

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – CCT
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO – LENEP

BÁRBARA LÚCIA DE MELO RABELO

MODELAGEM DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO
DE SISTEMAS CONTENDO CO₂-HIDROCARBONETOS

MACAÉ – RJ
2011

BÁRBARA LÚCIA DE MELO RABELO

MODELAGEM DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO
DE SISTEMAS CONTENDO CO₂-HIDROCARBONETOS

MONOGRAFIA APRESENTADA AO CENTRO
DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE
FLUMINENSE, COMO PARTE DAS
EXIGÊNCIAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE BACHAREL EM ENGENHARIA DE
EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

ORIENTADOR: **ADOLFO PUIME PIRES**

MACAÉ – RJ

2011

MODELAGEM DO COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO
DE SISTEMAS CONTENDO CO₂-HIDROCARBONETOS

BÁRBARA LÚCIA DE MELO RABELO

MONOGRAFIA APRESENTADA AO CENTRO
DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE
FLUMINENSE, COMO PARTE DAS
EXIGÊNCIAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE BACHAREL EM ENGENHARIA DE
EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

Apresentada em outubro de 2011.

Comissão Examinadora:

Prof. Adolfo Puime Pires (D.Sc, Engenharia de Reservatório – LENEP/CCT/UENF).
(Orientador)

José Ricardo Siqueira (D.Sc, Meteorologia – LAMET/CCT/UENF).

Viatcheslav Ivanovich Priimenko (Ph.D., Matemática Aplicada – LENEP/CCT/UENF).

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, aos meus pais Amaury e Marialva, em especial ao meu marido Thiago que sempre esteve ao meu lado e aos meus filhos Pedro e Thiago que me dão esperanças para traçar uma brilhante trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por suas bênçãos imensuráveis, pela minha vida e saúde, as quais sem estas não poderia concluir este trabalho.

Aos meus pais e familiares, pelo apoio e confiança depositados em mim sem medidas, incentivando-me para que eu lutasse pelos meus sonhos.

Ao meu marido Thiago, por ter sido meu alicerce, sempre esteve ao meu lado me incentivando e admirando meu trabalho e me mantendo firme e determinada no término desta monografia.

Gostaria de agradecer em especial ao meu querido amigo Diogo pelos momentos de companheirismo e amizade primordiais ao meu desempenho.

Gostaria de agradecer ao professor e orientador Adolfo em especial pela paciência e confiança depositados em mim. Por todo conhecimento adquirido ao longo das disciplinas, da iniciação científica e na realização deste projeto.

Ao Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, pela infraestrutura, aos professores e amigos, pela dedicação, carinho, conhecimentos e experiências que serão úteis em minha vida pessoal e profissional.

Agradeço também à Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro, concedido através do Programa de Recursos Humanos PRH-20, com uma bolsa de iniciação científica.

LISTA DE FIGURAS

1 – Diagrama de fases P×T do CO ₂	14
2 – Processos de deslocamento miscível de óleo pela injeção alternada de água e CO ₂	14
2.1 – Diagrama pressão-composição a temperatura constante para um sistema binário.....	21
2.2 – Diagrama ternário (temperatura e pressão constantes).....	23
2.3 – Diagrama quaternário (temperatura e pressão constantes).....	24
2.4 – Diagrama quaternário em “fatias” (temperatura e pressão constantes).....	26

