório. Entretanto, experimentos empregando métodos estáticos realizados em células de equilíbrio provêm dados de equilíbrio de fases bem controlados e precisos. Estes dados são de grande importância para o ajuste de equações de estado (DANESH, 2007).

A aquisição de dados experimentais de equilíbrio de fases normalmente não é simples e a diversidade de misturas não permite o estabelecimento de uma técnica universal para obtenção de todos os dados necessários (FONSECA *et al.*, 2011). AHMED (2007) destaca a importância de conhecer a composição do fluido do reservatório, especialmente no início de produção do mesmo, de modo a manter uma descrição muito próxima do fluido original. Com a capacidade tecnológica atual, é possível obter a composição com elevado nível de detalhes. Contudo, as análises de rotina dos laboratórios voltados para a indústria de petróleo têm caracterizado a composição dos fluidos de reservatório até a pseudofração C₁₉, destacando alguns componentes relevantes como CO₂, N₂ e H₂S, e agrupando o restante da amostra numa fração C₂₀₊.

Os ensaios laboratoriais bastante utilizados na indústria de exploração e produção são chamados experimentos PVT, voltados basicamente para a obtenção de dados volumétricos sobre as frações líquidas e vapor de uma amostra de petróleo. Os experimentos mais comuns não investigam variações composicionais e determinam apenas as propriedades das fases (WHITSON e BRULÉ, 2000). Faz-se necessário então a utilização de métodos experimentais que permitam determinar condições de miscibilidade em diferentes condições de temperatura, pressão e composição da mistura.

Diferentes métodos são utilizados para a determinação do comportamento de fases em diferentes misturas a alta pressão. Uma das formas de classificação destes métodos divide-os em dinâmicos e estáticos. Nos métodos dinâmicos, um ou mais fluidos são bombeados continuamente para uma célula em equilíbrio termostático. A bomba que desloca os fluidos é regulada para manter a pressão constante na célula. Nos métodos estáticos, a mistura de interesse é inserida em uma célula de equilíbrio com temperatura constante e submetida a uma variação de pressão, sem que haja alteração na composição da mistura no interior da mesma (DOHRN *et al.*, 2010).

Outra classificação, usada amplamente, diferencia os métodos experimentais em analíticos e sintéticos. Esta divisão distingue a forma como a composição dos fluidos é tratada. Nos métodos analíticos, a composição global da mistura pode ser conhecida ou não. Uma vez determinada a condição de pressão e temperatura desejadas, as fases podem ser amostradas e sua composição determinada analiticamente ou alguma técnica intrusiva pode ser empregada para analisar a composição das fases dentro da célula de equilíbrio (DOHRN *et al.*, 2010).

Nos métodos analíticos, não é necessário rigor na preparação das amostras. Após a mistura atingir o equilíbrio, a composição das fases é obtida por métodos diretos ou indiretos, com ou sem amostragem. A amostra inicial pode estar em uma ou mais fases, pois na condição de pressão e temperatura a ser analisada, somente a composição final das fases será analisada. Nos processos em que a análise é feita por amostragem, alguns cuidados devem ser observados para que as alterações nas condições de equilíbrio sejam as menores possíveis; retirar pequenos volumes de amostras em relação ao volume da célula, assim como utilizar células de grande volume, são exemplos de precauções tomadas nestas condições. A principal vantagem destes métodos está no conhecimento da composição das fases em uma condição específica de pressão e temperatura (DOHRN *et al.*, 2010).

Nos métodos sintéticos, a mistura é preparada com uma composição precisamente conhecida e as condições de equilíbrio são determinadas com a variação de temperatura ou pressão, verificando-se a transição de fases de forma visual ou através da mensuração de alguma propriedade da mistura. Nestes métodos, é preciso preparar cuidadosamente a mistura a ser investigada. É possível investigar o efeito de pressão, temperatura e composição no equilíbrio da mistura. Caso se deseje obter transições de fases, a mistura é fixada numa condição em que o número de fases seja conhecido e com a variação de pressão ou temperatura verifica-se quando surge uma nova fase a partir de uma mistura homogênea ou, através da formação de uma fase homogênea a partir de duas ou mais fases. Esta verificação pode ser visual, quando a célula dispõe de sistema de visualização, ou não visual, quando um método indireto é utilizado, através da variação de alguma propriedade medida. Métodos sintéticos apresentam a vantagem de serem mais simples e mais baratos em comparação com os analíticos. No período de 2005 a 2008, 62,4% dos sistemas cujos resultados foram publicados nas principais publicações de equilíbrio de fases a altas pressões empregaram o método sintético (FONSECA *et al.*, 2011). Numa revisão anterior (DOHRN *et al.*, 2010), referente ao período 2000-2004, este método foi empregado em 53,3% dos sistemas reportados nas mesmas publicações.

O procedimento experimental dos métodos sintéticos consiste na preparação de uma mistura com quantidades conhecidas dos componentes. Pressão e temperatura são ajustadas de forma que a mistura permaneça monofásica numa célula que normalmente possui duas janelas de safira, que permitem a entrada de luz e a visualização do interior. Com a variação de pressão ou temperatura, registra-se a condição em que surge uma nova fase. O resultado de ensaios deste tipo são linhas de contorno em diagramas P - x - y ou T - x - y formando uma

envoltória, que marca a transição para o surgimento de uma nova fase da mistura. Se o aparato for construído de modo que os deslocamentos dos elementos de transmissão de pressão sejam medidos com precisão, a célula pode ser utilizada para obtenção de dados PVT (DEITERS e SCHNEIDER, 1986; FONSECA *et al.*, 2011).

É importante ter em mente que o método sintético não observa o limite da transição, e sim a visualização da formação de uma nova fase. Como certa quantidade desta nova fase precisa ser formada até se tornar visível, a pressão registrada estará sempre dentro do envelope de fases real. Isto se tornará relevante nos casos em que a inclinação do envelope seja elevada (DEITERS e SCHNEIDER, 1986). Outros pontos desfavoráveis destes métodos são destacados quando a formação da nova fase se dá na superfície interna da célula dificultando a visualização, ou quando o índice de refração das fases não permite a distinção das mesmas. Como vantagem, destacam-se a não amostragem das fases, evitando o distúrbio do equilíbrio, possibilitando estender o envelope de fases até às proximidades do ponto crítico. A amostragem também pode ser um problema quando as densidades das fases são muito próximas, ou quando há inversão das densidades das fases (FONSECA *et al.*, 2011).

Em alguns casos, a detecção da transição não visual é o único recurso, principalmente quando a mistura de interesse é petróleo. Nestes casos, pode ser utilizado algum método indireto. O princípio destes métodos indiretos é verificar a transição de fases através de mudanças em alguma propriedade a ser medida.

KANDIL *et al.* (2005) utilizaram frequência de ressonância magnética para identificar a transição de fases (temperatura de orvalho) de uma mistura de metano e butano, através da variação da frequência.

COLGATE *et al.* (1991; 1992) utilizaram registros de ressonância acústica para identificar a temperatura de orvalho de uma mistura sintética de gás natural (1991) e precipitação de sólidos em amostras de óleo morto (1992). MEHL *et al.* (2011) combinaram o método visual com o método acústico para estudar o sistema binário CO₂-etanol; o sistema claro permitiu verificar a eficácia do método acústico na identificação da transição de fases.

LEE *et al.* (2005) utilizaram um transdutor ultrassônico para identificar o volume de cada fase em equilíbrio numa célula de alta pressão através do nível da interface entre as fases líquidas e vapor. AYIRALA e RAO (2007) utilizaram resultados de tensão interfacial para identificar a miscibilidade entre CO₂ e n-decano a altas pressões.

MARTEAU *et al.* (1996) empregaram a espectroscopia por infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) para analisar a composição das fases em equilíbrio, adaptada externamente à célula de equilíbrio. Também empregando espectroscopia por NIR, ASKE *et al.* (2002) verificaram modificações no espectro da amostra de petróleo ao atingir a pressão de saturação.

O presente trabalho pretende explorar a utilização da espectroscopia NIR para identificar transições de fases em sistemas envolvendo petróleo e CO₂.

Modelagem termodinâmica

O comportamento de fases de misturas observado experimentalmente pode ser previsto ou validado por modelos termodinâmicos. A partir dos dados experimentais, os modelos podem ser ajustados através da modificação de alguns parâmetros, de modo que os cálculos reproduzam o que foi observado experimentalmente (WANG e POPE, 2001).

Dentre os diversos modelos termodinâmicos que são empregados para descrever o comportamento de fases a altas pressões, as equações de estado são as mais utilizadas. Uma série de equações cúbicas, desenvolvidas em meados do século XX a partir da equação de van der Waals, são utilizadas até hoje devido à facilidade da formulação matemática e de aplicação aos dados experimentais de componentes puros e misturas. Uma das mais populares é a formulação de PENG e ROBINSON (1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (1)$$

Onde P, T, v e R, representam pressão, temperatura, volume molar e a constante universal dos gases, respectivamente. Os parâmetros *a* e *b* são calculados a partir das propriedades críticas dos componentes, conforme equações (2) e (3), enquanto a função $\alpha(T)$ é calculada em função do fator acêntrico do componente (ω), conforme equações (4) e (5).

$$a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha = \alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (5)$$

Onde P_c e T_c representam pressão e temperatura críticas.

Posteriormente, Peng e Robinson acrescentaram posteriormente uma nova relação para o cálculo de m para compostos com fator acêntrico (ω) acima de 0,49 (AHMED, 2007):

$$m = 0,379642 + 1,48503\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 \quad (6)$$

A equação de estado de Peng-Robinson (EDE-PR) pode ser aplicada a misturas multicomponentes com a introdução dos conceitos de regras de mistura e coeficientes de interação binários. Para os cálculos de misturas, os componentes são substituídos pelas fases e os parâmetros a , α e b das fases são calculados a partir dos parâmetros dos componentes puros através de regras de mistura. As regras de mistura clássicas para os parâmetros da EDE-PR são apresentadas nas equações (7) e (8).

$$(a\alpha)_m = \sum_i \sum_j [x_i x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (7)$$

$$b_m = \sum_i [x_i b_i] \quad (8)$$

Os coeficientes de interação binários (k_{ij}) são fatores de correlação empíricos que devem ser determinados a partir dos dados experimentais de misturas binárias e representam a interação entre os pares de componentes combinados entre si (SOAVE, 1972). Por isso, o coeficiente de interação binária (CIB) deve ser considerado como um parâmetro de ajuste do

modelo aos dados experimentais, e não como um termo físico rigoroso (DANESH, 2007). Quanto maior a diferença entre as espécies químicas (componentes), maior será o valor do coeficiente de interação binário (CIB). É possível tornar os modelos mais flexíveis correlacionando os CIB com temperatura, pressão ou composição. Entretanto, utilizar CIB em função de pressão ou composição resulta em expressões mais complexas para o cálculo das fugacidades (DANESH, 2007).

É possível encontrar correlações disponíveis para estimar estes coeficientes para pares de hidrocarbonetos e outros tipos de moléculas (AHMED, 2007; DANESH, 2007), ou ainda valores tabelados (WHITSON e BRULÉ, 2000). Tanto as correlações quanto os valores tabelados são obtidos a partir de experimentos com misturas binárias.

Usualmente, os CIB entre pares de hidrocarbonetos não são utilizados, sem prejuízo da qualidade dos resultados (SOAVE, 1972; WHITSON e BRULÉ, 2000).

A fugacidade dos componentes numa mistura ou fase, com a EDE-PR, pode ser calculada pela equação (9) e pelo parâmetro auxiliar Ψ_i , calculado pela equação (10).

$$\ln(\Phi_i^F) = \frac{b_i(Z^F - 1)}{b_m} - \ln(Z^F - B) - \left(\frac{A}{2\sqrt{2}B}\right) \left[\frac{2\Psi_i}{(a\alpha)_m} - \frac{b_i}{b_m}\right] \ln \left[\frac{Z^F + (1 + \sqrt{2})B}{Z^F - (1 - \sqrt{2})B}\right] \quad (9)$$

$$\Psi_i = \sum_j [x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})] \quad (10)$$

Onde Φ_i^F e Z^F são o coeficiente de fugacidade e o fator de compressibilidade do componente na fase ou na mistura, calculados pelas equações (11) e (12), b_i e b_m são os parâmetros da equação de estado calculados para o componente i e para a mistura e os parâmetros adimensionais A e B são calculados pelas equações (13) e (14).

$$\Phi_i^F = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (11)$$

$$Z^F = \frac{Pv}{RT} \quad (12)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{(RT)^2} \quad (13)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (14)$$

A termodinâmica, no estudo das condições de equilíbrio de um sistema baseia-se no princípio da máxima entropia, ou, mais convenientemente, no princípio equivalente da menor energia. O equilíbrio é então definido pela igualdade das variáveis intensivas temperatura, pressão e potencial químico em todo o sistema, que equivalem aos equilíbrios térmico, mecânico e químico, respectivamente (FIROOZABADI, 1999). A introdução do conceito de fugacidade por LEWIS (1901), que pode ser calculado a partir de dados volumétricos, em detrimento do potencial químico tornou as equações de estado cúbicas muito mais atrativas para cálculos de equilíbrio de fases (POLING *et al.*, 2001).

Dessa forma, o equilíbrio de fases envolve basicamente o cálculo de um sistema de equações que engloba a igualdade de fugacidades dos componentes nas fases e o balanço do número de moles de cada componente no sistema. Entretanto, os principais problemas desta abordagem residem no conhecimento prévio da quantidade de fases e na dependência de boas estimativas iniciais para as razões de equilíbrio dos componentes. Para garantir rigorosamente que a solução encontrada equivale ao estado de equilíbrio é preciso verificar, para uma determinada condição de pressão e temperatura, que a solução resulta na menor energia para todas as combinações possíveis de composições (DANESH, 2007).

MICHELSEN (1982a; 1982b) introduziu um método eficiente para a verificação da estabilidade de uma fase, com base no critério do plano tangente apresentado por BAKER *et al.* (1982), e para o cálculo das composições das novas fases. O método resulta num sistema de equações não lineares, que pode ser resolvido iterativamente pela substituição sucessiva ou por métodos do tipo Newton-Raphson (FIROOZABADI, 1999). Contudo, este procedimento, que apresenta boa velocidade de convergência, se torna mais complexo à medida em que mais de duas fases são consideradas no mesmo sistema (PEDERSEN e CHRISTENSEN, 2007).

2.1.4. Escopo do trabalho

Existem diversos métodos experimentais para medir o comportamento de fases em sistemas a alta pressão envolvendo petróleo. Entretanto, nenhum deles, isoladamente, é adequado para descrever todos os fenômenos que podem ocorrer nessas misturas (FONSECA

et al., 2011). Nos processos de recuperação de petróleo por injeção de gás, devido à complexidade dos fenômenos envolvidos, faz-se necessário um conjunto de dados experimentais que os representem adequadamente. Nesse contexto, os métodos estáticos podem fornecer informações valiosas a respeito do comportamento das fases (DANESH, 2007).

Como a formação de múltiplas fases em misturas multicomponentes pode ser compreendida de forma análoga a sistemas binários e ternários (NOVOSAD, 1989), é extremamente importante realizar estudos com CO₂ e hidrocarbonetos puros, principalmente os alcanos. Para este fim, apesar de existir uma vasta quantidade de dados de equilíbrio entre CO₂ e alcanos leves disponíveis na literatura, estudos com frações mais pesadas são mais escassos, além de exibirem maiores discrepâncias entre resultados de diferentes trabalhos (CISMONDI *et al.*, 2012). Esta escassez é decorrente de vários motivos, dentre eles a dificuldade dos métodos disponíveis em realizar medidas de equilíbrio em misturas com hidrocarbonetos mais pesados numa ampla faixa de composição.

Neste contexto, o presente trabalho pretende contribuir com a proposição de uma metodologia de fracionamento que represente os pseudocomponentes utilizados nas simulações de reservatórios, caracterizando-os adequadamente quanto às suas propriedades físico-químicas importantes para o estudo de equilíbrio de fases. Misturas de CO₂ com as frações servirão para entender o comportamento de fases entre CO₂ e petróleo, fornecendo ainda parâmetros para sua representação por equação de estado cúbica. Visando aplicar a mesma metodologia para frações mais pesadas, o trabalho propõe ainda um novo aparato, que buscará a realização de medidas de equilíbrio em sistemas escuros através da espectroscopia por infravermelho próximo.

Capítulo 3

3. EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMAS CONTENDO CO₂ E FRAÇÕES DE PETRÓLEO

3.1. Materiais

Para os estudos experimentais de equilíbrio de fases, uma amostra de óleo morto (coletada num vaso separador nas instalações de produção superfície), fornecida pela Petrobras, foi fracionada por destilação em uma série de três bateladas. Estas destilações foram realizadas em uma coluna modular, gentilmente cedida pela empresa QuimiGlass Artefatos de Vidro LTDA, com controle de temperatura, pressão de vácuo e refluxo, conforme apresentado na Figura 2. Em um primeiro teste de destilação, observaram-se as principais temperaturas de estabilização do sistema e ao final do processo três pontos de corte foram definidos. O primeiro ponto de corte foi estabelecido na temperatura de 266 °C na pressão atmosférica, condição na qual a coluna permaneceu em equilíbrio, com refluxo total durante 20 minutos, antes de iniciar a coleta. Após o fim da condensação no ponto de coleta, a coluna retornou ao refluxo total e a pressão do sistema foi reduzida gradualmente com auxílio de uma bomba de vácuo.

O fracionamento prosseguiu com redução da pressão até 0,140 bar (105 mmHg), quando o sistema estabilizou na temperatura de 270 °C. Novamente o sistema foi deixado em refluxo total durante 20 minutos, antes de iniciar a coleta. O terceiro ponto de corte foi estabelecido na temperatura de 270 °C e pressão de 0,008 bar (6 mmHg, menor pressão alcançada com estabilidade pela bomba de vácuo) adotando o mesmo procedimento das coletas anteriores. Os dois experimentos de fracionamento seguintes (réplicas deste primeiro procedimento) foram controlados para manter os mesmos parâmetros de cada corte do primeiro experimento de fracionamento. O objetivo de realizar mais de um experimento de fracionamento era a obtenção de massa suficiente de cada fração para posteriores caracterizações, bem como o estudo do comportamento de fases com CO₂. A Tabela 1 apresenta as condições de pressão e temperatura destes cortes, além dos rendimentos mássicos das quatro frações resultantes, com os respectivos desvios padrões calculados após os três fracionamentos.



Figura 2: Imagem da coluna de destilação utilizada para obter as frações de petróleo.

Tabela 1: Pontos de corte e rendimentos mássicos dos fracionamentos do petróleo por destilação.

Frações	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Rendimento Mássico (%)	σ (%)
F1	1,013	266	14,5	0,5
F2	1,013 – 0,140	270	16,2	3,8
F3	0,140 – 0,008	270	27,3	3,7
F4	0,008	-	42,0	0,7

Os produtos de cada fracionamento foram misturados, compondo quatro frações denominadas de F1, F2, F3 e F4, da mais leve à mais pesada, respectivamente. A Figura 3 apresenta uma imagem das quatro frações, na qual é possível observar que as duas frações mais leves são incolores, a fração F3 apresenta uma coloração amarelo escura, enquanto o resíduo, ou F4, constitui uma amostra totalmente escura.

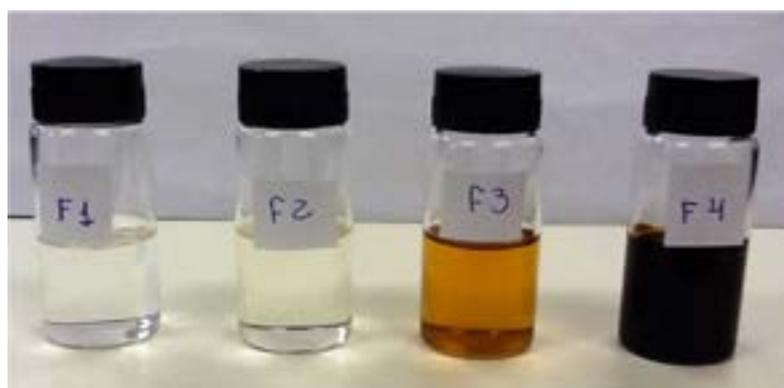


Figura 3: Imagem das quatro frações obtidas por destilação da amostra de petróleo.

Um processo de caracterização foi realizado com a amostra de óleo original e as frações destiladas, abrangendo análises de teor de água, densidade, pressão de vapor (realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC/ITP) e cromatografia gasosa (realizada no Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia – LSIMCROM/ITP).

O teor de água das amostras foi determinado por titulação empregando reagente de Karl Fischer, seguindo procedimento padronizado pela norma ASTM D 1744-92, em um titulador Metrohm (modelo 836 Titrand), utilizando uma mistura de metanol e clorofórmio (20% v/v). A Tabela 2 apresenta os resultados médios de três titulações para cada amostra e respectivos desvios-padrão, na qual podem ser observados teores de água das frações abaixo de 0,1%.

Tabela 2: Teor de água do óleo e das frações medidos por titulação de Karl Fischer.

Fração	Teor de água (%)	σ (%)
F1	0,073	0,012
F2	0,053	0,015
F3	0,040	0,010
F4	0,087	0,025
ÓLEO	0,140	0,010

Medidas de massa específica e densidade foram realizadas em um densímetro digital (Anton Paar, modelo DMA 4500M), que fornece resultados com desvio-padrão de 0,000001 g.cm⁻³. A Tabela 3 apresenta os resultados das medidas de densidade e massa específica do óleo e das frações. Os dados da fração F4 foram medidos apenas a partir de 50 °C, temperatura a partir da qual a amostra apresentou viscosidade compatível com a utilização do densímetro. Os resultados de densidade apresentados na Tabela 3 correspondem à média dos valores extrapolados pelo densímetro em cada temperatura.