LISTA DE TABELAS

4.1 – Sistemas estudados.....	38
4.2 – Volume molar (Sistema A).....	40
4.3 – Cálculo termodinâmico para 10% de nC ₄ (Sistema A).....	40
4.4 – Variáveis geométricas para 10 % de nC ₄ (Sistema A).....	41
4.5 – Cálculo termodinâmico para 20% de nC ₄ (Sistema A).....	41
4.6 – Variáveis geométricas para 20 % de nC ₄ (Sistema A).....	42
4.7 – Cálculo termodinâmico para 30% de nC ₄ (Sistema A).....	42
4.8 – Variáveis geométricas para 30 % de nC ₄ (Sistema A).....	43
4.9 – Cálculo termodinâmico para 40% de nC ₄ (Sistema A).....	44
4.10 – Variáveis geométricas para 40 % de nC ₄ (Sistema A).....	44
4.11 – Cálculo termodinâmico para 50% de nC ₄ (Sistema A).....	45
4.12–Variáveis geométricas para 50 % de nC ₄ (Sistema A).....	45
4.13 – Cálculo termodinâmico para 58% de nC ₄ (Sistema A).....	45
4.14 – Variáveis geométricas para 58 % de nC ₄ (Sistema A).....	46
4.15 – Volume molar (Sistema B).....	46
4.16 – Cálculo termodinâmico para 0% de nC ₄ (Sistema B).....	46
4.17 – Cálculo termodinâmico para 2% de nC ₄ (Sistema B).....	47
4.18 – Variáveis geométricas para 2 % de nC ₄ (Sistema B).....	48
4.19 – Volume molar (Sistema C).....	49
4.20 – Cálculo termodinâmico para 50% de nC ₄ (Sistema C).....	49
4.21 – Variáveis geométricas para 50 % de nC ₄ (Sistema C).....	50
4.22 – Cálculo termodinâmico para 60% de nC ₄ (Sistema C).....	50
4.23 – Variáveis geométricas para 60 % de nC ₄ (Sistema C).....	50
4.24 – Cálculo termodinâmico para 70% de nC ₄ (Sistema C).....	51
4.25 – Variáveis geométricas para 70 % de nC ₄ (Sistema C).....	51
4.26 – Cálculo termodinâmico para 80% de nC ₄ (Sistema C).....	51
4.27 – Variáveis geométricas para 80 % de nC ₄ (Sistema C).....	51
4.28 – Cálculo termodinâmico para 85% de nC ₄ (Sistema C).....	52
4.29 – Variáveis geométricas para 85 % de nC ₄ (Sistema C).....	52
4.30 – Volume molar (Sistema D).....	52
4.31 – Cálculo termodinâmico para 20% de nC ₄ (Sistema D).....	52
4.32 – Variáveis geométricas para 20 % de nC ₄ (Sistema D).....	53

LISTA DE TABELAS

4.33 – Cálculo termodinâmico para 30% de nC ₄ (Sistema D).....	53
4.34 – Variáveis geométricas para 30 % de nC ₄ (Sistema D).....	54
4.35 – Cálculo termodinâmico para 40% de nC ₄ (Sistema D).....	54
4.36 – Variáveis geométricas para 40 % de nC ₄ (Sistema D).....	55
4.37 – Cálculo termodinâmico para 50% de nC ₄ (Sistema D).....	55
4.38 – Variáveis geométricas para 50 % de nC ₄ (Sistema D).....	55
4.39 – Cálculo termodinâmico para 57% de nC ₄ (Sistema D).....	56
4.40 – Variáveis geométricas para 57 % de nC ₄ (Sistema D).....	56
4.41 – Volume molar (Sistema E).....	56
4.42 – Cálculo termodinâmico para 70% de nC ₄ (Sistema E).....	56
4.43 – Variáveis geométricas para 70 % de nC ₄ (Sistema E).....	57
4.44 – Cálculo termodinâmico para 80% de nC ₄ (Sistema E).....	57
4.45 – Variáveis geométricas para 80 % de nC ₄ (Sistema E).....	57
4.46 – Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 26,85 °C.....	59
4.47 – Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 76,85 °C.....	59
4.48 – Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 126,85 °C.....	59

NOMENCLATURA

Letras Minúsculas

Itens	Descrição
l	Fração mássica da fase líquida
g	Fração mássica da fase gasosa
c	Fração molar de um componente em fase
cm	Fração volumétrica de um componente em fase
f	Fluxo fracionário da fase líquida
g	Fração volumétrica da fase gasosa
k	Permeabilidade da absoluta (m^2)
k_r	Permeabilidade relativa
l	Fração volumétrica da fase líquida
s	Saturação da fase líquida
t	Tempo (s)
u	Velocidade (m/s)
x	Posição (m)