Tabela 3: Dados de densidade e massa específica do óleo e das frações.

Temperatura (°C)	Massa específica (g.cm ⁻³)				
	F1	F2	F3	F4	Óleo
15,5	0,7329	0,7874	0,8261	-	0,8383
20,0	0,7291	0,7840	0,8230	-	0,8352
30,0	0,7207	0,7767	0,8162	-	0,8278
40,0	0,7122	0,7693	0,8094	-	0,8206
50,0	0,7035	0,7618	0,8025	0,8970	0,8134
60,0	0,6947	0,7543	0,7957	0,8904	0,8063
70,0	0,6858	0,7467	0,7888	0,8840	0,7992
80,0	0,6768	0,7391	0,7819	0,8777	0,7921
Densidade (°API)	61,3 ± 0,1	47,7 ± 0,2	39,1 ± 0,3	22,0 ± 0,1	36,9 ± 0,1

Análises cromatográficas para a caracterização das frações de petróleo foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS, modelo Shimadzu QP-2010 Plus), disponível no LSIMCROM/ITP. A coluna capilar utilizada foi RTX-5MS (95% metil-silicone e 5% grupo fenil) com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária e 30 m de comprimento. As condições cromatográficas foram: modo de injeção *split* (1:50), temperatura do injetor de 280 °C, volume injetado de 1,0 µL, fase móvel gás hélio com taxa de fluxo de 1 mL.min⁻¹, temperatura da interface de 300 °C e rampa de temperatura de 40 °C por 30 min, aquecimento a 1 °C.min⁻¹ até 60°C, estabilização por 5 min, seguido de aquecimento a 2 °C.min⁻¹ até 280 °C e estabilização final por 10 min. Estas condições foram suficientemente adequadas para

uma completa análise das frações F1 a F3, cujos resultados são apresentados na Figura 4. Entretanto, não foi possível realizar uma análise, ainda que qualitativa, a partir dos resultados da fração F4, devido aos compostos presentes nesta fração serem de difícil detecção por cromatografia gasosa. Ressalta-se que o objetivo central deste trabalho não é a caracterização aprofundada das frações e sim a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases.

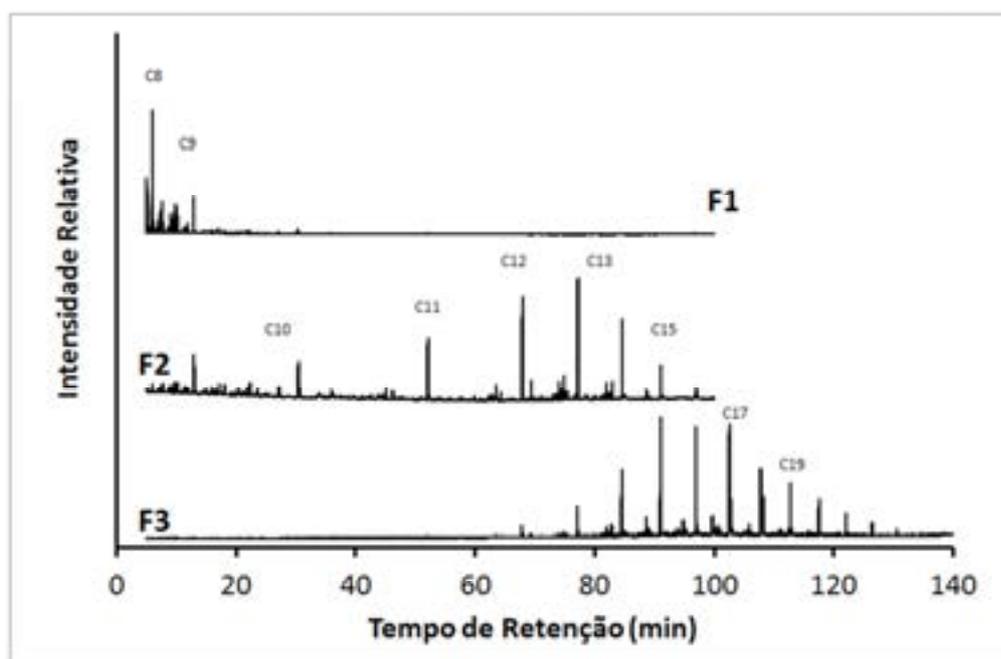


Figura 4: Cromatogramas das frações F1, F2 e F3, com indicação dos picos referentes aos n-alcanos.

Os espectros foram processados e analisados no software *GCMS Postrun Analysis* da suíte *GCMSsolution* (*Shimadzu Scientific Instruments Inc.*), no qual foram identificados os compostos com índice de similaridade com a biblioteca superior a 98%. Ao final das análises, os componentes foram agrupados de acordo com o número de carbonos e representados pelo n-alcano correspondente. A Figura 4 mostra ainda a representação dos picos correspondentes a estes n-alcanos representativos, permitindo perceber a presença de alguns compostos em mais de uma fração. A partir deste agrupamento, foi possível calcular a fração mássica dos componentes em cada fração. Na Tabela 4 é apresentada a composição em massa de cada fração, na qual é possível verificar que a fração F1 é composta de octanos e nonanos; F2 composta de octanos a hexadecanos e F3 de dodecanos ($C_{12}H_{26}$) a tricomasos ($C_{23}H_{48}$). A Tabela 4 apresenta ainda a massa molar calculada para cada fração a partir das médias das

massas molares dos compostos e sua composição em cada fração (considerados como n-alcenos para este fim).

Tabela 4: Frações mássicas dos compostos nas frações F1, F2 e F3 e massas molares ponderadas para cada fração.

Composto	Frações mássicas (%)		
	F1	F2	F3
C ₈ H ₁₈	73,60	5,32	
C ₉ H ₂₀	26,40	17,53	
C ₁₀ H ₂₂		12,15	
C ₁₁ H ₂₄		15,93	
C ₁₂ H ₂₆		18,28	1,73
C ₁₃ H ₂₈		17,20	5,13
C ₁₄ H ₃₀		9,42	10,93
C ₁₅ H ₃₂		3,61	18,50
C ₁₆ H ₃₄		0,56	14,74
C ₁₇ H ₃₆			22,59
C ₁₈ H ₃₈			13,80
C ₁₉ H ₄₀			6,03
C ₂₀ H ₄₂			3,35
C ₂₁ H ₄₄			1,82
C ₂₂ H ₄₆			0,93
C ₂₃ H ₄₈			0,43
MM (g.mol ⁻¹)	117,70	160,90	231,14

Para realizar medidas de pressão de vapor das frações, a coluna de destilação foi utilizada com refluxo total. As medidas foram iniciadas a pressão atmosférica verificando a temperatura de estabilização do sistema na coluna. Em seguida, a pressão foi gradativamente reduzida com auxílio da bomba de vácuo e, para cada valor de pressão, verificou-se a temperatura de estabilização do sistema. Para a fração F1, a menor pressão utilizada foi de 0,613 bar (460 mmHg), quando foi percebida uma tendência de escape do vapor em direção à bomba de vácuo. A partir deste ensaio, também foram determinadas as temperaturas normais de ebulição das frações F2 e F3. Esta propriedade não foi medida para a fração F4, devido à

limitação da temperatura de aquecimento do sistema. Dessa forma, para a fração F4 somente foram medidas pressões de vapor abaixo de 0,250 bar (188 mmHg). A Figura 5 apresenta os resultados experimentais de pressão de vapor das frações F1 a F4, comparadas com as pressões de vapor de alguns n-alcenos calculadas com a Equação de Antoine (BROWN e STEIN, 2012).

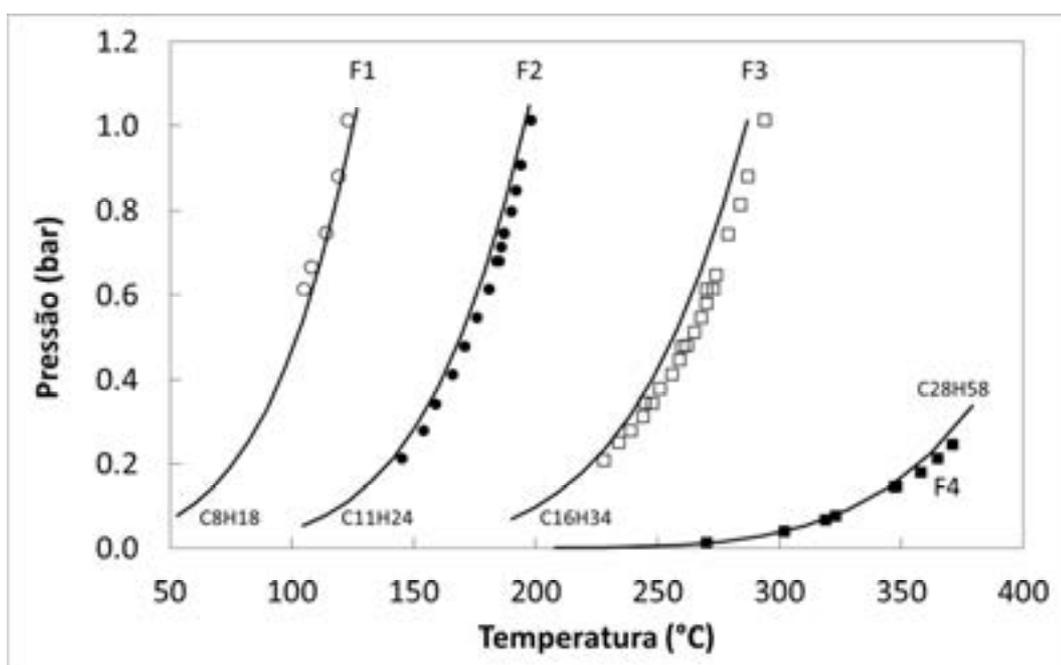


Figura 5: Pressões de vapor medidas das frações F1 a F4 (símbolos) e calculadas com a Equação de Antoine para alguns n-alcenos (linhas) (F1 = C₈H₁₈; F2 = C₁₁H₂₄; F3 = C₁₆H₃₂; F4 = C₂₈H₅₈).

Estes n-alcenos foram selecionados a partir das temperaturas normais de ebulição, para as frações F1 a F3 (REID *et al.*, 1977) e dados experimentais para a fração F4 (CHIRICO *et al.*, 1989; MORGAN e KOBAYASHI, 1994). Os compostos selecionados, equivalentes às frações F1 a F4, são: n-octano (C₈H₁₈), n-undecano (C₁₁H₂₄), n-hexadecano (C₁₆H₃₄), e n-octacosano (C₂₈H₅₈), respectivamente. As massas molares dos n-alcenos selecionados são menores que os valores calculados para as frações a partir dos dados cromatográficos, com desvios de até 2,9%.

Esta seleção foi importante para a definição de valores de referência para a estimação das propriedades críticas das frações. Usando as propriedades dos n-alcenos de referência como valores iniciais, as propriedades críticas das frações foram estimadas por regressão,

tendo como função objetivo os dados de pressão de vapor e densidade, conforme equação (15).

$$FO = \sum_{i=1}^{NPV} \left(\frac{P^{exp} - P^{calc}}{P^{exp}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NME} \left(\frac{\rho^{exp} - \rho^{calc}}{\rho^{exp}} \right)^2 \quad (15)$$

Onde FO é a função objetivo a ser minimizada, NPV é o número de dados experimentais de pressão de vapor, P^{exp} é a pressão de vapor experimental, P^{calc} a pressão de vapor calculada, NME é o número de dados experimentais de massa específica, ρ^{exp} é a massa específica experimental, ρ^{calc} é a massa específica calculada.

Para calcular os valores de pressão de vapor e massa específica foi utilizada a EDE-PR e o processo de minimização da função objetivo utilizou um algoritmo do tipo Enxame de Partículas (ROSSANT *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011), descrito no Anexo 6.1. A Tabela 5 apresenta as propriedades físicas das frações: massas molares (MM), pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), fator acêntrico (ω) e temperatura normal de ebulição (T_b). A massa molar da fração F4 foi calculada no processo de estimação, tendo como valor inicial o valor do n-octacosano. Para as demais frações, foram mantidos os valores calculados a partir da cromatografia. As temperaturas de ebulição correspondem a valores calculados após a regressão.

Tabela 5: Propriedades físicas estimadas para as frações F1 a F4.

Fração	MM (g.mol⁻¹)	T_c (°C)	P_c (bar)	ω	T_b (°C)
F1	117,7	335,2	27,87	0,161	125,3
F2	160,9	386,7	22,67	0,478	201,2
F3	231,1	495,6	18,76	0,551	295,9
F4	447,6	622,5	12,12	0,865	441,3

As Figura 6 e 7 apresentam os dados experimentais e calculados após a regressão para pressão de vapor e massa específica, respectivamente.

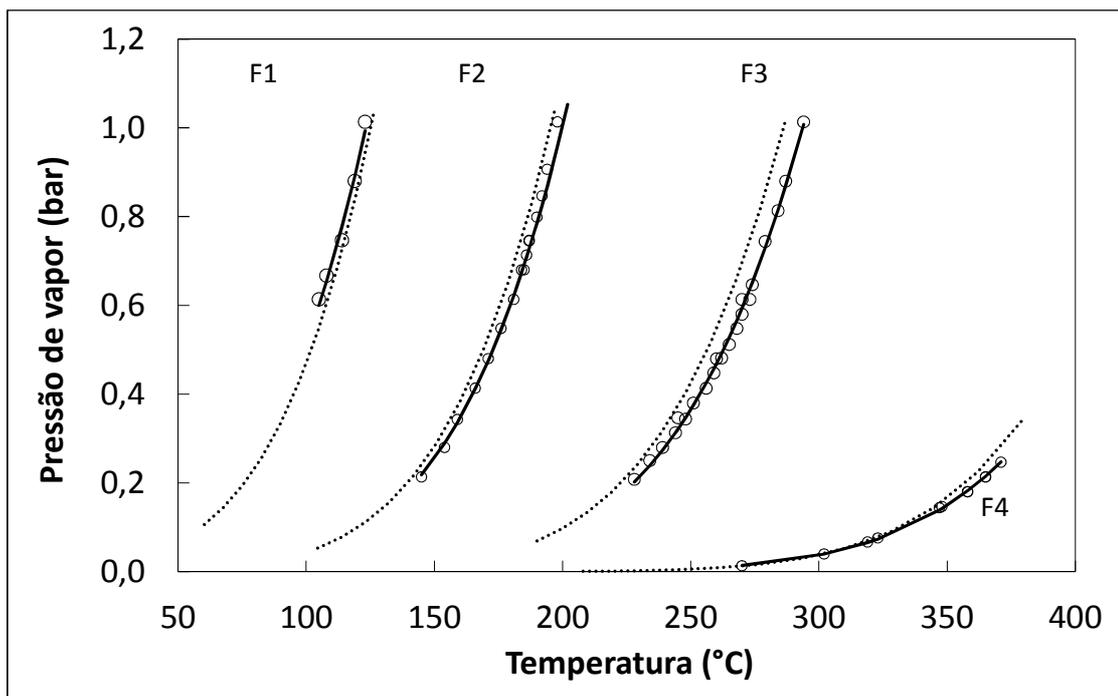


Figura 6: Comparação entre dados de pressão de vapor (○) experimentais das frações F1 a F4, (⋯) dados calculados com Equação de Antoine para alcanos puros e (—) calculados pela EDE-PR para as frações F1 a F4.

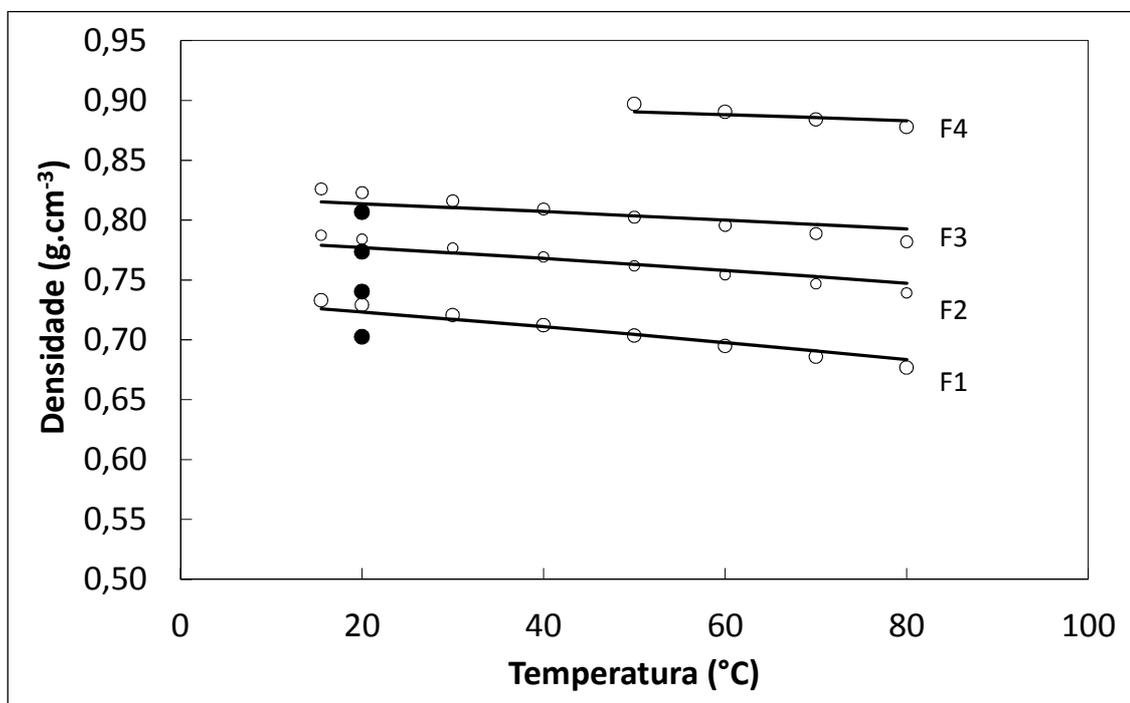


Figura 7: Comparação entre dados de massa específica: (○) experimentais e (—) calculados com EDE-PR para as frações F1 a F4 e (●) experimentais dos alcanos puros a 20 °C.

O processo de estimação das propriedades críticas permitiu reproduzir os dados de pressão de vapor e densidade das frações F1 a F4 a partir da EDE-PR com sucesso. A Tabela 6 apresenta os desvios percentuais médios em relação aos dados experimentais de pressão de vapor e densidade.

Tabela 6: Erros relativos médios dos dados calculados e de referência em relação aos dados experimentais.

Frações	Erro relativo médio (%)	
	Densidade	Pressão de vapor
F1	2,3	0,4
F2	2,4	0,6
F3	2,4	0,8
F4	9,8	0,4

3.2. Aparato e Procedimento Experimentais de Equilíbrio de Fases

Os dados de equilíbrio de fases envolvendo as frações de petróleo e CO₂ foram medidos utilizando o método estático sintético. O dióxido de carbono utilizado apresenta pureza de 99,9% na fase líquida (White Martins, S.A.). O aparato experimental, apresentado na Figura 8, é composto por uma célula cilíndrica de aço inoxidável 316 L, com um volume interno máximo de 27,0 cm³, equipada com duas janelas de safira (uma frontal para visualização do sistema e uma lateral para iluminação do sistema), conexões para termopar e injeção de solvente e um pistão móvel. A conexão de injeção e o fundo da célula são interligados com uma bomba de alta pressão do tipo seringa (Teledyne Isco, modelo 260D), utilizada para alimentar o solvente desejado no interior da célula e para controlar a pressão no interior da célula através do deslocamento do pistão, monitorada por um transdutor de pressão (Novus, TP HUBA 691) conectado ao fundo da célula e ligado a um indicador universal de processos (NOVUS, N1500). No interior da célula é inserida uma barra magnética revestida por teflon, que pode ser movida por um agitador magnético posicionado no exterior para proporcionar a agitação do sistema no interior da célula de equilíbrio. A temperatura da célula pode ser controlada de duas formas: por uma cuba térmica, na qual a mesma permanece imersa, ou por

um encamisamento em alumínio com canais de circulação de fluido, que envolve toda a célula. Ambos os sistemas são conectados a um banho termostático (Julabo GmbH, F32) e a temperatura no interior da célula é monitorada por um termopar tipo J conectado ao indicador universal de processos (NOVUS, N1500).



Figura 8: (A) Visão geral do aparato experimental e (B) visão frontal da célula de equilíbrio.

O presente trabalho utilizou o procedimento experimental tradicionalmente empregado no método estático sintético. Inicialmente uma quantidade pré-definida de soluto (fração de petróleo) é pesada em uma balança analítica eletrônica (Shimadzu, AX 200), com precisão de 0,0001 g, e inserida na célula de equilíbrio. A célula é então fechada e um volume também pré-definido de solvente (CO_2) é alimentado com auxílio da bomba de seringa. A quantidade de fração e de CO_2 definem a composição global do sistema a ser medido. A temperatura no interior da célula é controlada com a circulação de água na temperatura desejada para o ensaio. A célula é então pressurizada com agitação contínua do sistema até que o mesmo tenha atingido total miscibilidade entre a fração e o CO_2 , constatado visualmente pela janela frontal. Após alcançar a região monofásica, o sistema é mantido com agitação por pelo menos 10 minutos sob temperatura e pressão constantes. Em seguida, a pressão é reduzida gradativamente, enquanto a temperatura é mantida constante, e a pressão de transição é

registrada após a constatação visual de que ocorreu o surgimento de uma nova fase (este procedimento é repetido pelo menos mais duas vezes). Em seguida, a temperatura do sistema é modificada e toda esta sequência é realizada novamente. Ao final do experimento, o solvente é deslocado nas linhas e conexões para evitar contaminação do experimento seguinte com possíveis resquícios da fração. A célula é então desmontada e efetua-se uma minuciosa limpeza com solventes em todas as partes móveis.

3.3. Resultados e Discussões de Equilíbrio de Fases

As medidas de equilíbrio de fases envolvendo as frações de petróleo e CO₂ foram realizadas na faixa de temperatura de 20 a 80 °C e frações mássicas de CO₂ de 0,10 a 0,95. Uma vez que o método exige a identificação visual da nova fase formada, no presente trabalho foram estudadas somente as frações F1 a F3, que permitiam a identificação direta da transição. As misturas das frações F1 ou F2 com CO₂ apresentaram apenas transições do tipo líquido-vapor (LV). Os sistemas com fração F3 e CO₂ apresentaram transições do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). A seguir são apresentados os resultados experimentais e calculados dos sistemas contendo CO₂ e frações F1 a F3, isoladamente e combinadas.

3.3.1. CO₂ + Fração de Petróleo F1

A Tabela 7 apresenta as pressões de transição para o sistema CO₂ (1) + F1 (2) em diferentes composições e temperaturas, identificadas visualmente, além dos respectivos desvios-padrão, calculados a partir das réplicas de medidas.

Tabela 7: Dados de equilíbrio para o sistema CO₂ (1) + F1 (2) em diferentes composições e temperaturas.

Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,441$				$x_1 = 0,728$			
20	30,1	0,1	PB	20	38,0	1,2	PB
40	42,0	0,0	PB	40	57,8	0,8	PB
60	52,8	0,4	PB	60	79,1	0,3	PB
80	62,3	0,6	PB	80	100,5	2,1	PB
$x_1 = 0,534$				$x_1 = 0,915$			
20	32,8	1,9	PB	20	48,1	0,7	PB
40	46,8	0,4	PB	40	71,1	0,7	PB
60	59,3	1,1	PB	60	98,5	1,3	PB
80	73,5	0,0	PB	80	120,5	1,5	PO
				$x_1 = 0,981$			
				20	53,8	0,0	PB

Para este sistema, apenas um ponto de orvalho (PO) foi observado na temperatura de 80 °C e fração molar de CO₂ de 0,915, todos os demais pontos observados foram pontos de bolha (PB). Durante o experimento com fração molar de CO₂ de 0,981, ocorreu um vazamento na célula e o procedimento foi interrompido. Devido à translucidez do sistema e ao tipo de equilíbrio da mistura, as pressões de transição foram obtidas com facilidade e boa reprodutibilidade.

Este sistema apresentou resultados muito próximos a um sistema CO₂ + octano. A Figura 9 mostra os resultados medidos a 40 °C, comparados com os dados medidos em sistemas CO₂ + octano (YU *et al.*, 2006; TOCHIGI *et al.*, 2010). Este comportamento deve-se à grande quantidade deste composto na fração.

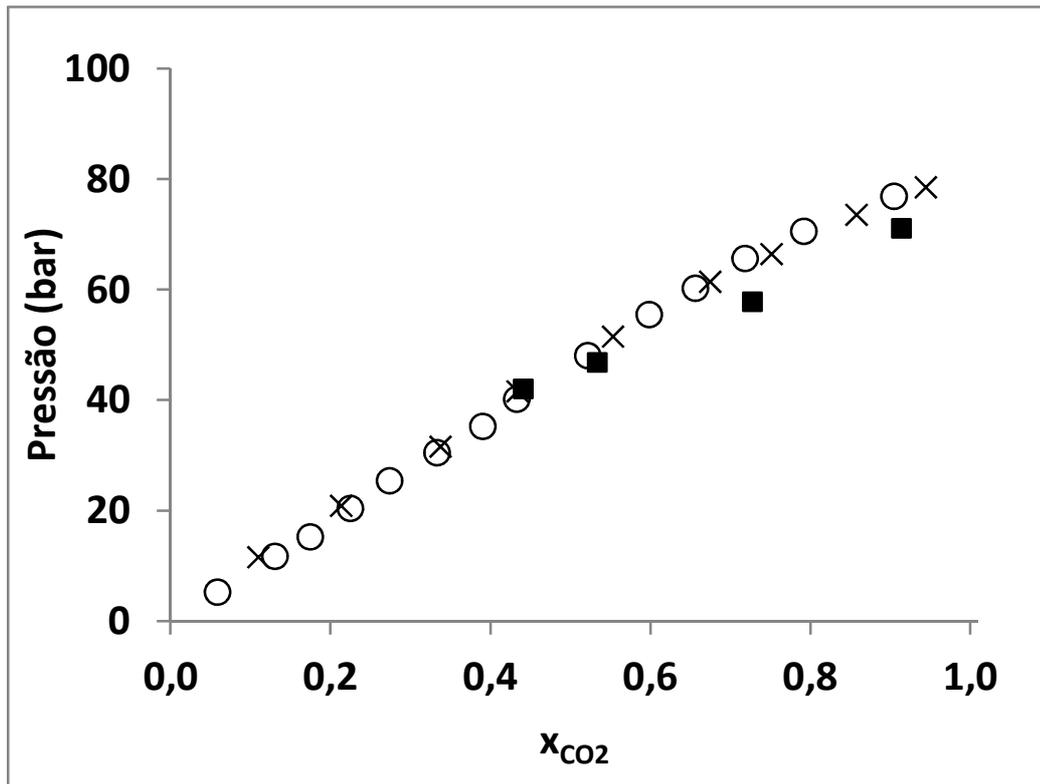


Figura 9: Dados experimentais do sistema (■) CO₂ (1) + F1 (2) a 40 °C, comparados com sistemas CO₂ + octano: (×) YU *et al.* (2006), (○) TOCHIGI *et al.* (2010).

Os dados experimentais foram utilizados numa rotina de regressão para estimar um k_{ij} entre CO₂ e fração F1 que representasse todas as temperaturas experimentais. A rotina utilizou o método de Newton Truncado disponível no pacote Scipy 0.11, um conjunto de funções e algoritmos implementados na linguagem de programação Python. A Figura 10 apresenta a correlação entre o resultado da Função Objetivo e o k_{ij} entre 0,00 e 0,15.

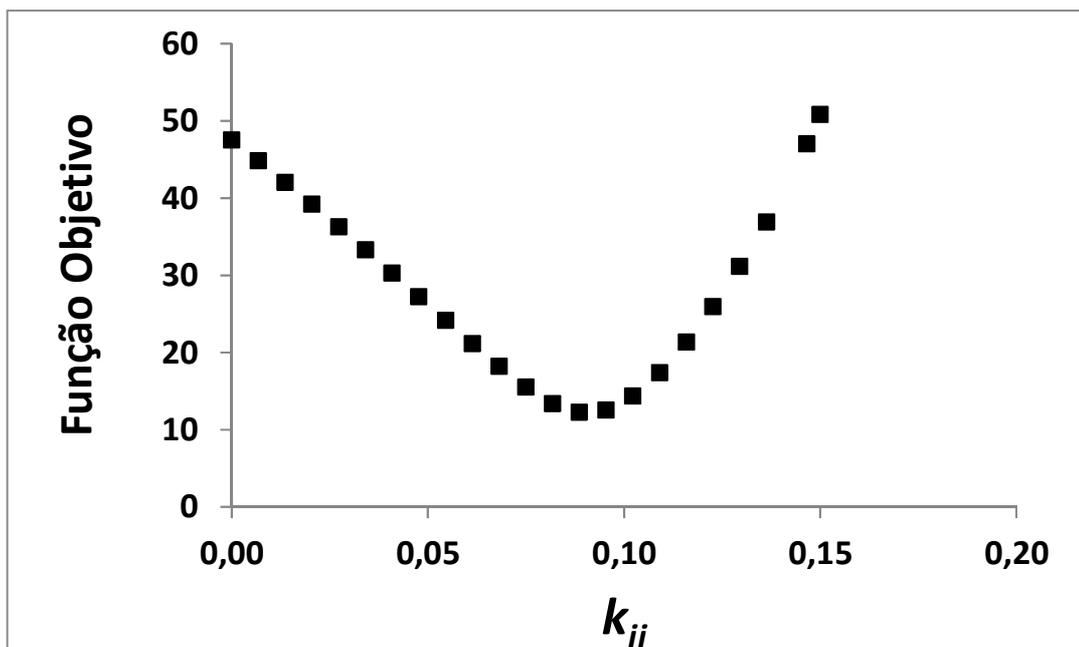


Figura 10: Função objetivo calculada com dados experimentais do sistema $\text{CO}_2 + \text{F1}$ com diferentes k_{ij} .

Os dados calculados com a EDE-PR e k_{ij} estimado globalmente (único para todas as temperaturas) apresentaram um coeficiente de correlação linear de 0,9936 com os dados experimentais, apresentados na Figura 11.

O CIB global estimado ($k_{ij} = 0,0908$) foi utilizado para calcular os diagramas Pressão-composição (P - x - y) para a mistura $\text{CO}_2 + \text{F1}$. A Figura 12(a-d) apresenta os diagramas P - x - y deste sistema para as temperaturas de 20 a 80 °C, além dos dados experimentais deste trabalho e do sistema $\text{CO}_2 + \text{n-octano}$ medidos por TOCHIGI *et al.* (2010).

Foi possível verificar que a EDE-PR com k_{ij} global reproduziu com elevado grau de correlação os dados experimentais deste sistema, permitindo inclusive a reprodução do ponto de orvalho observado na temperatura de 80 °C e $x_1 = 0,915$ (Figura 12d). A proximidade dos dados medidos na mistura $\text{CO}_2 + \text{F1}$ e no sistema $\text{CO}_2 + \text{n-octano}$ (TOCHIGI *et al.*, 2010) deve-se à grande quantidade deste composto puro (C_8H_{18}) e outro muito similar (C_9H_{20}) na fração F1.

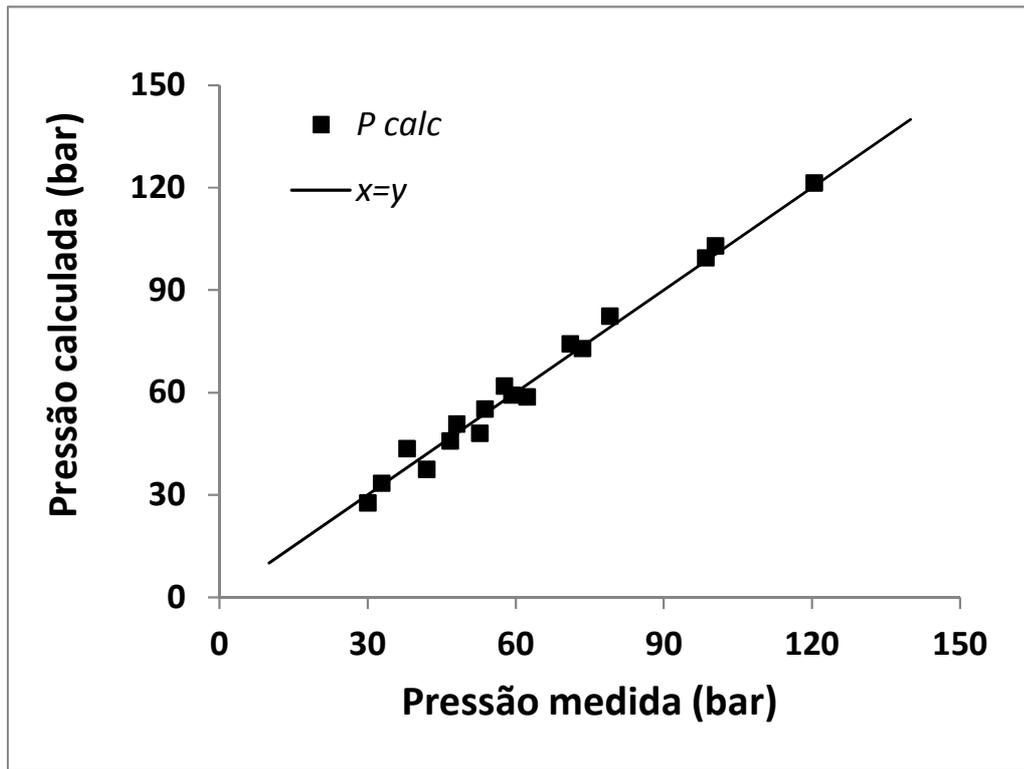


Figura 11: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e k_{ij} global estimado para o sistema $\text{CO}_2 + \text{F1}$.

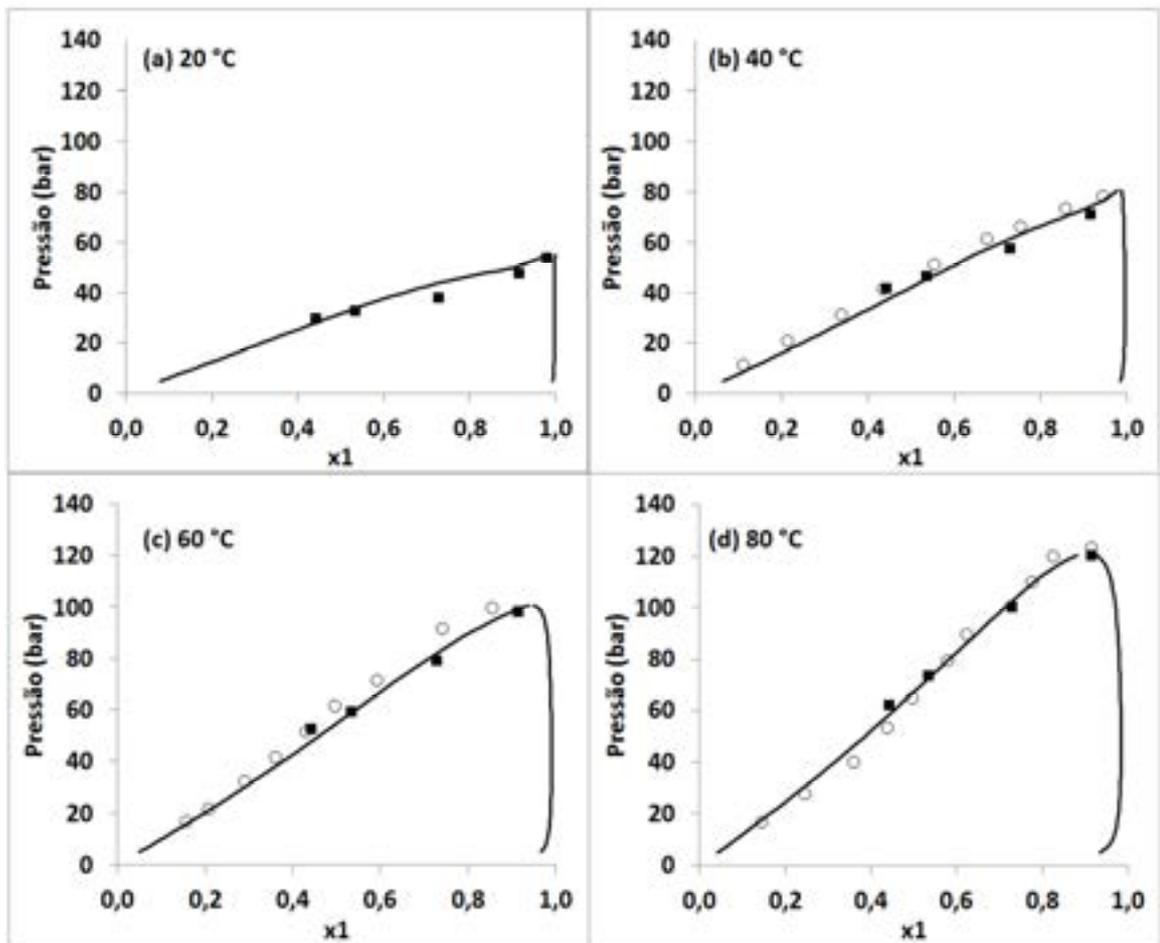


Figura 12: Diagramas P_x calculados para o sistema CO_2 (1) + F1 (2) (—) em diferentes temperaturas e dados experimentais deste trabalho (■) e do sistema CO_2 + n-octano (○) (TOCHIGI *et al.*, 2010).

Verificou-se um bom ajuste dos diagramas calculados com k_{ij} global em relação aos dados experimentais e aos dados do sistema CO_2 + n-octano (TOCHIGI *et al.*, 2010), confirmando os tipos de equilíbrio de transições observadas (PB e PO). Com base nestes resultados, os dados experimentais obtidos foram considerados suficientes para a descrição do comportamento de fases deste sistema.

3.3.2. CO_2 + Fração de Petróleo F2

A Tabela 8 apresenta as pressões de transição para o sistema CO_2 (1) + F2 (2) em diferentes composições e temperaturas, identificadas visualmente, além dos respectivos desvios-padrão calculados a partir das réplicas de medidas.

Tabela 8: Dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema CO_2 (1) + F2 (2) em diferentes composições e temperaturas.

Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,392$				$x_1 = 0,936$			
20	29,5	0,5	PB	20	47,9	1,4	PB
40	37,9	0,1	PB	40	76,8	0,4	PB
60	48,3	0,1	PB	60	115,0	0,7	PB
80	56,2	0,0	PB	80	150,0	0,5	PB
$x_1 = 0,610$				$x_1 = 0,971$			
20	45,6	0,8	PB	20	51,0	0,5	PB
40	63,3	0,4	PB	40	78,4	0,2	PB
60	81,3	0,4	PB	60	114,4	0,6	PO
80	99,0	0,5	PB	80	147,3	0,4	PO
$x_1 = 0,785$				$x_1 = 0,986$			
20	47,9	0,9	PB	20	50,3	0,9	PB
40	72,8	0,4	PB	40	78,1	0,1	PB
60	103,7	0,6	PB				
80	134,8	0,9	PB				

Apenas dois pontos de orvalho (PO) foram observados a 60 e 80 °C com fração molar de CO_2 de 0,971. Todas as demais pressões de transição foram pontos de bolha (PB). De forma semelhante ao sistema anterior, devido à translucidez e aos tipos de equilíbrio

observados na mistura, as pressões de transição foram obtidas com facilidade e boa reprodutibilidade. Houve vazamento durante o experimento com fração molar de CO₂ de 0,986 durante as medidas da temperatura de 60 °C e o experimento não foi reproduzido posteriormente.

Este sistema apresentou resultados muito próximos ao sistema CO₂ + n-undecano. A Figura 13 apresenta os resultados medidos a 60 e 80 °C para o sistema CO₂ + F2, comparados com os dados experimentais do sistema CO₂ + undecano a 71,3 °C (CAMACHO-CAMACHO *et al.*, 2007). Assim como no sistema anterior, foi verificado um comportamento de fases da fração F2 similar ao do n-alcano de referência.

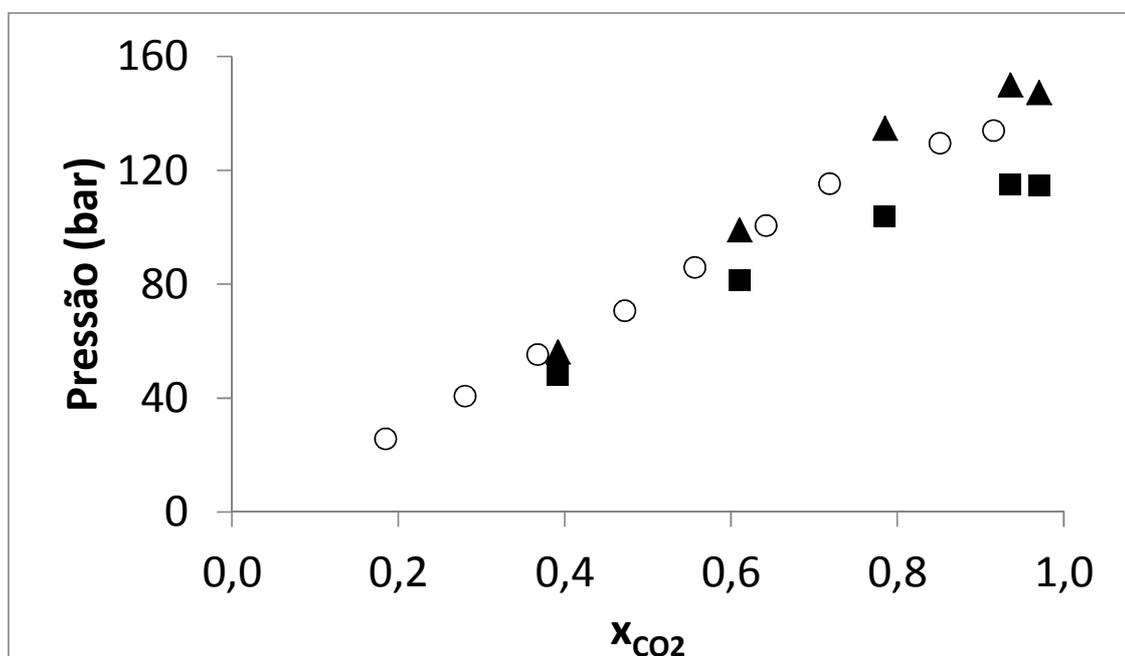


Figura 13: Dados experimentais do sistema CO₂ + F2 a (■) 60 °C e (▲) 80 °C, comparados com sistema CO₂ + undecano (○), medidos por CAMACHO-CAMACHO *et al.* (2007).