Letras Maiúsculas

Itens	Descrição
C	Concentração total
L	Comprimento do reservatório (m)
P	Pressão (kgf/cm^2)
P_c	Pressão capilar (kgf/cm^2)
T	Tempo adimensional, temperatura (K)
U	Velocidade total, fluxo total do componente
V	Volume (m^3)
X	Posição adimensional

NOMENCLATURA

Letras Gregas

Itens	Descrição
α	Variável geométrica termodinâmica
β	Variável geométrica termodinâmica
ε	Erro associado à minimização
μ	Viscosidade (Pa.s)
ρ	Massa específica ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)
λ	Autovalor
φ	Porosidade
π	Fase
Ψ	Variável independente do sistema auxiliar
φ	Variável independente do sistema auxiliar

Subscritos

Itens	Descrição
i	i-ésimo componente
m	Molar (mol)
n	Número máximo de componentes
r	Residual

Sobrescritos

Itens	Descrição
g	Fase gasosa
l	Fase líquida
n	Expoente de Corey

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
CAPÍTULO 2. TERMODINÂMICA.....	20
2.1. SISTEMA TERMODINÂMICO.....	20
2.2. EQUILÍBRIO DE FASES.....	24
CAPÍTULO 3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA.....	27
3.1. MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO.....	27
3.2. MODELO FÍSICO-MATEMÁTICO COM VARIÁVEIS GEOMÉTRICAS TERMODINÂMICAS.....	33
3.3. SISTEMA AUXILIAR.....	35
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	38
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

INTRODUÇÃO

A engenharia de reservatórios se constitui numa área de extrema importância para a engenharia de petróleo. Através do estudo do escoamento multifásico de fluidos em meios porosos, tem como objetivo principal aplicar métodos de recuperação que permitam maximizar a eficiência de exploração de uma jazida.

Atualmente, uma das principais inquietações da humanidade refere-se ao aquecimento global. O Quarto Relatório de Avaliação, o Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática (Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC) concluiu que com uma contribuição relativa de 60%, ao CO₂ se deve o aumento antropogênico das concentrações de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera¹.

O Brasil possui um grande número de bacias sedimentares, tanto marítimas quanto continentais. Dentre as marítimas, na Bacia de Santos, localizam-se os campos petrolíferos de Tupi e Iara, oficialmente divulgado por sua operadora, a Petrobras, na data de 8 de novembro de 2007 (LUNA, D. & KHALIP, A.; 2007). Suas reservas são estimadas entre 5 e 8 bilhões de barris de petróleo leve, além de gás natural. Os campos encontram-se em rochas localizadas abaixo da chamada camada de sal em grandes profundidades, cuja perfuração é pioneira no mundo.

Segundo Soares (2009), estimativas apontam que somente nas duas áreas com reservas delimitadas - os campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás - existem 3,1 bilhões de toneladas de CO₂. Isso representa três a quatro vezes mais CO₂ do que o da camada pós-sal.

Uma das alternativas para a mitigação do efeito estufa é o sequestro geológico de carbono, que consiste em armazenar um dos seus principais causadores, o CO₂, em camadas sedimentares.

¹ INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Summary for Policymakers. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007.

Dessa forma, a Petrobras planeja reinjetar o CO₂ nos próprios reservatórios, impedindo que todo esse gás seja emitido para a atmosfera e aumentando o fator de recuperação desses campos (SOARES, P.; 2009).