O mesmo processo de estimação foi empregado para este sistema, tendo como resultado $k_{ij} = 0,0790$ (global). Os dados calculados com a EDE-PR e k_{ij} global apresentaram um coeficiente de correlação linear de 0,994 com os dados experimentais, apresentados na Figura 14. Este k_{ij} global foi utilizado para calcular os diagramas P - x - y para a mistura CO₂ + F2. A Figura 15(a-d) apresenta os diagramas P - x - y deste sistema para as temperaturas de 20 a 80 °C, além dos dados experimentais do sistema CO₂ + F2.

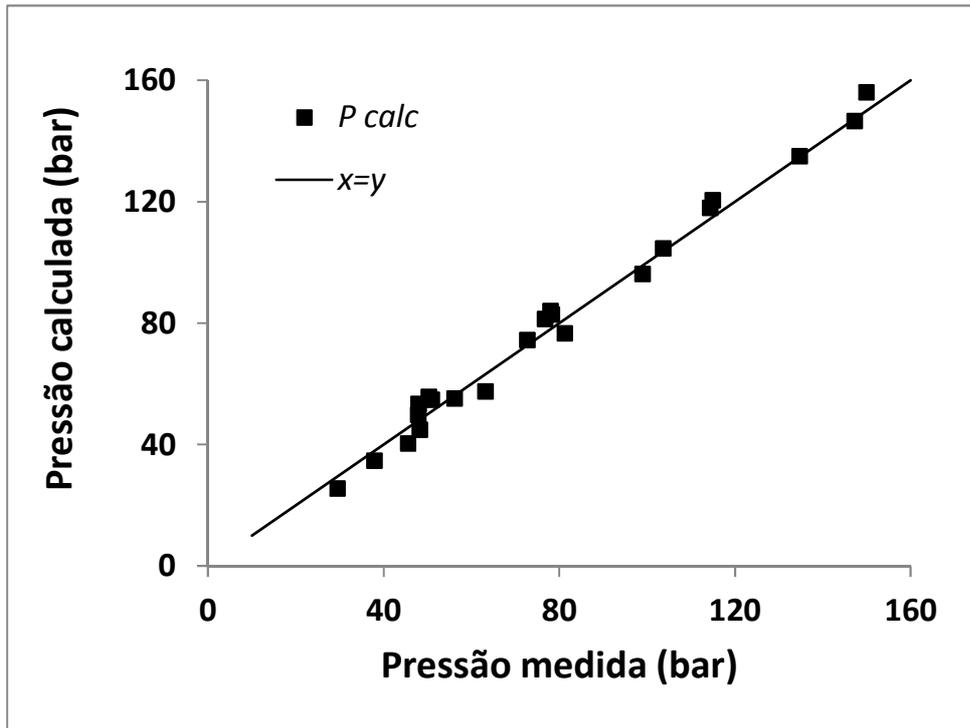


Figura 14: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e o k_{ij} global estimado para o sistema $\text{CO}_2 + \text{F}_2$.

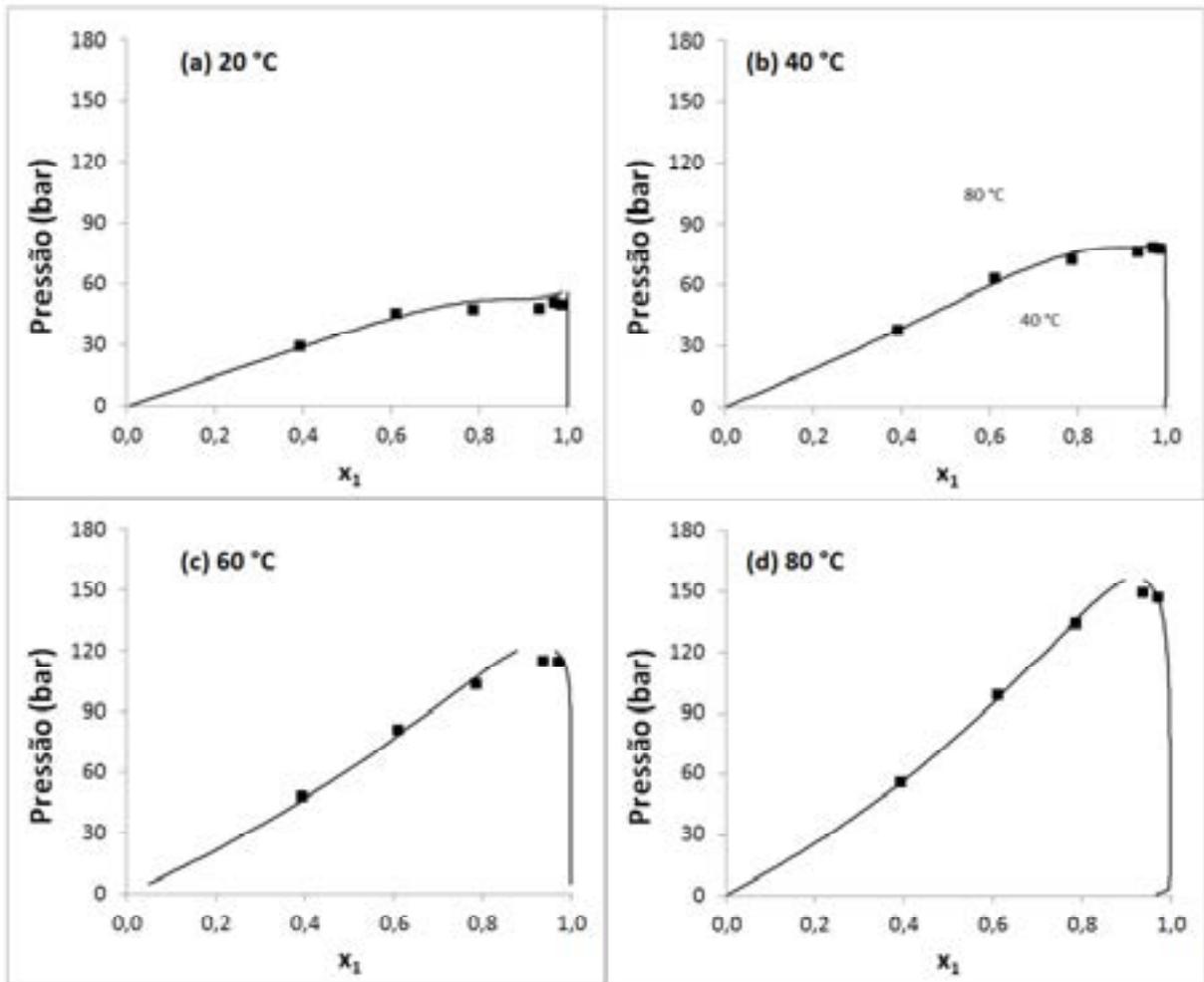


Figura 15: Diagramas P_x calculados para o sistema CO_2 (1) + F_2 (2) (—) em diferentes temperaturas e dados experimentais (■).

Verificou-se um bom ajuste dos diagramas calculados com k_{ij} global em relação aos dados experimentais, confirmando os tipos de equilíbrio observados (PB e PO). Com base nestes resultados, os dados experimentais obtidos foram considerados suficientes para a descrição do comportamento de fases deste sistema.

3.3.3. CO_2 + Fração de Petróleo F3

A Tabela 9 apresenta as pressões de transição para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) em diferentes composições e temperaturas, com indicação do tipo de transição e os respectivos desvios-padrão calculados a partir das réplicas de medidas. A ocorrência de equilíbrio do tipo LL impôs maiores dificuldades para a definição correta das pressões de transição. Para contornar este problema, foram realizadas mais réplicas nos pontos de maior complexidade e um maior número de temperaturas foram exploradas. Em algumas condições, não foi verificada miscibilidade entre CO_2 e fração F3 até 300 bar: 20 °C ($x_1 = 0,811$; 0,887 e 0,907) e 30 °C ($x_1 = 0,907$).

As transições do tipo LL ocorreram visualmente de forma similar aos pontos de orvalho dos sistemas anteriores: ao ser despressurizado, nas proximidades da pressão de transição, o sistema iniciava a turvar gradativamente. A Figura 16 mostra uma sequência de imagens numa transição do tipo LL a 60 °C e $x_1 = 0,9001$, nas quais é possível verificar o turvamento gradativo do sistema.

Nas composições em que a faixa de pressão da região trifásica é suficientemente ampla, foi possível visualizar o início da transição LLV, a região trifásica e a transição LV. A Figura 17 apresenta uma sequência de imagens deste tipo de transições (fração molar de CO_2 de 0,811 na temperatura de 30 °C).

Tabela 9: Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO₂ (1) + F3 (2) em diferentes composições e temperaturas.

Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_1 = 0,369$				$x_1 = 0,811$			
20	34,6	2,1	PB	25	263,5	6,4	LL
40	38,2	0,2	PB	30	183,1	2,7	LL
50	43,1	0,1	PB	30	68,2	0,3	LLV
60	48,0	0,7	PB	30	62,7	2,3	LV
70	52,0	0,1	PB	40	156,2	1,2	LL
80	55,1	0,1	PB	40	83,0	0,7	LLV
$x_1 = 0,637$				50	158,3	1,3	PB
20	53,7	0,3	PB	60	170,3	0,4	PB
40	75,2	0,2	PB	70	183,6	-	PB
60	93,5	0,7	PB	80	197,7	0,3	PB
80	115,2	0,5	PB	$x_1 = 0,887$			
$x_1 = 0,739$				40	230,4	0,2	LL
20	103,0	3,5	LL	50	211,5	0,7	LL
20	55,3	0,4	LLV	60	212,2	0,4	LL
25	85,3	1,1	LL	$x_1 = 0,900$			
25	60,0	0,7	LLV	40	235,5	3,5	LL
30	80,3	0,5	LL	40	92,8	1,1	LLV
30	68,3	0,4	LLV	50	215,8	-	LL
40	92,0	0,5	PB	50	116,0	-	LLV
50	109,0	0,1	PB	60	215,1	0,1	LL
60	127,3	0,1	PB	$x_1 = 0,907$			
70	142,7	0,2	PB	40	250,1	2,1	LL
80	157,8	0,2	PB	50	219,7	1,0	LL
				60	219,5	0,1	LL
				70	228,9	0,5	LL

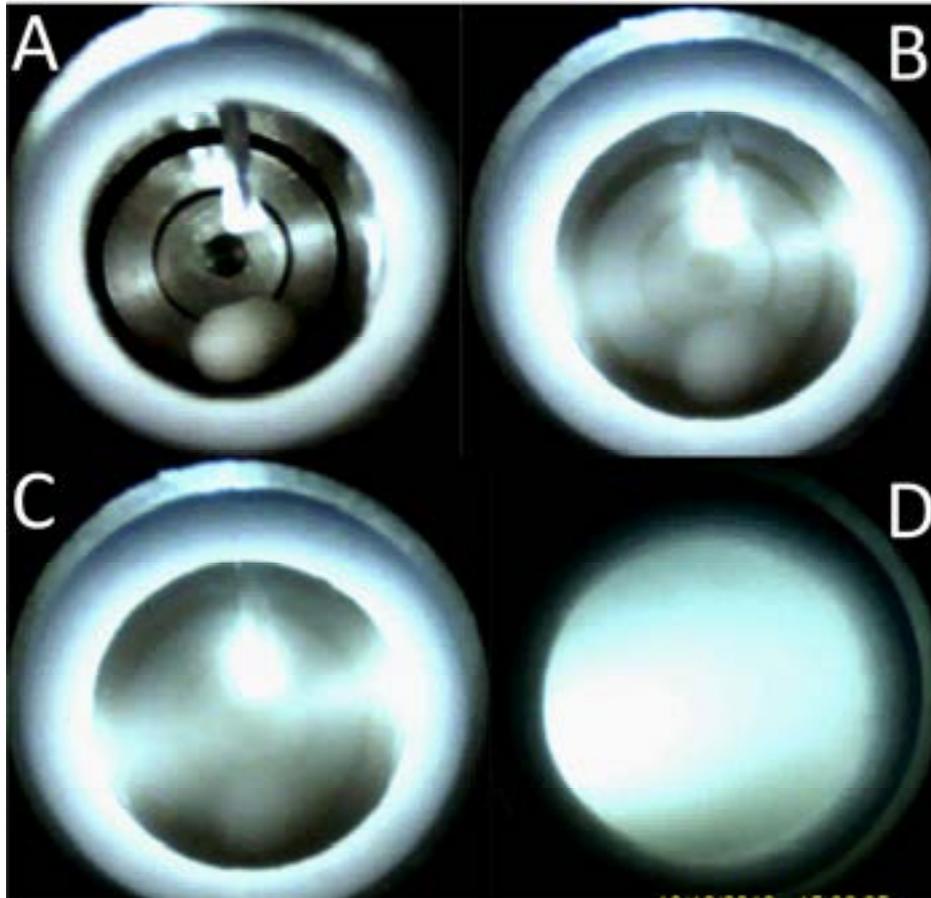


Figura 16: Sequência de imagens numa transição do tipo LL no sistema $\text{CO}_2 + \text{F3}$ ($x_1 = 0,900$ e $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$): (A) sistema monofásico, (B) início do turvamento, (C) início da transição e (D) sistema totalmente turvo.

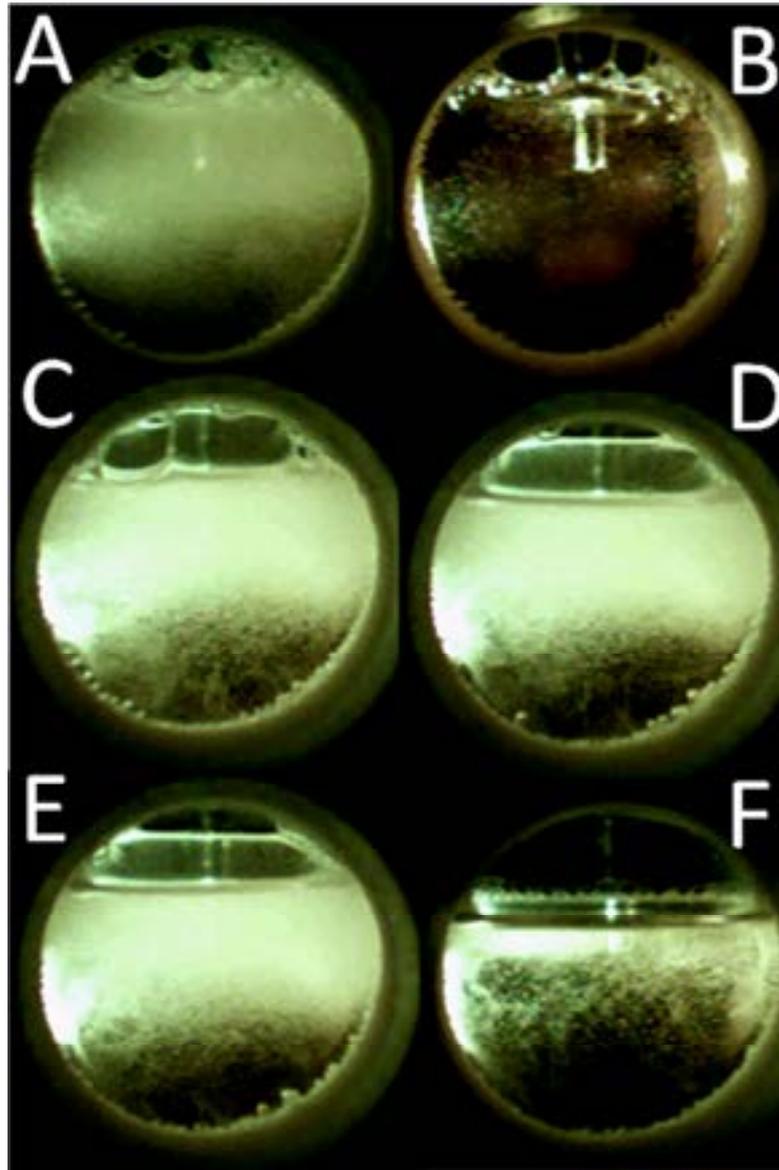


Figura 17: Imagens das transições do tipo LL e LLV no sistema $\text{CO}_2 + \text{F}_3$ ($x_1 = 0.811$ e 30 °C): região LL (A e B), transição LLV (C), região LLV (D e E) e transição LV (F).

Utilizando a mesma abordagem de estimação paramétrica, foi estimado um CIB global ($k_{ij} = 0,0830$). A Figura 18 mostra a correlação entre os dados experimentais e os calculados com o k_{ij} global, com coeficiente de correlação igual a 0,9847. Apesar deste elevado coeficiente, é possível identificar valores discrepantes para as temperaturas de 20 e 30 °C, nas quais ocorreram transições do tipo LL.

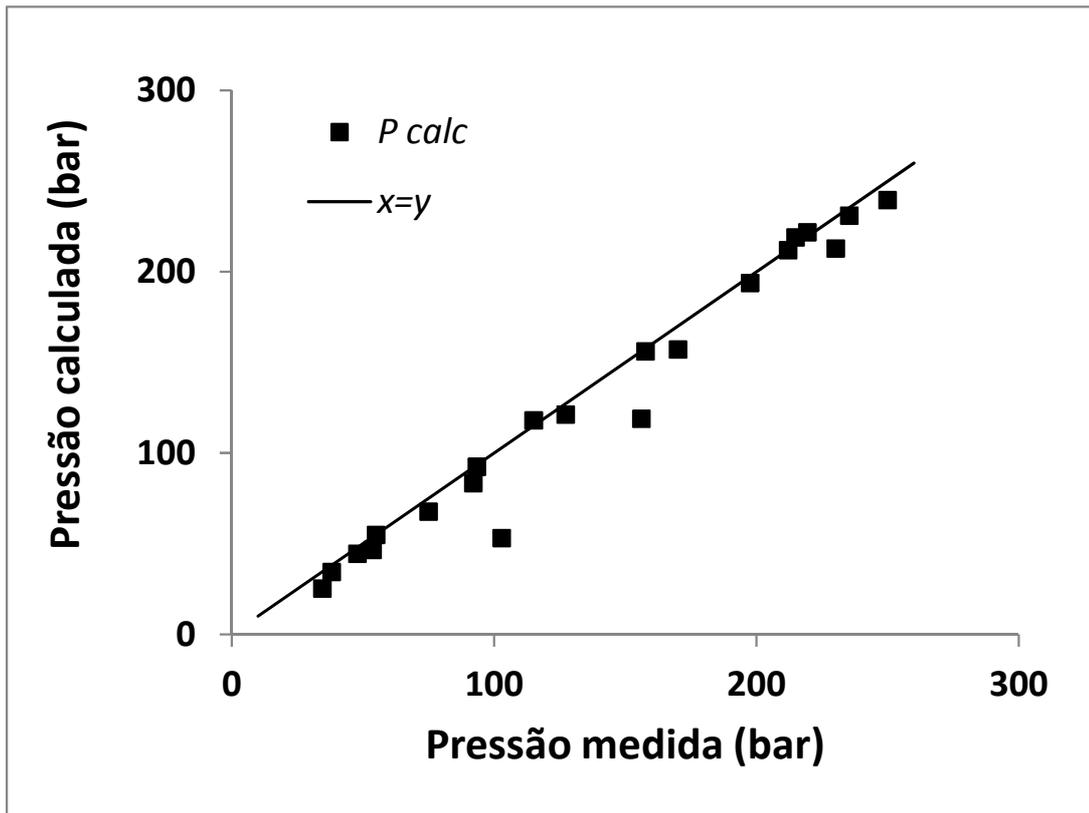


Figura 18: Correlação entre as pressões observadas e calculadas com a EDE-PR e o k_{ij} global estimado para o sistema $\text{CO}_2 + \text{F3}$.

Utilizando o k_{ij} global, foram calculados os diagramas P - x - y para diferentes temperaturas. A Figura 19 apresenta os diagramas calculados e os dados experimentais. Observa-se que o ajuste para a temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ não foi satisfatório e para esta temperatura foi verificado um melhor ajuste com $k_{ij} = 0,0960$. A Figura 20 apresenta os dados experimentais e o diagrama P - x na temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$, na qual é possível verificar a sensibilidade do diagrama ao k_{ij} .