Os métodos de recuperação são divididos cronologicamente em: recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária ou recuperação avançada de petróleo (Enhanced Oil Recovery-EOR) (LAKE; 1989). A recuperação primária é a produção resultante da atuação da energia natural do reservatório (THOMAS, 2001). Na recuperação secundária ocorre a injeção de fluidos imiscíveis, ou seja, há o fornecimento de energia externa ao reservatório cujo objetivo é a manutenção da pressão em algum nível desejado. E, por fim, os métodos EOR são métodos especiais que visam o aumento da eficiência de recuperação e a aceleração da produção pela injeção de fluidos miscíveis que provocam interações físico-químicas entre os fluidos contidos e injetados no reservatório.

Com algumas exceções, os métodos EOR podem ser divididos em térmicos, químicos e miscíveis (LAKE, 1989; THOMAS, 2001). A aplicação ideal para cada tipo depende da temperatura do reservatório, pressão, profundidade, permeabilidade, saturação de óleo residual e de água, porosidade e propriedades dos fluidos, como grau API ² e viscosidade.

Os métodos térmicos são utilizados para aquecer o óleo cru na formação atuando na diminuição da viscosidade do fluido pelo aumento da temperatura. São utilizados principalmente em reservatórios com baixo fator de recuperação ³ devido à alta viscosidade do fluido. Estes métodos incluem a injeção de fluidos aquecidos onde o calor é gerado em uma unidade de vapor externa; e a combustão “*in situ*”, quando o calor é produzido dentro do reservatório onde uma pequena porção do óleo entra em ignição e é mantido pela injeção contínua de ar.

Os métodos químicos são aplicados em reservatórios com óleo muito viscoso e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo do reservatório. Dissolvem-se produtos químicos na água injetada no reservatório, como, por

² Escala hidrométrica idealizada pelo American Petroleum Institute.

³ Razão entre a quantidade de óleo produzida e a quantidade de óleo original no reservatório.

exemplo, polímeros que aumentam a viscosidade da fase injetada e possibilitam o deslocamento de óleo mais viscoso com maior eficiência. A aplicação destes métodos é geralmente limitada pelo custo dos produtos químicos e sua adsorção na formação porosa.

Os métodos miscíveis são caracterizados pela ausência de interface entre os fluidos deslocante e deslocados. São injetados gases em reservatórios com baixa eficiência do deslocamento devido às altas tensões interfaciais fluido-fluido e/ou rocha-fluido. A diminuição desta tensão ocorre através da transferência de massa entre as fases, óleo e gás, diminuindo a viscosidade do óleo e aumentando a sua recuperação. Os gases mais utilizados para injeção são o metano, nitrogênio e principalmente o CO₂.

A injeção de CO₂ como método de recuperação terciária tem sido largamente utilizado nos últimos tempos. O método consiste na vaporização de frações de hidrocarbonetos na faixa da gasolina (RATHMELL et al., 1971; HOLM & JOSENDAL, 1974; METCALFE & YARBOROUGH, 1979). O mecanismo pelo qual o CO₂ aumenta a miscibilidade do óleo se dá pela extração de hidrocarbonetos por múltiplos contatos na faixa do C₅-C₃₀ (DONALDSON, CHILINGARIAN & TEH FU YEN; 1989).

O gás injetado não está inicialmente em equilíbrio com o óleo nas condições de reservatório, o que resulta na transferência de massa entre as fases. O deslocamento de óleo pelo gás torna-se altamente eficiente quando as propriedades do gás e do óleo deslocado se tornam similares, ou seja, alcançam a miscibilidade completa e a interface líquido-vapor desaparece.

A Pressão Mínima de Miscibilidade (MMP), menor pressão na qual o gás de injeção atinge a miscibilidade com o óleo do reservatório, é um importante parâmetro de seleção de reservatórios para projetos com injeção de CO₂ (ROCHA et al.; 2005). A MMP ocorre com mais freqüência em reservatórios com profundidades maiores que 2000 ft., quando o CO₂ encontra-se no estado supercrítico e óleos na faixa de 22-25°API apresentam a pressão mínima de miscibilidade (Figura 1) (DONALDSON, CHILINGARIAN & TEH FU YEN; 1989).