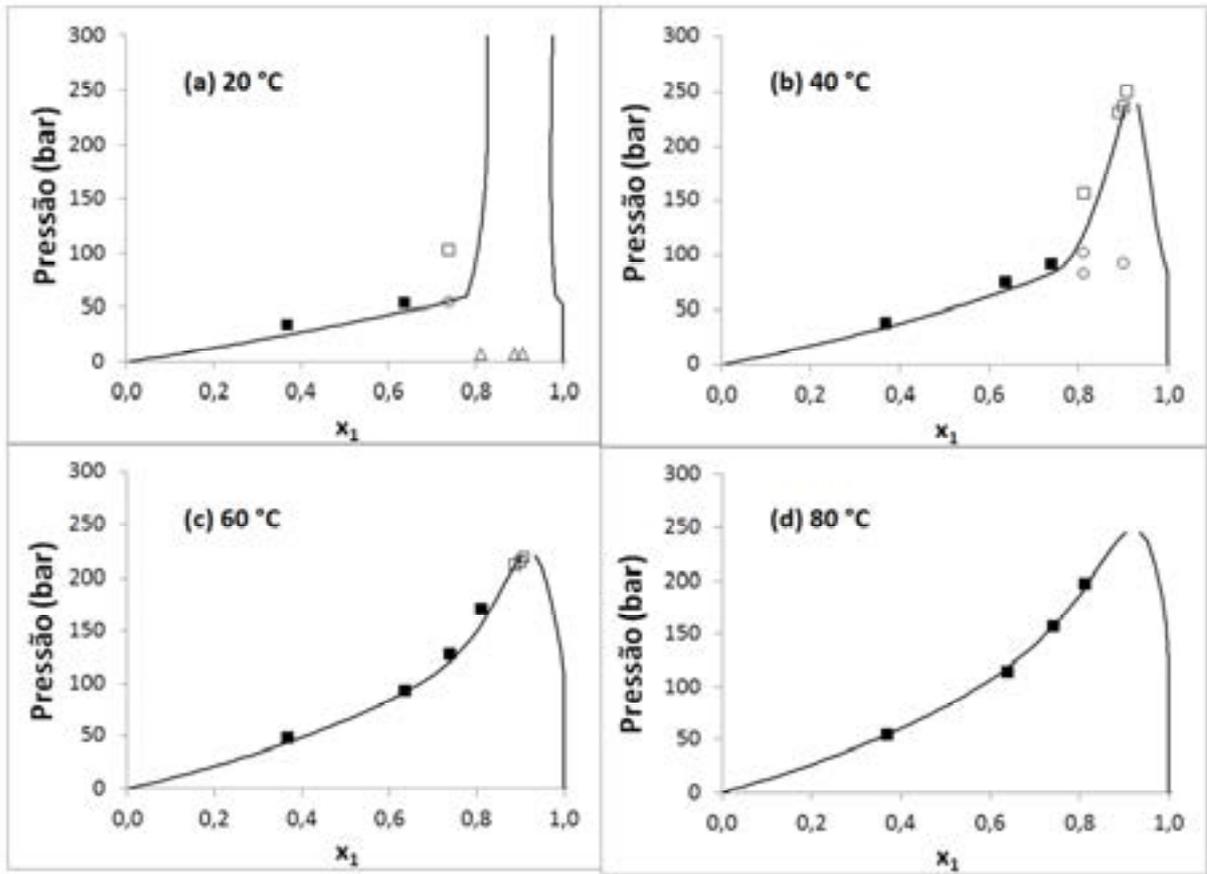


Figura 19: Diagramas P - x - y (—) calculados para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) em diferentes temperaturas e dados experimentais com transições do tipo (■) LV, (□) LL, (○) LLV e (△) composições em que não houve miscibilidade até 300 bar.

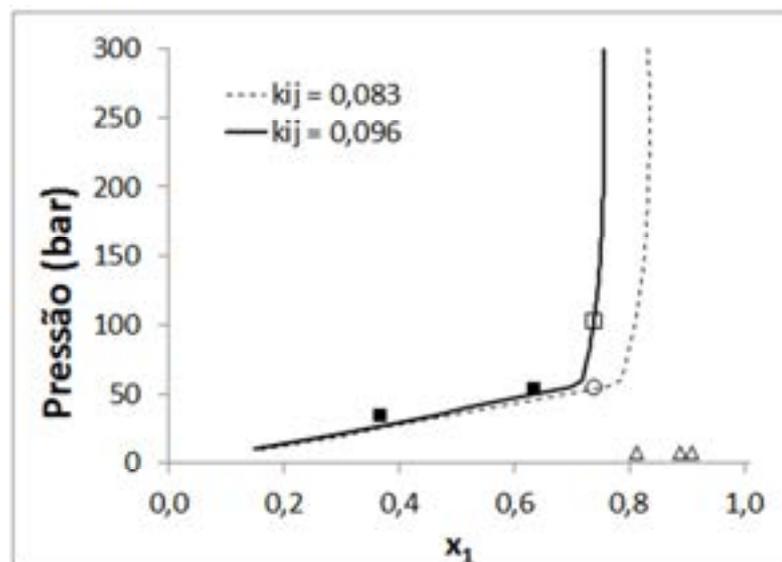


Figura 20: Diagrama P - x - y calculado para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) a 20 °C com (—) $k_{ij} = 0,096$ e (- -) $k_{ij} = 0,083$ (demais símbolos de acordo com Figura 19).

Para melhor representar o equilíbrio de fases deste sistema, optou-se pela representação do k_{ij} em função da temperatura para o sistema CO_2 + fração F3. A Figura 21 apresenta os diagramas P - x - y calculados dessa forma, além dos dados experimentais. A ocorrência de uma faixa de composição sem miscibilidade das fases líquidas nos diagramas calculados na temperatura de 20 °C é suportada pelos experimentos realizados com frações molares de CO_2 iguais a 0,811, 0,887 e 0,907, nos quais não houve miscibilidade até a pressão de 300 bar.

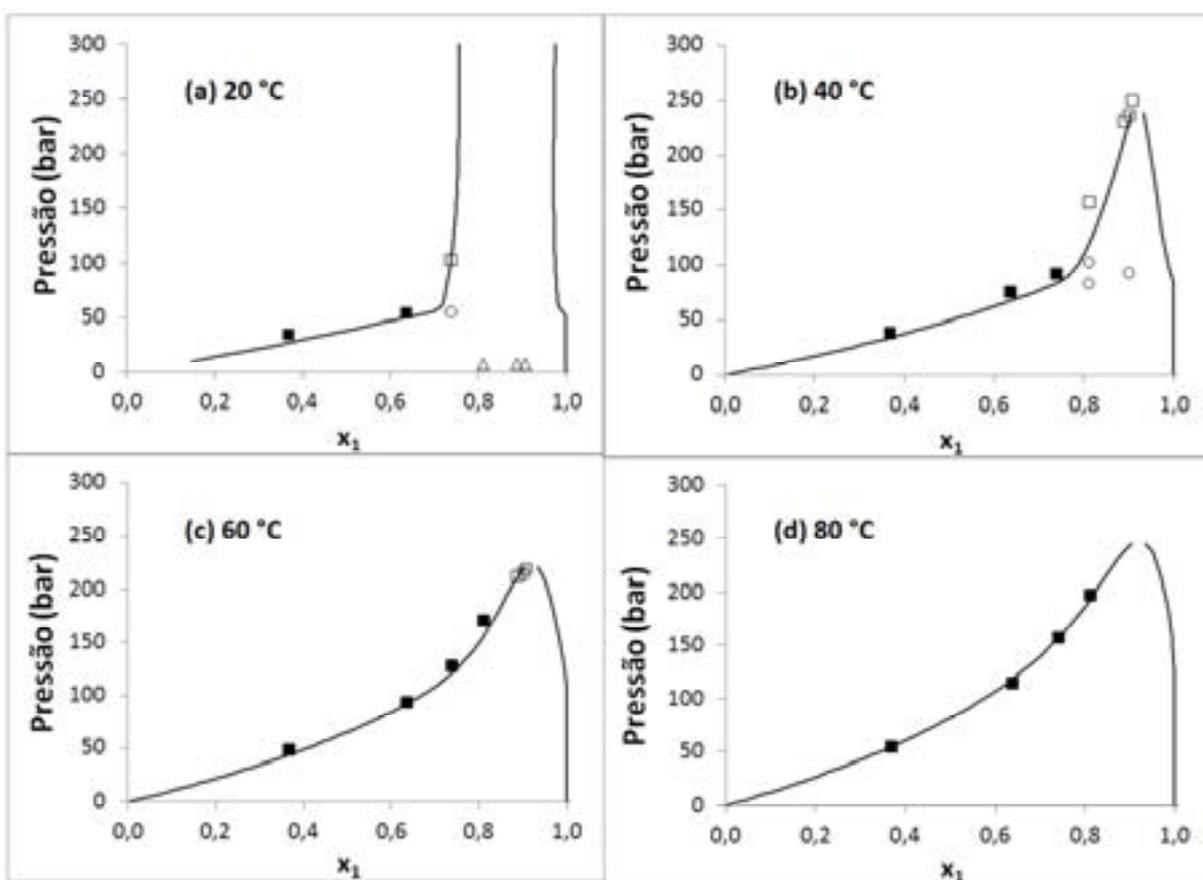


Figura 21: Diagramas P - x - y calculados para o sistema CO_2 (1) + F3 (2) com $k_{ij}(T)$ e dados experimentais com transições do tipo (símbolos de acordo com Figura 19).

Tabela 10: Coeficientes de interação binária para o sistema CO₂ + fração F3.

Temperatura (°C)	k_{ij}
20	0,096
40	0,084
60	0,083
80	0,081

De uma forma geral, este sistema apresentou resultados semelhantes a sistemas CO₂ + n-hexadecano, que exibem diagramas tipo III, com uma ampla região de imiscibilidade líquido-líquido em altas concentrações de CO₂ e temperatura abaixo de 35 °C, mesmo em elevadas pressões (POLISHUK *et al.*, 2003).

3.3.4. CO₂ + Misturas de frações

Visando simular o comportamento de fases em sistemas multicomponentes baseado em dados dos sistemas envolvendo cada fração de petróleo separadamente, dados de equilíbrio de fases foram medidos em sistemas CO₂ + misturas de frações. A Tabela 11 apresenta as composições das misturas preparadas com diferentes combinações das frações F1, F2 e F3. Procurou-se explorar combinações da fração F3 com as frações F1 e F2, bem como diferentes proporções entre as três.

Tabela 11: Composição das misturas sintéticas preparadas (fração mássica).

Mistura	Frações mássicas			Frações molares		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3
M1	0,500		0,500	0,663		0,337
M2		0,500	0,500		0,590	0,410
M3	0,333	0,333	0,333	0,446	0,326	0,227
M4	0,250	0,500	0,250	0,336	0,492	0,171
M5	0,250	0,250	0,500	0,364	0,266	0,370

A Tabela 12 apresenta as pressões de transição experimentais, assim como os desvios-padrão e tipo de transições observadas nos sistemas CO₂ (1) + mistura de frações (2) em diferentes composições e temperaturas. Visando observar o comportamento das misturas na região de maior complexidade, foram utilizadas altas frações de CO₂. A partir destes dados, é possível verificar que as misturas contendo todas as frações em igual proporção mássica (Mistura M3), ou com maior proporção da fração F2 (Mistura M4), exibiram somente equilíbrio de fases do tipo LV (pontos de bolha e orvalho) nas composições estudadas. Nas demais misturas, foram observadas transições do tipo LL e LLV.

Para os cálculos com a EDE-PR, foram utilizados os valores de CIB estimados para os sistemas binários: k_{ij} globais para as frações F1 e F2 e $k_{ij}(T)$ para a fração F3. Os CIB entre as frações foram considerados iguais a zero. Com esta abordagem, foi possível calcular as pressões de transições e os tipos de equilíbrio para as composições medidas. A Figura 22 apresenta a correlação entre os dados experimentais e calculados, cujo coeficiente de correlação linear foi igual a 0,997. Os tipos de equilíbrio previstos com a EDE-PR também estiveram de acordo com as transições observadas experimentalmente. Estes resultados reforçam a consistência dos CIB calculados para os sistemas binários fração-CO₂.

Tabela 12: Dados de equilíbrio de fases para sistemas as misturas sintéticas em diferentes temperaturas.

Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	Temp. (°C)	Pres. (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
$x_{CO_2} = 0,780$ $x_{M1} = 0,220$				$x_{CO_2} = 0,914$ $x_{M1} = 0,086$			
20	50,3	0,2	PB	20	54,0	0,1	PB
40	71,0	0,0	PB	40	83,0	0,1	LL
60	104,3	5,1	PB	40	77,0	0,1	LLV
				60	135,5	0,7	PO
				80	182,5	0,7	PO
$x_{CO_2} = 0,812$ $x_{M2} = 0,188$				$x_{CO_2} = 0,928$ $x_{M2} = 0,072$			
20	62,5	0,7	LL	20	114,0	1,4	LL
20	55,0	-	LLV	20	54,0	0,1	LLV
40	87,1	2,7	PB	40	81,0	-	LLV
60	126,1	0,1	PB	80	189,0	1,4	PO
80	161,4	-	PB				
$x_{CO_2} = 0,764$ $x_{M3} = 0,236$				$x_{CO_2} = 0,915$ $x_{M3} = 0,085$			
20	48,3	0,4	PB	20	53,8	0,4	PB
40	73,5	0,4	PB	40	83,3	0,4	PB
60	101,4	0,2	PB	60	132,5	0,7	PO
80	132,6	0,1	PB	80	171,3	1,5	PO
$x_{CO_2} = 0,782$ $x_{M4} = 0,218$				$x_{CO_2} = 0,915$ $x_{M4} = 0,085$			
20	49,1	1,5	PB	20	56,0	1,4	PB
40	72,0	0,2	PB	40	80,4	0,8	PB
60	109,9	0,6	PB	60	126,0	1,4	PO
80	133,8	1,1	PB	80	166,0	-	PO
$x_{CO_2} = 0,795$ $x_{M5} = 0,205$				$x_{CO_2} = 0,921$ $x_{M5} = 0,079$			
20	60,5	2,8	PB	20	64,0	0,1	LL
40	77,8	0,1	PB	20	52,0	0,0	LLV
60	117,6	2,8	PB	40	97,0	0,1	LL
80	145,5	0,0	PB	40	78,2	0,2	LLV
				60	140,0	0,1	PO
				80	180,3	0,4	PO

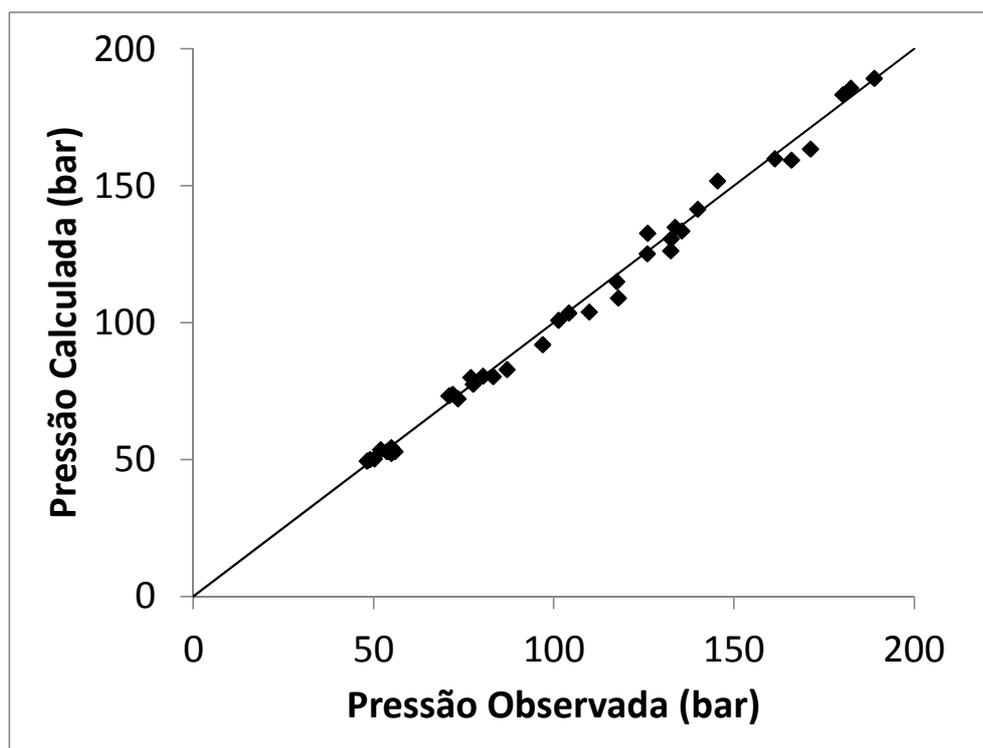


Figura 22: Correlação entre as (◆) pressões observadas e calculadas com a EDE-PR para os sistemas CO₂ + misturas de frações (— x=y).

3.4. Conclusões parciais

Devido à complexidade da composição do petróleo, verificou-se a necessidade de estimação das propriedades críticas das frações a partir de dados de densidade e pressão de vapor. As frações F1 e F2, compostas por hidrocarbonetos mais leves que o pentadecano, apresentaram comportamento de fases do tipo LV com transições do tipo bolha e orvalho, sendo facilmente descritos pela EDE-PR com k_{ij} independentes da temperatura. A fração F3, por sua vez, exibiu equilíbrio do tipo LV, LL e LLV, que precisaram ser modelados de forma mais precisa para cada isoterma.

Os valores dos CIB obtidos no processo de estimação de cada sistema binário foram adequados para predição do comportamento de fases das misturas das frações. O modelo termodinâmico previu corretamente as pressões de transição e os tipos de equilíbrio envolvidos, indicando não haver a necessidade de considerar CIB entre as frações.

A elevada correlação entre os dados experimentais e calculados para os sistemas mistura de frações + CO₂, comprovam que esta metodologia pode ser aplicada no estudo de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo petróleo e CO₂, desde que todas as frações destiladas, bem como os componentes mais leves, sejam devidamente caracterizadas e medidas de equilíbrio de fases em sistemas binários com fração-solvente sejam realizadas.

Capítulo 4

4. UTILIZAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA MEDIÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES

4.1. Aparato experimental

Conforme descrito no Capítulo 2, os fluidos de petróleo são misturas consideradas complexas e, devido a esta complexidade, tais misturas podem sofrer uma série de transições de fases durante o seu processamento. Assim, o conhecimento sobre o comportamento de fases dos fluidos de petróleo é importante em várias etapas na indústria petrolífera. Porém, os métodos empregados atualmente para estudo do comportamento de fases possuem algumas limitações que impedem ou dificultam a análise de sistemas envolvendo petróleos, principalmente aqueles que dependem de visualização para determinar as pressões de transição de fase.

Neste contexto, o aparato experimental desenvolvido no presente trabalho, baseado no método estático sintético não visual, visa utilizar a espectrofotometria de infravermelho próximo (NIR) como ferramenta para identificar transições de fases em sistemas a alta pressão tanto claros como escuros. O aparato experimental desenvolvido é apresentado esquematicamente na Figura 23, sendo composto por uma célula de equilíbrio fabricada em aço inoxidável (CE) com um volume máximo de 27,0 cm³ e equipada com um pistão interno móvel (P), para controle da pressão por manipulação do volume. Uma bomba de seringa (SG - Teledyne Isco, modelo 260D) desloca o solvente (CO₂), movendo o pistão para alterar o volume interno e, por conseguinte, a pressão, que é monitorada por um transdutor de pressão (TP - Novus, TP HUBA 691). A célula tem duas janelas de safira, uma lateral (não representada na figura) para a entrada de luz e uma frontal (JF) para visualização e captura de imagens. A célula possui ainda conexões para termopar (TR) e para a injeção de solvente (INJ). A conexão lateral foi concebida para fixar uma sonda NIR, cujo caminho ótico (CO) é mantido no interior da célula, completamente imerso na mistura a ser estudada. Esta sonda está ligada a um espectrofotômetro de infravermelho próximo por Transformada de Fourier (FT-IR) concebido para a análise de infravermelho na faixa de 14.000-3.800 cm⁻¹ (714-2631

nm) e definida para uma resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$ (FTLA2000-160, ABB Bomem Inc.). A sonda tem caminho ótico fixo de 1,0 mm e suporta pressões e temperaturas de até 200 bar e 200 °C, respectivamente. A célula de equilíbrio é envolta por um bloco de alumínio (BA) com canais internos de controle da temperatura por circulação de água, acoplado a um banho termostático (Julabo GmbH, F32).

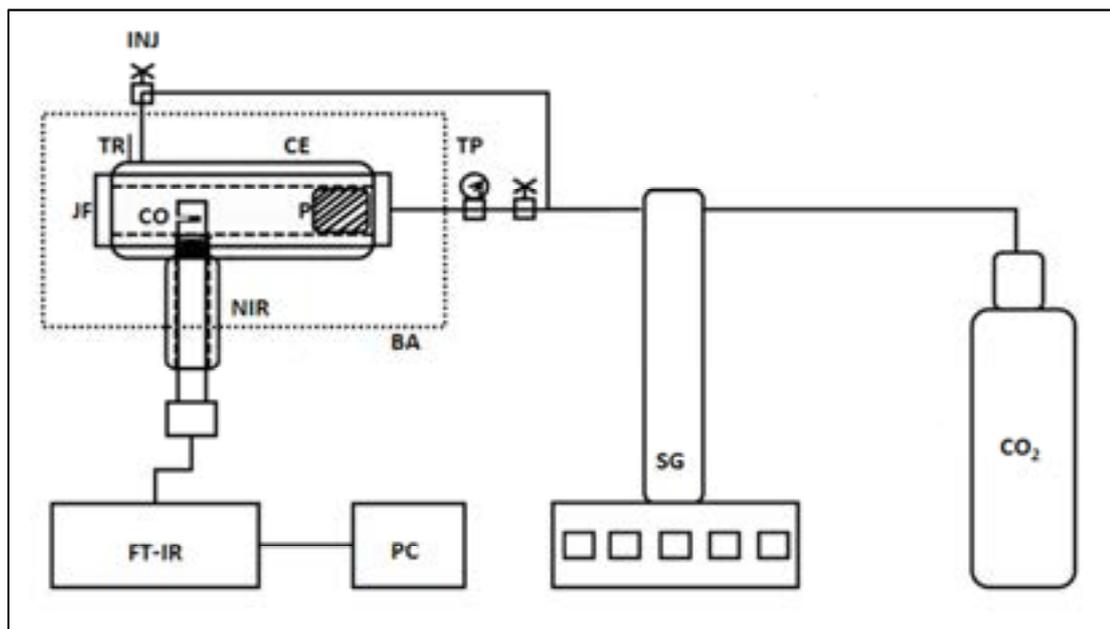


Figura 23: Esquema do aparato experimental de equilíbrio de fases com sonda NIR.

A Figura 24 apresenta imagens da sonda NIR acoplada ao sistema de vedação e conectada à célula de equilíbrio. É possível verificar que o caminho ótico da sonda permanece no interior da célula.



Figura 24: Imagens da sonda NIR (A) acoplada ao sistema de vedação e (B) conectada na célula de equilíbrio com caminho ótico no interior.

A Figura 25 apresenta a célula de equilíbrio montada e com a sonda NIR acoplada. Na imagem são destacados os principais elementos conectados à célula: sonda NIR; janelas frontal e lateral; mangueiras de circulação de água; bloco de alumínio e conexões para acoplamento do termopar e de injeção de solvente. Na imagem não aparece a conexão para controle de pressão da célula, que fica na parte posterior.

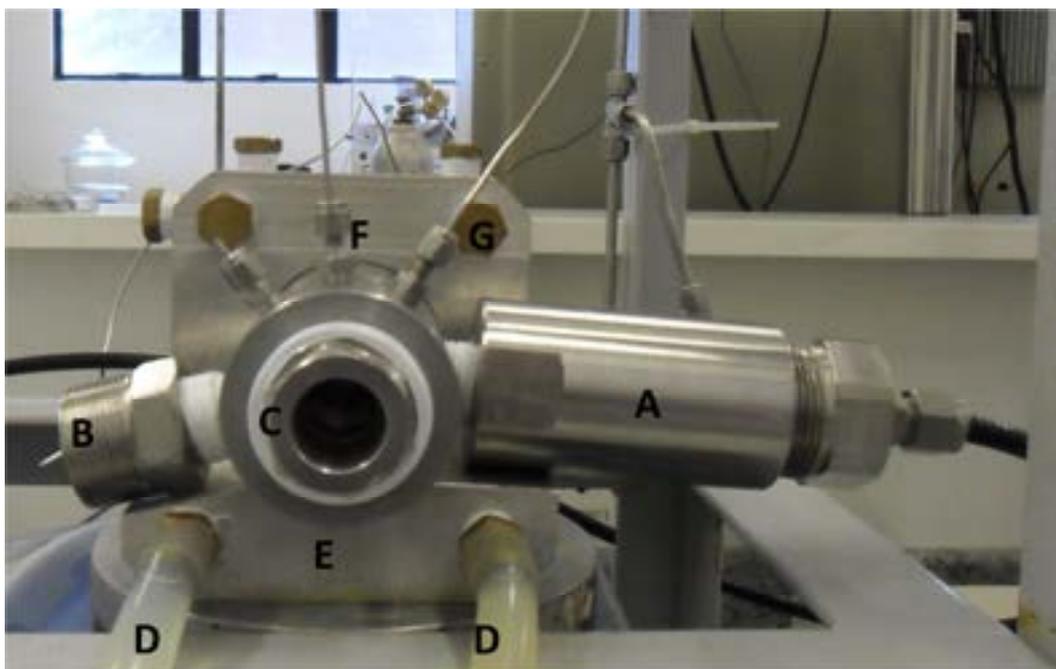


Figura 25: Célula de equilíbrio adaptada: (A) conexão da sonda NIR; janelas (B) lateral e (C) frontal; (D) mangueiras de circulação de água; (E) camisa de alumínio; e conexões para (F) termopar e (G) injeção de solvente.

O sistema de vedação na conexão da sonda é constituído por anéis de teflon que envolvem a sonda, evitando vazamentos dos fluidos do sistema. Por questões de segurança, uma vez que o sistema poderia alcançar pressões de até 200 bar dentro da célula de equilíbrio, foi desenvolvido um sistema de segurança composto por parafusos de fixação para evitar o deslocamento da sonda.

A principal vantagem deste novo aparato experimental é a presença de uma sonda imersa na mistura, o que proporciona uma maior flexibilidade para funcionar com caminhos óticos muito pequenos, adequados para as amostras com elevada absorbância, como frações de hidrocarbonetos pesados.

4.2. Procedimento Experimental

Uma série de experimentos de equilíbrio de fases foi realizada empregando o aparato experimental descrito anteriormente, baseado no método estático sintético para um sistema claro, visando comparar as pressões de transição obtidas visualmente com aquelas identificadas pela sonda NIR. Uma típica corrida experimental inicia com a adição da mistura com uma composição desejada no interior da célula. Para tal, uma quantidade precisa de soluto é pesada e inserida na célula de equilíbrio e um volume predefinido de solvente é injetado da célula com auxílio da bomba de seringa. O bloco de alumínio é mantido a uma temperatura desejada por circulação de água e a pressão é elevada até que a mistura atinja a miscibilidade completa. Durante a pressurização, a mistura é agitada continuamente através de uma barra de teflon, inserida no interior da célula e impelida com o auxílio de um agitador magnético, a fim de melhorar a miscibilidade. Após a identificação visual de miscibilidade, alguns espectros NIR são capturados e analisados enquanto a temperatura e a pressão são mantidas constantes. O sistema é considerado estável quando os espectros coletados nas mesmas condições de pressão e temperatura não apresentam diferenças nos picos de absorvância ou na linha base. Uma vez que a estabilidade é observada, um programa de despressurização é definido no controlador da bomba de seringa, em geral, a uma taxa de $3,0 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$.

Durante a despressurização, um espectro é coletado a cada 1,0 bar (o software de aquisição foi configurado para compilar 16 varreduras em um espectro). As mudanças de fase foram observadas visualmente pela janela frontal e as pressões de transição foram registradas para posterior comparação com os resultados de NIR para a validação da técnica. Para uma dada temperatura todo o processo é repetido pelo menos uma vez.

A fim de validar o método, uma mistura de uma fração intermediária de hidrocarbonetos (denominada fração HC) com dióxido de carbono foi escolhida. Esta fração foi obtida por um processo de destilação de uma amostra de petróleo, correspondendo às amostras recolhidas a 270°C e pressões de vácuo entre 0,14 e 0,01 bar. Alguns testes prévios desta fração com CO_2 mostraram transições tanto do tipo ponto de bolha como de orvalho e distintos tipos de equilíbrio de fases, a saber: líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor, sendo considerada então uma amostra adequada para testar a metodologia

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. CO_2 puro

O dióxido de carbono foi fornecido pela empresa White-Martins com 99,9% de pureza na fase líquida. Alguns espectros NIR do CO_2 puro foram coletados para referência. A Figura 26 apresenta o espectro NIR do CO_2 a 90 bar e 28 ° C, no qual podem ser observadas algumas bandas de absorção características deste composto (os maiores picos foram destacados em outra escala para permitir a visualização dos demais).

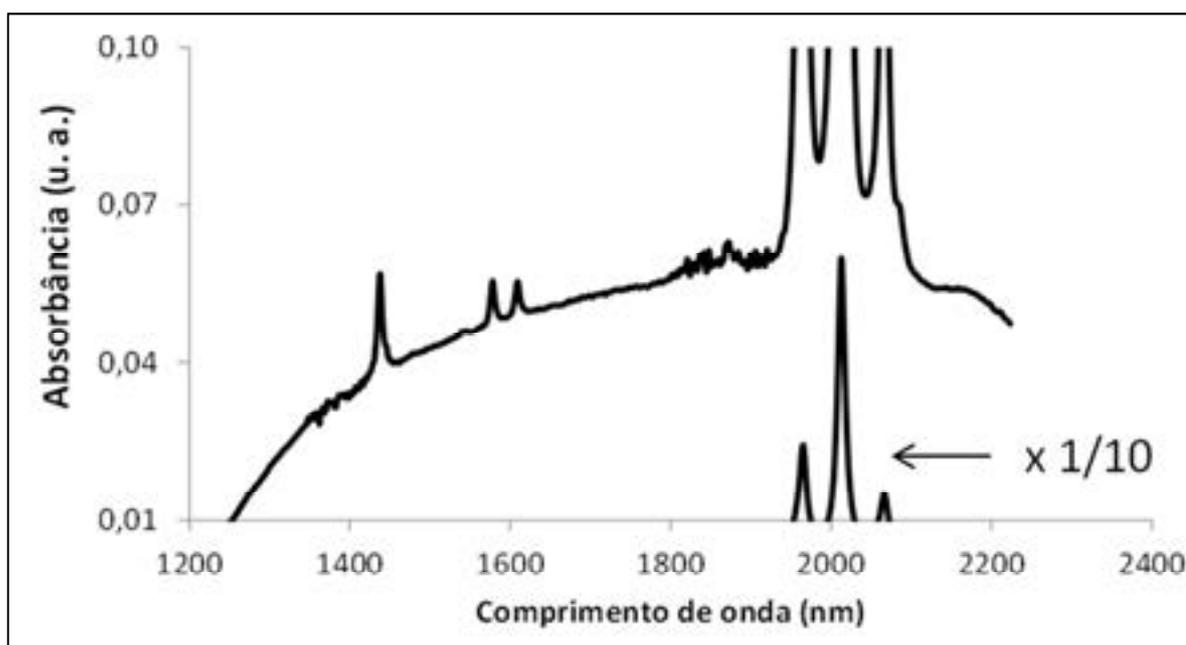


Figura 26: Espectro NIR do CO_2 a 90 bar e 28 °C.

O pico a 1440 nm corresponde à resposta da vibração de deformação axial e os demais picos são devidos à ressonância de Fermi (TAKEBAYASHI *et al.*, 2011). A maior absorção foi observada a 2013 nm, cujo sinal normalmente é dependente da densidade (BUBACK, 1995).

4.3.2. Fração HC

Os espectros NIR para a fração HC pura também foram registrados. A Figura 27 ilustra o espectro coletado também a 90 bar e 28 ° C. As faixas compreendidas entre 1600-1800 nm e 1100-1300 nm correspondem às primeiras e segundas transições harmônicas (*overtones*), respectivamente. Estas bandas são observadas nos espectros NIR de alcanos puros, cuja absorvância é diretamente proporcional ao número de carbonos (BUBACK, 1995). Mudanças significativas em função de pressão e temperatura não são esperadas para estas bandas (WORKMAN JR., 2001). Uma região de elevada absorvância foi observada acima de 2250 nm. Esta região, atribuída à detecção da rotação das ligações H-C, foi suprimida das análises devido a sua absorvância estar acima do limite de registro do espectrofotômetro,

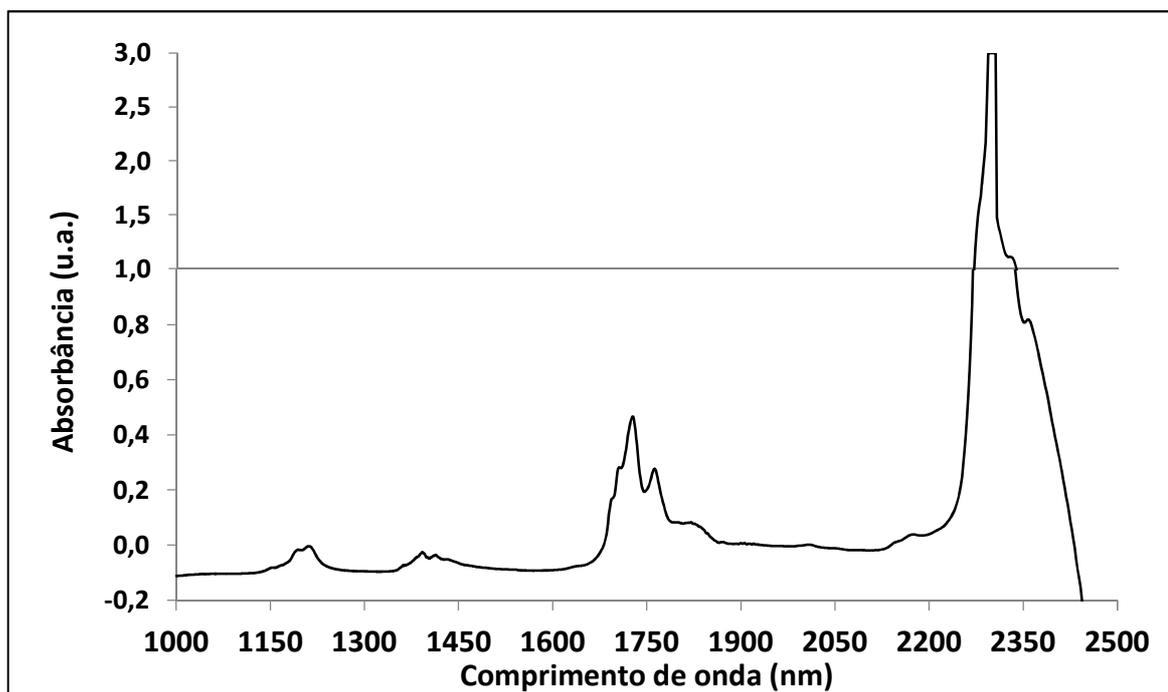


Figura 27: Espectro NIR da fração HC a 90 bar e 28 °C.

4.3.3. CO_2 + Fração HC

Após a coleta dos espectros para o CO_2 e fração HC, os experimentos foram realizados utilizando misturas e uma série de espectros foi coletada para cada condição experimental investigada. A Figura 28 mostra o espectro capturado para uma mistura de CO_2 (60% m/m) com a fração HC nas condições de temperatura e pressão de 185,0 bar e 60 °C. As maiores absorvâncias observadas em 1730 nm e 2013 nm correspondem às respostas características de cada componente (fração HC e CO_2 , respectivamente).

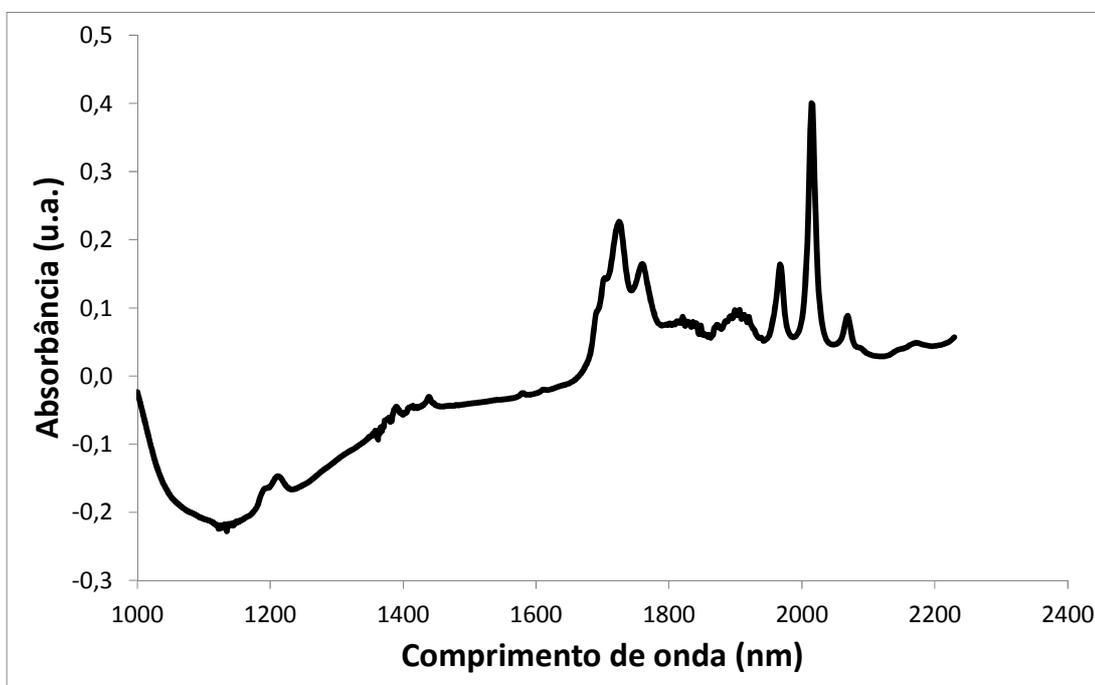


Figura 28: Espectro do sistema CO_2 (60% m/m) + Fração HC a 185 bar e 60 °C.

Durante a despressurização, conforme descrito anteriormente, espectros eram coletados a cada decréscimo de 1,0 bar e nenhuma modificação significativa dos espectros foi observada até o aparecimento das primeiras bolhas, quando uma mudança sutil ocorreu nos espectros em torno dos picos principais. Este efeito pode ser visto na Figura 29, na qual os espectros capturados entre 185,0 e 168,0 bar aparecem colapsados, enquanto os espectros equivalentes a 167,0 e 166,0 bar são deslocados para cima.

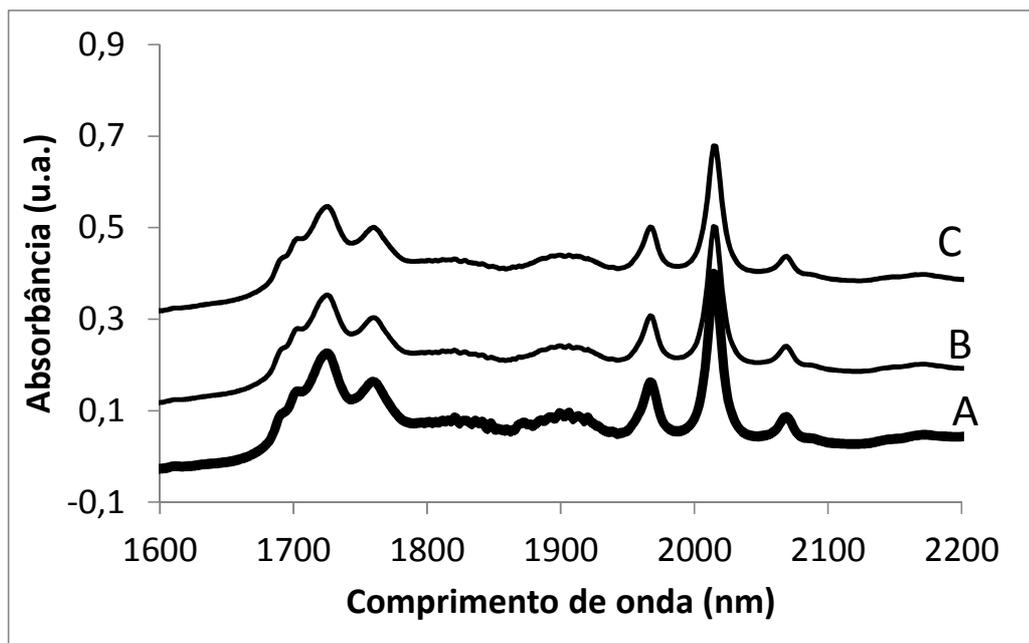


Figura 29: Deslocamento dos espectros após aparecimento das primeiras bolhas no sistema CO_2 (60% m/m) + Fração HC a 60°C : (A) 185,0 a 168,0 bar coletados a cada 1 bar, (B) 167,0 bar e (C) 166,0 bar.

Embora a mudança espectral seja óbvia, outras formas são mais adequadas para visualizar as alterações dos espectros. Inicialmente foi verificado que o somatório de cada espectro individualmente poderia fornecer uma forma mais prática de identificação da transição de fases. A Figura 30 apresenta o somatório das absorbâncias de cada espectro da Figura 29 em função da pressão. Este somatório foi tomado na região entre 1600 e 2230 nm, evitando os valores de absorbância acima da detecção do equipamento, conforme citado anteriormente.

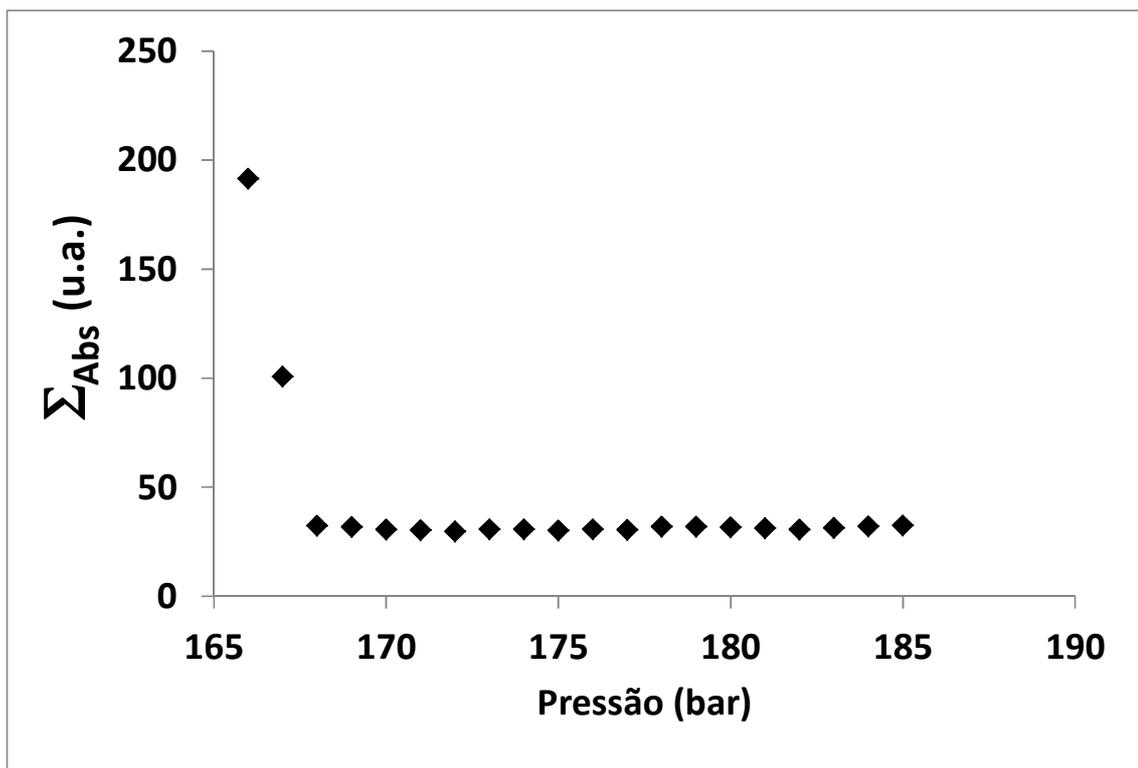


Figura 30: Somatório das absorvâncias entre 1600 e 2230 nm de cada espectro apresentado na Figura 29 em função da pressão.