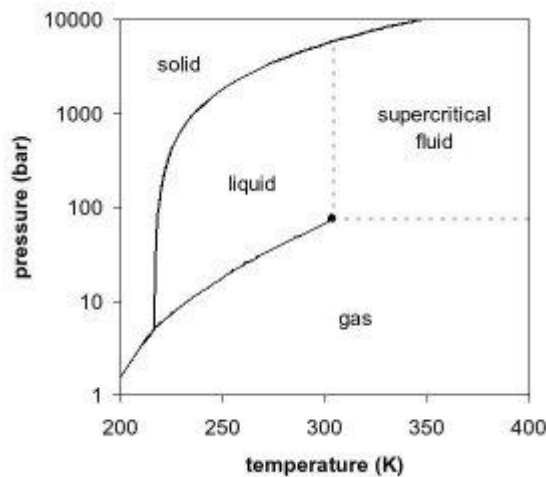


Figura 1 – Diagrama de PxT do CO₂

Para que tais características sejam atendidas, geralmente, antes da injeção de CO₂, pode-se injetar água (com o poço produtor fechado) para restaurar a pressão no reservatório a uma pressão apropriada à injeção de CO₂. Em seguida, injeta-se CO₂ nos mesmos poços utilizados para restaurar a pressão, alternando com a injeção de água que atua varrendo o óleo para as zonas de produção (Figura 2).

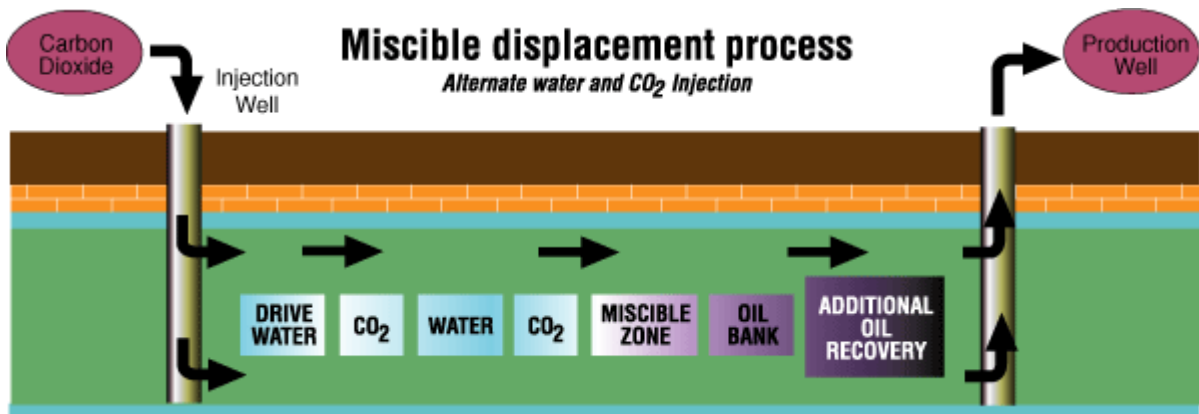


Figura 2 – Processo de deslocamento miscível de óleo pela injeção alternada de água e CO₂ (oiljetpump.com).

A escolha do melhor fluido de injeção obedece a critérios econômicos, técnicos e ambientais. Recuperação de óleo por métodos miscíveis aumenta a eficiência do deslocamento pela transferência de massa entre as fases, o que torna imprescindível determinar a composição do sistema. Desta forma, a associação do comportamento termodinâmico, incluindo a descrição do equilíbrio de fases, permite

definir a melhor composição do fluido de injeção, o que irá otimizar a recuperação do óleo, diminuir o volume de CO₂ gerado pela produção de energia por combustíveis fósseis e revitalizar campos de petróleo com produção em declínio.

O principal objetivo deste trabalho é determinar o comportamento termodinâmico de sistemas com quatro componentes para o deslocamento de óleo por gás miscível. Para tanto, foram construídos diagramas de fases, no caso, diagramas quaternários com os componentes C₁ (metano), C₃ (propano), C₆ (hexano) e CO₂ (dióxido de carbono) a diferentes pressões e temperaturas.

Essa monografia se estrutura em cinco capítulos. No Capítulo 1 é mostrado o aporte teórico centrado em autores expressivos no tema do trabalho. No Capítulo 2 serão apresentadas definições básicas de termodinâmica. O Capítulo 3 apresenta as equações que modelam o deslocamento miscível de óleo por gás. Os sistemas termodinâmicos analisados com suas respectivas variáveis geométricas e funções fluxo obtidas do sistema auxiliar são apresentados no Capítulo 4. O Capítulo 5 avalia diferentes condições de injeção para maximizar o fator de recuperação. No Capítulo 6 encontram-se as considerações finais.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As pesquisas que levaram a atual aplicação dos processos de recuperação avançada de petróleo começaram em grande parte nos EUA no final dos anos 40. Uma das primeiras técnicas estudadas foi o deslocamento miscível, cujos testes em laboratório levaram à conclusão que grandes quantidades de gás seriam necessárias para o sucesso da técnica no campo (DONALDSON, CHILINGARIAN & TEH FU YEN; 1989).

Como consequência, devido á grande disponibilidade, pesquisas para a recuperação por injeção de CO₂ começaram na década de 1950 (SAXON et al., 1951; BEESON & ORTLOFF, 1959; HOLM, 1959). As primeiras pesquisas mostraram que o dióxido de carbono não é miscível com a maioria dos óleos brutos. O CO₂, no entanto, é capaz de extrair hidrocarbonetos na faixa de ebulição da gasolina, através do mecanismo de condensação, provocando o deslocamento do óleo residual preso no reservatório (RATHMELL et al., 1971; HOLM & JOSENDAL, 1974). Sob condições adequadas de pressão, temperatura e composição do óleo, o CO₂ se torna enriquecido até o ponto em que é miscível com o óleo. Isso tem sido chamado de “miscibilidade dinâmica”.

A necessidade de um procedimento específico para este tipo de operação é enfatizada pelo número de projetos de campo, onde as unidades de gás parcialmente miscíveis são viáveis. Welge (1961) desenvolveu um método para prever a quantidade de óleo que pode ser deslocado de um corpo poroso linear e homogêneo em vários estágios durante a injeção de gás enriquecido. No seu trabalho combinou o escoamento bifásico com o comportamento de fases. Este modelo fundamentado principalmente no método das características permitiu delinear o mecanismo de condensação para o deslocamento unidimensional de óleo por gás com três componentes.

O deslocamento miscível de óleo por gás em sistemas de dois fluidos parcialmente miscíveis contendo três componentes foi formulado por Wachmann (1964), utilizando uma técnica gráfica baseada na solução de Buckley e Leverett

(1942) para a solução do problema de Riemann. A velocidade de deslocamento da interface dos fluidos deslocante e deslocado foi encontrada e o equilíbrio termodinâmico de saturação dos fluidos, foi representado em função de variáveis geométricas.

A relação entre a eficiência de recuperação de petróleo com os parâmetros do sistema óleo-rocha tais como; permeabilidade relativa, tensão interfacial e isotermas de adsorção foi analisada e conclui que a recuperação de óleo é fortemente afetada pela transferência de massa entre as fases. Os trechos que unem as regiões bifásica e monofásica são formados por choques entre as fases que graficamente estão descritos ao longo das linhas de amarração (LARSON & HIRASAKI, 1978).

Pope (1980) utilizou o modelo de Buckley e Leverett (1942) para mostrar a aplicação da teoria do fluxo fracionário no cálculo do fator da recuperação de óleo em problemas de fluxo bifásico em que há transferência de massa entre as fases. Logo após, Helfferich (1981) limitou a consideração acerca dos efeitos da transferência de massa entre as fases (WELGE et al., 1961) para generalizar o problema para sistemas contendo um número arbitrário de componentes.