É possível verificar que no momento da transição de fases, detectada visualmente a 167,0 bar, o somatório das absorvâncias tem um crescimento abrupto, ocorrido em função do deslocamento de todo o espectro para maiores absorvâncias. É possível ressaltar este efeito através do uso das derivadas do somatório em função da pressão, nos casos em que a variação do somatório não seja tão significativa.

Este procedimento foi aplicado nos resultados de experimentos em diferentes composições de CO₂ e fração HC. Porém, uma forma mais conveniente para detectar as mudanças de fase é obtida através da relação dos picos equivalentes a cada um dos compostos da mistura. A Figura 31 apresenta a relação entre a absorvância a 2013 nm (CO₂) e 1730 nm (HC), após a correção de linha base (Anexo 6.2), nos espectros da mistura CO₂ (60% m/m) + Fração HC em duas réplicas realizadas na mesma temperatura de 60 °C.

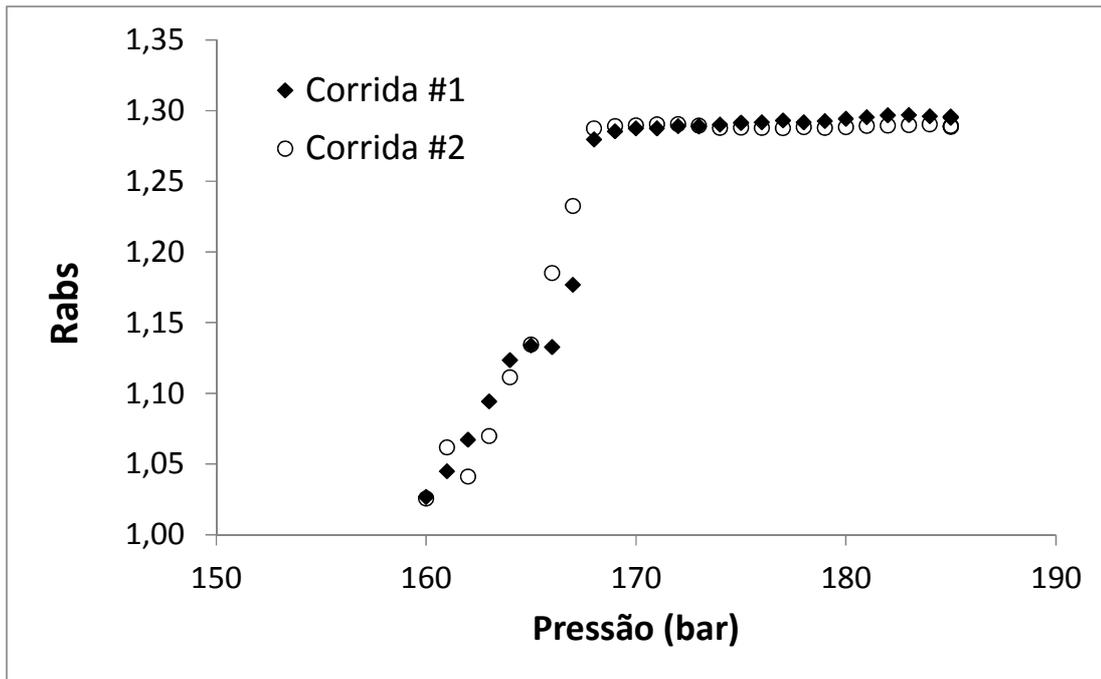


Figura 31: Razão de absorvância do sistema CO₂ (60% m/m) + Fração HC na temperatura de 60 °C em duas réplicas de medidas.

Enquanto a mistura está acima da pressão de transição, num estado homogêneo, não há alterações na composição e a relação entre os picos de absorção é constante. Assim que as primeiras bolhas surgem, esta relação é modificada devido à alteração da composição em ambas as fases do sistema.

Pressões de orvalho também foram identificadas pelo método acima descrito. A Figura 32 mostra duas transições do tipo PO visualizadas em sistemas com 80% e 90% em massa de CO₂ a 60 ° C. Nestas transições, em contraste com a transição mostrada anteriormente, a relação mostra um aumento após a mudança de fase.

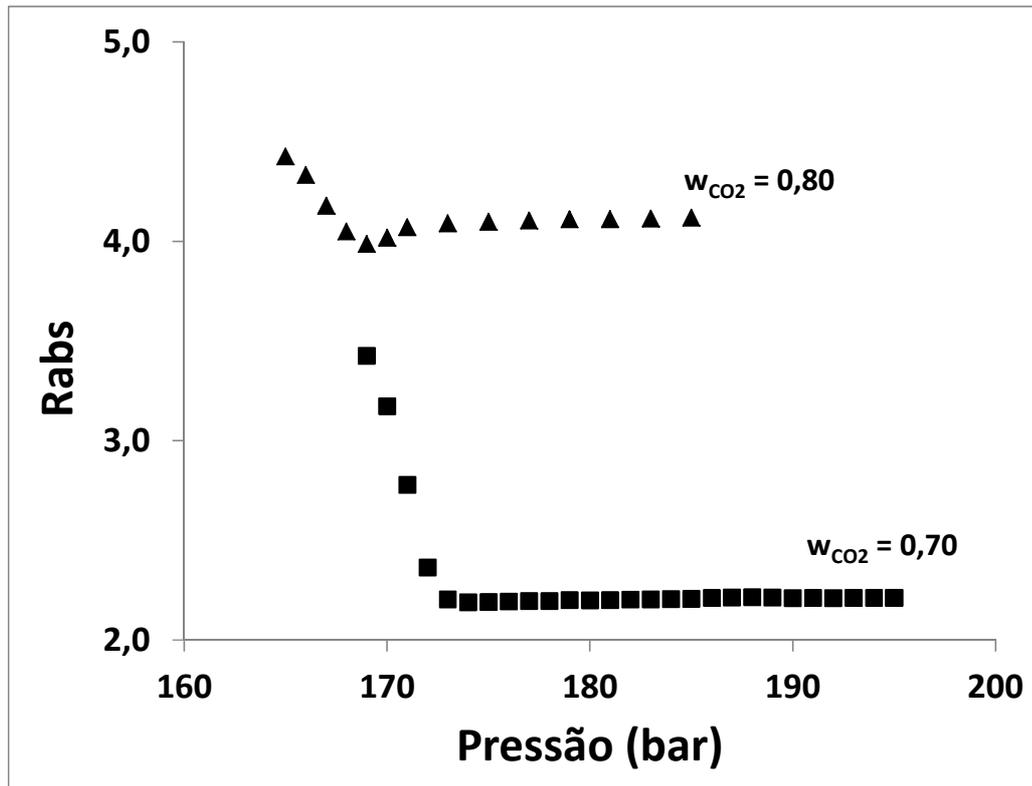


Figura 32: Razão de absorvância do sistema CO₂ + Fração HC na temperatura de 60 °C em diferentes frações mássicas de CO₂: (■) 0,70 e (▲) 0,80.

A diferença no comportamento da razão de absorvância entre as transições observadas nas Figura 31 e Figura 32 representa o grande diferencial da metodologia proposta. Na transição do tipo pressão de bolha, espera-se uma redução na concentração de CO₂ na fase líquida após o surgimento da segunda fase. De forma contrária, na transição do tipo pressão de orvalho, ocorrerá um aumento da concentração de CO₂ na fase vapor. Este diferencial é de fundamental importância para a metodologia que será aplicada em sistemas escuros, nos quais a identificação visual não será possível. A Figura 33 apresenta a razão de absorvância a 60 °C do sistema CO₂ + Fração HC em diferentes composições.

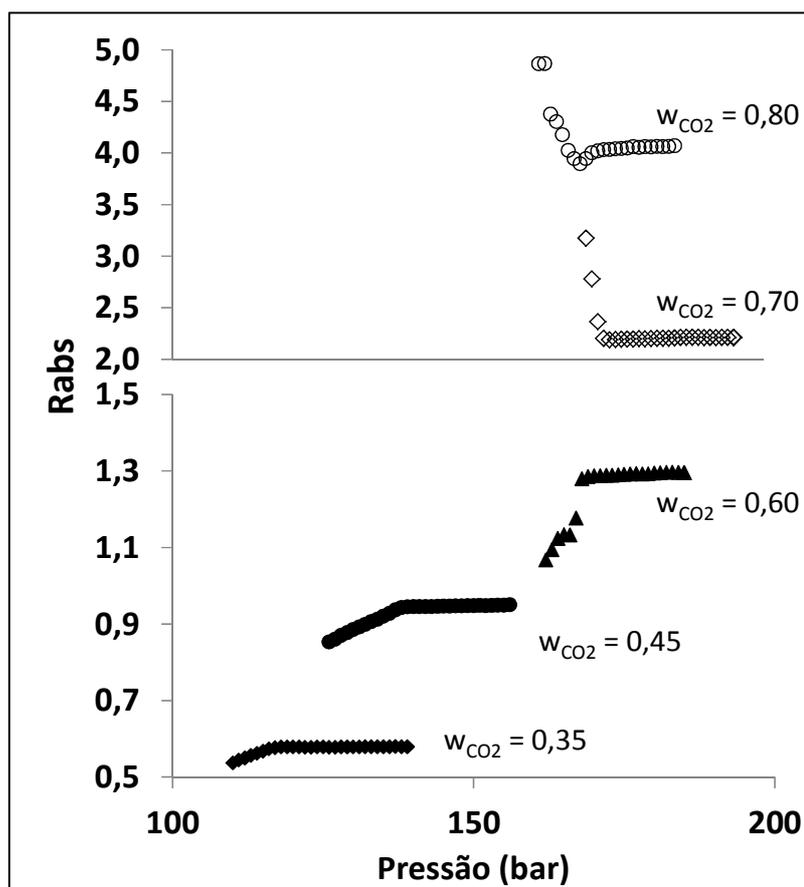


Figura 33: Razão de absorbância do sistema CO₂ + Fração HC na temperatura de 60 °C em diferentes frações mássicas de CO₂: (◆) 0,35; (●) 0,45; (▲) 0,60; (◇) 0,70; e (○) 0,80. Os símbolos preenchidos representam PB e os símbolos vazados, PO.

A partir da Figura 33 é possível verificar a diferença de comportamento da razão de absorbância em função da composição. As transições com concentrações de CO₂ até 60% m/m, que apresentam decréscimo da razão após o surgimento da nova fase, coincidem com a identificação visual de ponto de bolha (símbolos preenchidos na figura). Para as concentrações de CO₂ de 70 e 80% m/m, que apresentaram comportamento inverso, foram identificadas visualmente como pontos de orvalho. É possível notar ainda que o valor das razões de absorbância iniciais de cada composição, na região monofásica, é diretamente proporcional à concentração de CO₂ na mistura, uma vez que a intensidade dos picos de absorbância relativos a cada substância depende da concentração.

Alterações significativas também foram detectadas pelo método em transições de fases do tipo LL e LLV. A mesma interpretação apresentada anteriormente pode ser aplicada para estas transições. No entanto, em algumas condições, as duas fases líquidas podem ter

densidades semelhantes e permanecer misturadas na célula inteira, e, conseqüentemente, no caminho ótico da sonda. A Figura 34 apresenta a relação de absorvância para o sistema CO₂ (60% m/m) + Fração HC a 30 ° C, com transições LL e LLV indicadas pelas setas.

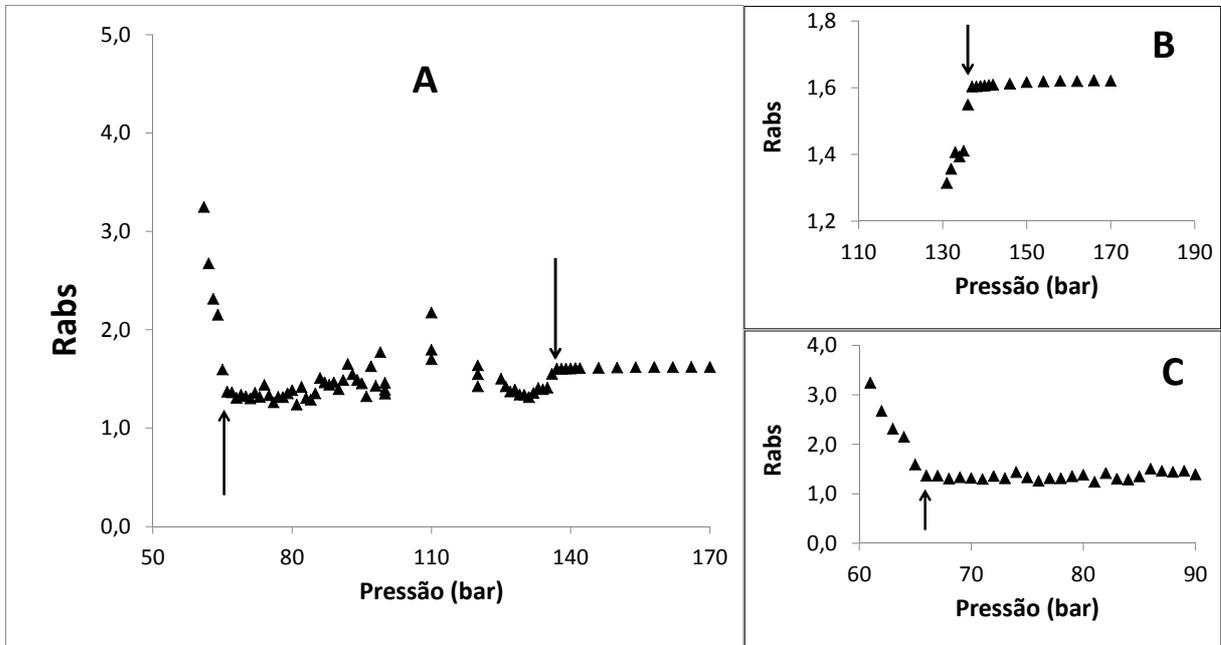


Figura 34: Razão de absorvância do sistema CO₂ (60% m/m) + Fração HC a 30 °C, indicando (A) transições do tipo LL e LLV (setas), com detalhes na (B) transição LL e (C) LLV.

Na Figura 34(B) é possível visualizar em detalhe a transição LL, indicando comportamento similar ao da transição no ponto de bolha. Na Figura 34(C) é apresentada a transição LLV, com comportamento semelhante ao da transição no ponto de orvalho.

As transições do tipo LL apresentaram comportamento diferenciado de acordo com a composição da mistura. A Figura 35 apresenta transições do tipo líquido-líquido na temperatura de 30 °C em diferentes composições.

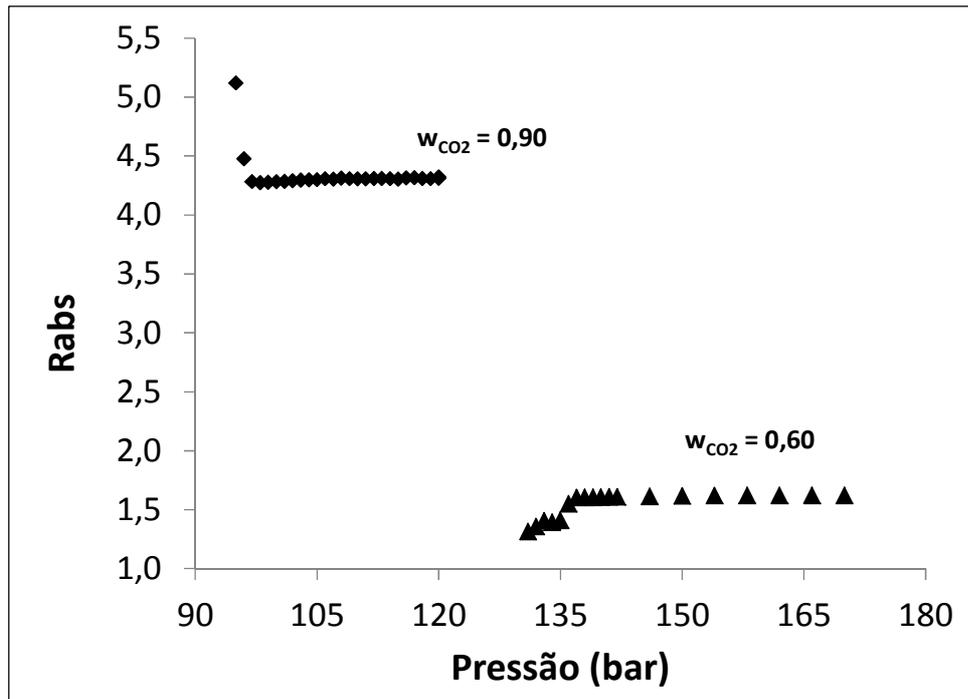


Figura 35: Razão de absorvância do sistema CO₂ + Fração HC na temperatura de 30 °C em diferentes frações mássicas de CO₂: (▲) 0,60 e (◆) 0,90.

Verificou-se, após a construção do diagrama Pressão-composição ($P-w$) para a temperatura de 30 °C apresentado na Figura 36, que as duas transições representam diferentes posições no diagrama $P-w$. Este comportamento indica que no sistema com fração mássica de CO₂ igual a 0,60, a nova fase formada é mais rica em CO₂, enquanto na fase inicial a concentração é diminuída. Com fração mássica de CO₂ igual a 0,90 observa-se comportamento oposto.

Esta característica do método proposto consiste num importante diferencial, pois além da identificação da transição de fases, é possível obter informações composicionais sobre as fases, que são extremamente importantes na construção dos diagramas de fases e na interpretação dos resultados.

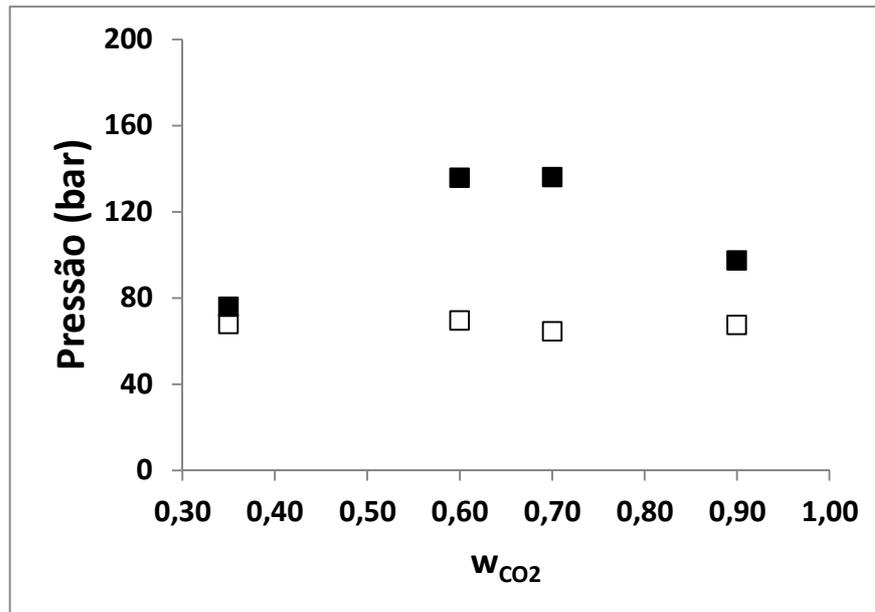


Figura 36: Diagrama Pressão-composição ($P-w$) da mistura CO_2 + Fração HC na temperatura de $30^\circ C$, apresentando transições do tipo (■) LL e (□) LLV.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos em relação à transição de fases adotando a técnica da razão de absorbâncias em comparação com a observação visual. A Figura 37 apresenta os mesmos resultados, mostrando a relação entre os valores das pressões de transição obtidas por meio de observação visual e com a técnica de espectrofotometria de infravermelho próximo, cujo coeficiente de correlação foi de 0,999.

Tabela 13: Resultados das medidas de equilíbrio de fases identificadas pelos métodos visual e NIR no sistema CO₂ + fração HC em diferentes composições e temperaturas.

w _{CO2}	T (°C)	Tipo de transição	Pressão (bar)		Desvio (%)
			Visual	NIR	
0,35	20	LL	68,5	69,0	-0,7
		LLV	56,4	56,0	0,7
	30	LL	75,9	75,0	1,2
		LLV	67,9	67,0	1,3
	40	LV (PB)	87,6	84,0	4,1
	60	LV (PB)	119,0	119,0	0,0
0,45	20	LL	87,5	88,0	-0,6
		LLV	54,9	54,0	1,6
	40	LV (PB)	101,5	102,0	-0,5
	60	LV (PB)	137,5	138,0	-0,4
0,60	20	LLV	55,0	58,0	-5,5
	30	LL	135,7	137,0	-1,0
		LLV	69,5	67,0	3,6
	40	LV (PB)	137,5	138,0	-0,4
	60	LV (PB)	167,9	168,0	-0,1
0,70	30	LL	136,0	136,0	0,0
		LLV	64,5	66,0	-2,3
	40	LV (PO)	146,0	144,0	1,4
	60	LV (PO)	175,0	174,0	0,6
0,80	40	LV (PO)	134,0	139,0	-3,7
	60	LV (PO)	170,5	169,0	0,9
0,90	20	LL	83,5	84,0	-0,6
	30	LL	97,4	97,0	0,4
		LLV	67,5	64,0	5,2
	40	LV (PO)	118,1	118,0	0,1
	60	LV (PO)	158,0	159,0	-0,6

A excelente correlação entre as duas técnicas (NIR e visual), incluindo diferentes tipos de transições, mostrou que a metodologia proposta é capaz de identificar as pressões de transição de sistemas envolvendo petróleo e CO₂. A metodologia foi empregada com sucesso, mesmo em transições mais complexas, como na aparição de uma terceira fase. Outro aspecto de grande importância reside na capacidade de identificar variações composicionais do meio que indiquem o tipo de transição, após o devido tratamento matemático dos resultados.

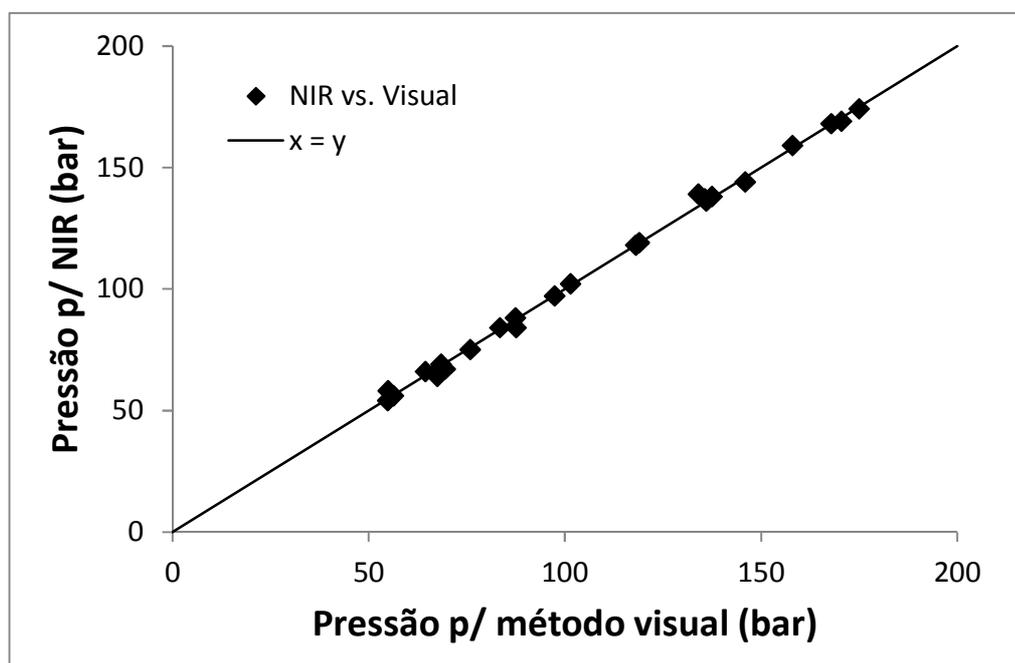


Figura 37: Correlação entre os resultados obtidos pelos métodos visual e NIR para o sistema CO₂ + Fração HC.

4.4. Conclusões parciais

A utilização da espectroscopia NIR através de uma sonda no interior de uma célula de equilíbrio mostrou-se eficiente para a identificação de transições de fases de sistemas complexos envolvendo CO₂ e petróleo, sendo validada pela observação visual. Esta identificação foi verificada em diversos aspectos como o deslocamento da linha base dos espectros e variações nos picos representativos dos componentes da mistura.

Com o devido tratamento matemático dos resultados, foi possível distinguir pressões de bolha e de orvalho, através da avaliação qualitativa da variação da fração molar do CO₂ nas fases do sistema. Esta característica será de fundamental importância para a interpretação dos resultados em sistemas escuros, quando não for possível identificar visualmente as transições.

5. CONCLUSÕES FINAIS

O estudo do comportamento de fases em misturas envolvendo CO₂ e frações de hidrocarbonetos permitiu identificar as diversas formas de interação entre o dióxido de carbono e diferentes componentes do petróleo. Verificou-se que uma caracterização baseada em dados de densidade e pressão de vapor é suficiente para estimar as propriedades críticas das frações.

Nos cálculos de equilíbrio de fases com a EDE-PR, os sistemas mais simples puderam ser descritos com parâmetros de interação binária estimados de maneira global, ou seja, um único conjunto de parâmetros para todas as temperaturas investigadas. Contudo, quando comportamentos mais complexos foram observados, foi necessário utilizar os coeficientes de interação binária (CIB) em função da temperatura. Neste caso, para que os modelos representem com sucesso o comportamento de misturas deste tipo, faz-se necessária esta abordagem. Os CIB assim estimados foram adequados para predição do comportamento de fases das misturas das frações e dos tipos de equilíbrio da mistura utilizando apenas informações dos sistemas binários. Observou-se ainda que coeficientes de interação binária entre frações intermediárias de hidrocarbonetos podem ser desprezados sem prejuízo da qualidade da predição da EDE-PR. Esta metodologia pode ser aplicada no estudo de equilíbrio de fases de sistemas petróleo-CO₂, desde que todas as frações destiladas, bem como os componentes mais leves, sejam devidamente caracterizadas e medidas em sistemas binários com o solvente.

Esta forma de caracterização por frações pode ser completada com a medição de dados de equilíbrio em frações mais pesadas. Como nestes sistemas não é possível utilizar o método visual, o aparato e a metodologia propostos utilizando o NIR para medição de dados de equilíbrio de fases em sistemas escuros pode ser empregado. O aparato foi validado com sucesso em sistemas claros, permitindo obter resultados com reprodutibilidade em variadas condições de pressão, temperatura e composições. Com o devido tratamento matemático dos espectros em função da pressão na célula, foi possível ainda identificar de forma clara as transições mais complexas como o início da formação de duas fases líquidas ou o surgimento de uma terceira fase na forma de vapor.

As metodologias de fracionamento, caracterização e medição de equilíbrio de frações com CO₂ propostas neste trabalho podem ser utilizadas em sistemas reais de forma simples, gerando dados confiáveis para estimar o comportamento de fases em sistemas envolvendo petróleo e CO₂.

Para futuros trabalhos envolvendo frações destiladas de petróleo, recomenda-se seguir os procedimentos da norma ASTM D2892 (ASTM INTERNATIONAL, 2012), a fim de obter frações em diferentes petróleos que possam ser comparáveis.

O presente trabalho pode ser estendido aos sistemas CO₂ + fração F4 e CO₂ + petróleo original com utilização do aparato experimental e da metodologia de identificação das transições de fases aqui apresentados. Os dados de equilíbrio de fases do sistema CO₂ + fração F4 podem ser utilizados para estimação dos coeficientes de interação binária (CIB) e os resultados do sistema CO₂ + petróleo verificariam a validade dos CIB para as quatro frações.

O aparato apresentado neste trabalho para identificação das transições de fases por espectroscopia NIR deve ser mais explorado, investigando diferentes tipos de sistemas, claros e escuros, visando consolidar o procedimento experimental e de tratamento de resultados como uma nova metodologia de equilíbrio de fases, facilmente aplicável em sistemas complexos.

6. ANEXOS

6.1. Otimização pelo método de Enxame de Partículas

O método de Enxame de Partículas, desenvolvido por Kennedy e Eberhart (1995), simula o comportamento social de grupos de animais, como pássaros e peixes, na busca do valor ótimo global de uma função (ZHANG *et al.*, 2011). Este método, assim como outros similares, consiste em etapas de exploração da função no espaço de busca (intervalo das variáveis de entrada) e de estratégias de aprendizado para o direcionamento eficiente do valor ótimo.

A otimização de uma função objetivo (mínimo ou máximo), com a utilização do método de Enxame de Partículas (PSO, do inglês *Particle Swarm Optimization*), é iniciada por um conjunto de possíveis soluções (partículas) geradas aleatoriamente dentro dos limites de cada variável de entrada da função. Após a avaliação inicial da função objetivo, cada partícula é modificada dentro do espaço de busca de acordo com a sua melhor posição e com a melhor posição de todas as partículas.

A cada passo, a modificação leva em conta uma probabilidade aleatória, ou seja, permitindo a partícula a se mover de forma estocástica em cada iteração. Este método possui diversas variantes, que permitem otimizar de forma genérica ou específica qualquer problema de otimização de uma função. A independência de cada partícula dentro de uma iteração torna o algoritmo facilmente paralelizável, tornando-o bastante eficiente nos modernos computadores disponíveis atualmente.

A forma esquemática do algoritmo empregado neste trabalho é apresentada a seguir:

Algoritmo PSO

1. Gerar aleatoriamente N partículas (vetores com dimensão M, onde M é o número de variáveis da função);
2. Avaliar da função objetivo (FO) para cada uma das partículas e determinar a partícula que obteve o melhor valor (máximo ou mínimo): $xbest_{global}$;
3. Calcular velocidades (v_i) de cada partícula:

$$v_i = w_a * v_i + w_b * p_b(xbest_i - x_i) + w_c * p_c(xbest_{global} - x_i)$$

Onde w_a , w_b e w_c são pesos para cada uma das parcelas, p_b e p_c são valores aleatórios entre 0 e 1, representando as probabilidades, $xbest_i$ são os vetores com os valores de cada partícula que resultaram em seus melhores valores de FO, $xbest_{global}$ é o vetor da partícula que resultou no menor valor da FO até a iteração atual e x_i é a posição atual de cada partícula.

4. Deslocar a partícula:

$$x_i = x_i + v_i$$

5. Calcular a FO para cada partícula;
6. Identificar a melhor posição de cada partícula até o momento ($xbest_i$) e a melhor posição global ($xbest_{global}$).
7. Avaliar um critério de parada.
8. Se o critério não for atendido, retornar ao passo 3.

6.2. Correção de linha base

Com o objetivo de avaliar a variação relativa do comportamento dos picos de absorbância do espectro do infravermelho próximo correspondentes aos diferentes compostos das misturas em função da pressão, foi desenvolvida uma metodologia simplificada de quantificação dos picos em relação à linha base de cada espectro. Esta correção se mostrou necessária em função do deslocamento completo dos espectros em algumas situações.

Para cada transição de fases, o conjunto de espectros coletados em diferentes pressões, numa temperatura específica, é analisado para definição do comprimento de onda referente à linha base. O valor do pico de cada composto é então descontado do valor da linha base em cada espectro. A Figura 38 apresenta um exemplo de espectros NIR com indicação do ponto escolhido para correção da linha base.

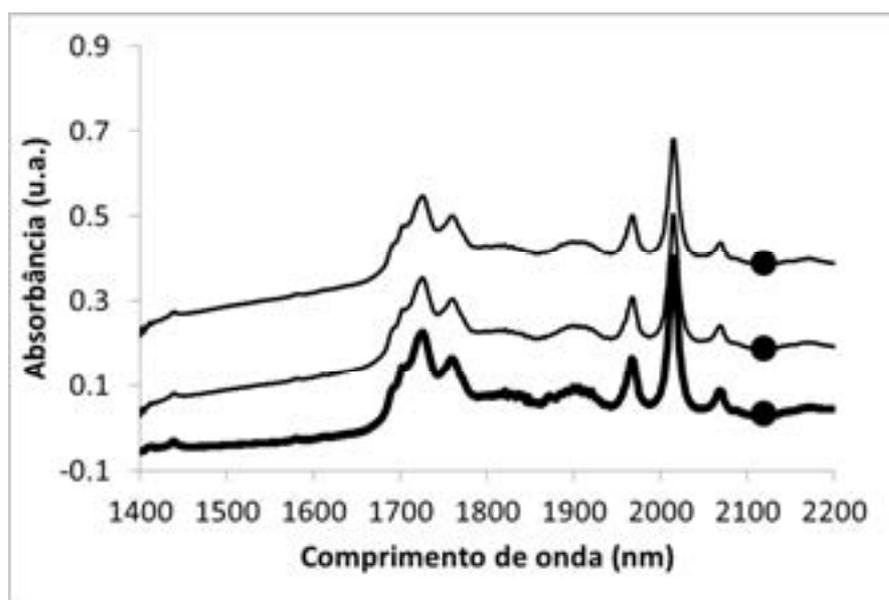


Figura 38: Exemplo de espectros NIR antes e após aparecimento das primeiras bolhas no sistema CO₂ + Fração HC a 60 °C e pontos de linha base.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, T. **Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling**. Houston: Gulf Publishing Company, 2007.

AHMED, T.; MEEHAN, D. N. **Advanced Reservoir Management and Engineering**. 2^a. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. **Enhanced Oil Recovery: Field Planning and Development Strategies**. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2010.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. **Energy & Fuels**, 16, 2002. 1287-1295.

ASTM INTERNATIONAL. **D2892 - Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum**. ASTM International. West Conshohocken, EUA. 2012. (D2892).

AYIRALA, S. C.; RAO, D. N. Miscibility Determination from Gas-Oil Interfacial Tension and P-R Equation of State. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 85 (3), 2007. 302-312.

BAKER, L. E.; PIERCE, A. C.; LUKS, K. D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, SPE 9806-PA. **SPE Journal**, v. 22, p. 731-742, 1982.

BROWN, R. L.; STEIN, S. E. Boiling Point Data. In: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry WebBook**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, v. NIST Standard Reference Database Number 69, 2012. <http://webbook.nist.gov> (acessado em 15 setembro 2012).

BUBACK, M. Near Infrared Spectroscopy of Fluid Phases. **Journal of Molecular Structure**, 347, 1995. 113-130.

CAMACHO-CAMACHO, L. E.; GALICIA-LUNA, L. A.; ELIZALDE-SOLIS, O.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Z. New isothermal vapor–liquid equilibria for the CO₂ + n-nonane, and CO₂ + n-undecane systems. **Fluid Phase Equilibria**, 259, 2007. 45-50.

CHEN, Z. **Reservoir Simulation: Mathematical Techniques in Oil Recovery**. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), 2007.

CHIRICO, R. D.; NGUYEN, A.; STEELE, W. V.; STRUBE, M. M. Vapor Pressure of n-Alkanes Revisited. New High-Precision Vapor Pressure Data on n-Decane, n-Eicosane, and n-Octacosane. **Journal of Chemical Engineering Data**, 34, 1989. 149-156.

CISMONDI, M.; RODRÍGUES-REARTES, S. B.; MILANESIO, J. M.; ZABALOY, M. S. Phase Equilibria of CO₂ + n-Alkane Binary Systems in Wide Ranges of Conditions: Development of Predictive Correlations Based on Cubic Mixing Rules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6232-6250, 2012.

COLGATE, S. O.; SIVARAMAN, A.; DEJSUPA, C. Acoustic cavity method for sonic speed measurements in liquids and stock tank oils. **Fluid Phase Equilibria**, 79, 1992. 221-229.

COLGATE, S. O.; SIVARAMAN, A.; DEJSUPA, C.; MCGILL, K. Acoustic resonance determination of sonic speed and dew points in a natural-gas mixture and retrograde condensate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 23, 1991. 647-652.

DANESH, A. **PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

DEITERS, U. K.; SCHNEIDER, G. M. High pressure phase equilibria: experimental methods. **Fluid Phase Equilibria**, 29, 1986. 145-160.

DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004). **Fluid Phase Equilibria**, 288, 2010. 1-54.

DONNEZ, P. **Essentials of Reservoir Engineering**. Paris: Editions Technip, 2007.

FIROOZABADI, A. **Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs**. New York: McGraw-Hill, 1999.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, 300, 2011. 1-69.

GOODYEAR, S. G.; HAWKYARD, I. R.; MASTERS, J. H. K.; WOODS, C. L.; JAYASEKERA, A. J.; BALBINSKI, D. E. Subsurface Issues for CO₂ Flooding of UKCS Reservoirs. **Chemical Engineering Research and Design**, 81 (3), 2003. 315-325.

HORSFIELD, B.; RULLKÖTTER, J. Diagenesis, Catagenesis, and Metagenesis of Organic Matter. In: MAGOON, L. B.; DOW, W. G. **The petroleum system - from source to trap**: AAPG Memoir 60. Tulsa: AAPG, 1994. Cap. 10, p. 189-199.

KANDIL, M. E.; MARSH, K. N.; GOODWIN, A. R. H. A re-entrant resonator for the measurement of phase boundaries: dew points for (0.4026CH₄ + 0.5974C₃H₈). **Journal of Chemical Thermodynamics**, 37, 2005. 684-691.

KOKAL, S. L.; SAYEGH, S. G. Phase behavior and physical properties of CO₂-saturated heavy oil and its constitutive fractions: Experimental data and correlations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 9 (4), p. 289-302, 1993.

LEE, D. W.; NO, H. C.; SONG, C. Measurement of two-phase mixture level using an ultrasonic method. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 29, 2005. 609-614.

LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. **Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences**, 37 (3), 1901. 49-69.

LINO, U. R. A. **Case History of Breaking a Paradigm**: Improvement of an Immiscible Gas-Injection Project in Buracica Field by Water Injection at Gas/Oil Contact. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2005.

LIU, K.; WU, Y.; MCHUGH, M. A.; BALED, H.; ENICK, R. M.; MORREALE, B. D. Equation of state modeling of high-pressure, high-temperature hydrocarbon density data. **The Journal of Supercritical Fluids**, 55, 2010. 701-711.

MANRIQUE, E.; THOMAS, C.; RAVIKIRAN, R.; IZADI, M.; LANTZ, M.; ROMERO, J.; ALVARADO, V. **EOR**: Current Status and Opportunities. SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, EUA: SPE. 2010. 24-28 abril.

- MARTEAU, P.; TOBALY, P.; RUFFIER-MERAY, V.; BARREAU, A. In situ determination of high pressure phase diagrams of methane-heavy hydrocarbon mixtures using an infrared absorption method. **Fluid Phase Equilibria**, 119, 1996. 213-230.
- MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice**. 2. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
- MEHL, A.; NASCIMENTO, F. P.; FALCÃO, P. W.; PESSOA, F. L. P.; CARDOZO-FILHO, L. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling. **Journal of Thermodynamics**, 2011. 1-11.
- MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability. **Fluid Phase Equilibria**, 9, 1982a. 1-19.
- MICHELSEN, M. L. The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-split Calculation. **Fluid Phase Equilibria**, 9, 1982b. 21-40.
- MME. **Balço Energético Nacional 2012 - Ano base 2011: Síntese do Relatório Final**. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, p. 18-19. 2012.
- MORGAN, D. L.; KOBAYASHI, R. Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the C₁₀-C₂₈ range. **Fluid Phase Equilibria**, 97, 1994. 211-242.
- NIEUWOUDT, I.; DU RAND, M. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. **The Journal of Supercritical Fluids**, 22 (3), 2002. 185-199.
- NOVOSAD, Z. EOR by rich gas injection - the role of multiple liquid phases in crude oil-solvent miscibility development. **Fluid Phase Equilibria**, 52, 1989. 263-274.
- ORR JR., F. M.; JENSEN, C. M. Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagrams for CO₂/Crude-Oil Systems. **SPE Journal**, 24 (5), 1984. 485-497.
- PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2007.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 15 (1), 1976. 59-64.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5^a. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

POLISHUK, I.; WISNIAK, J.; SEGURA, H. Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide–heavy n-alkanes. **Chemical Engineering Science**, v. 58 (12), p. 2529-2550, 2003.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3^a. ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

RIAZI, M.; SOHRABI, M.; BERNSTONE, C.; JAMIOLAHMADY, M.; IRELAND, S. Visualisation of mechanisms involved in CO₂ injection and storage in hydrocarbon reservoirs and water-bearing aquifers. **Chemical Engineering Research and Design**, 89 (9), 2011. 1827-1840.

ROBIN, M.; BEHOT, J.; SYGOUNI, V. CO₂ Injection in Porous Media: Observations on Glass Micromodels Under Reservoir Conditions. **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, Tulsa, OK, USA, 14-18 Abr. 2012.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1^a. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSSANT, C.; FONTAINE, B.; GOODMAN, D. F. M. Playdoh: A lightweight Python library for distributed computing and optimisation. **Journal of Computational Science**, 2011. online.

SCHECAIRA, F. S.; BRANCO, C. C. M.; SOUZA, A. L. S.; PINTO, A. C. C.; HOLLEBEN, C. R. C.; JOHANN, P. R. S. **IOR: The Brazilian Perspective**. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, EUA: SPE. 2002. 13-17 abril.

SHAIKH, J. A.; SAH, P. Experimental PVT data needed to develop EoS Model for EOR Projects. **SPE Enhanced Oil Recovery Conference**, Kuala Lumpur, Malaysia, 19-21 Jul. 2011.

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

TAKEBAYASHI, Y.; SAGISAKA, M.; SUE, K.; YODA, S.; HAKUTA, Y.; FURUYA, T. Near-Infrared Spectroscopic Study of a Water-in-Supercritical CO₂ Microemulsion as a Function of the Water Content. **The Journal of Physical Chemistry B**, 115, 2011. 6111-6118.

TOCHIGI, K.; NAMAÉ, T.; SUGA, T.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; RAMOS, M. C.; MCCABE, C. Measurement and prediction of high-pressure vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide + n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane. **The Journal of Supercritical Fluids**, 55, 2010. 682-689.

WANG, P.; POPE, G. A. Proper Use of Equations of State for Compositional Reservoir Simulation. **Journal of Petroleum Technology**, 53 (7), July 2001. 74-81.

WHITSON, C. H.; BRULÉ, M. R. **Phase Behavior - SPE Monograph Henry L. Doherty Series**. Richardson: SPE, v. 20, 2000.

WORKMAN JR., J. **Functional Groupings and Calculated Locations in Nanometers (NM) For NIR Spectroscopy**. Burlington: Academic Press, v. I, 2001. 183-191 p.

YOUNG, C. L. Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures. **Pure & Applied Chemistry**, 58 (12), 1986. 1564-1572.

YU, J.; WANG, S.; TIAN, Y. Experimental determination and calculation of thermodynamic properties of CO₂ + octane to high temperatures and high pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 246, 2006. 6-14.

ZHANG, H.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RANGAIAH, G. P. A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium. **The Open Thermodynamics Journal**, 2011. 71-92.