A partir de trabalhos anteriores (WELGE, 1961; HELFFERICH, 1981), os efeitos da transferência de massa entre as fases foram ampliados para desenvolver os mecanismos de vaporização e condensação no deslocamento de óleo por gás para sistemas com três componentes (DUMORE, HAGOORT & RISSEEUW; 1984).

Experimentos laboratoriais e numéricos combinados a equações de estado (PENG & ROBINSON, 1976), foram realizados evidenciando que a eficiência do deslocamento de óleo por gás enriquecidos pode envolver uma combinação de mecanismos de condensação e vaporização (ZICH, 1986). A comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e numericamente confirma a precisão desta equação.

Estudos mais detalhados sobre os efeitos dissipativos do deslocamento de óleo por gás em um sistema com três componentes foram publicados (BEDRIKOVETSKY, 1983; BEDRIKOVETSKY & LURIE, 1983; ZAZOVSKY, 1985;

BEDRIKOVETSKY, 1993). Monroe et al. (1990) estudaram o deslocamento de óleo por gás com quatro componentes, analisando os efeitos da dissolução de metano no óleo deslocado por dióxido de carbono. Equações de estado (PENG & ROBINSON, 1976) foram utilizadas para descrever o comportamento entre as fases, obtendo-se boa precisão em comparação com valores medidos para o mesmo sistema.

O sistema de equações que modela o deslocamento de óleo por gás contendo quatro componentes é descrito por um sistema hiperbólico de três equações oriundos das leis da conservação (JOHNS, DINDORUK & ORR JR., 1993; ORR JR., DINDORUK & JOHNS, 1995; JOHNS & ORR JR., 1996; WANG & ORR JR., 1997; WANG & ORR JR., 1998). Através de soluções analíticas foi provada a existência de um mecanismo associado de condensação e vaporização no deslocamento de óleo por gás rico com quatro componentes e o equilíbrio termodinâmico foi representado graficamente por variáveis geométricas (JOHNS, DINDORUK & ORR JR., 1993).

O comportamento do deslocamento unidimensional de óleo por gás é controlado através das linhas de amarração referentes às condições de injeção e inicial (ORR JR., DINDORUK & JOHNS; 1995). Quando essas linhas de amarração estão localizadas nas proximidades do ponto crítico têm-se as maiores eficiências de deslocamento. Johns e Orr Jr. (1996) demonstraram que o deslocamento de óleo sintético por gás é descrito por uma combinação de mecanismos de condensação e vaporização e a zona de miscibilidade controlada pelas linhas de amarração. Para isso, foram construídas soluções analíticas e posteriormente comparadas com resultados experimentais. Esta teoria foi estendida para o deslocamento de óleos reais por gás (WANG & ORR JR., 1997).

Um estudo publicado por Wang e Orr Jr. (1998) descreveu, de maneira mais detalhada, o deslocamento de óleo por gás contendo quatro componentes, utilizando uma aproximação numérica para desenvolver um método para o cálculo da pressão mínima de miscibilidade (MMP) para o deslocamento unidimensional multicomponente. Estes resultados em comparação com dados de simulação encontrados na literatura indicaram que a aproximação proposta pode ser usada com precisão para os casos estudados.

Pires (2003) provou que a partir de uma função potencial associada à conservação do n -ésimo componente, o sistema hiperbólico de $(n-1)$ equações pode ser dividido em um sistema auxiliar de $(n-2)$ equações hiperbólicas mais uma equação do levantamento (BEDRIKOVETSKY, SHAPIRO & PIRES, 2004; PIRES, BEDRIKOVETSKY & SHAPIRO, 2004). Assim, a solução do sistema original de $(n-1)$ equações hiperbólicas pode ser obtida a partir da solução do sistema termodinâmico auxiliar e posterior levantamento desta solução.

Dutra (2006) desenvolveu a solução do sistema de equações hiperbólicas que modela o deslocamento miscível de óleo por gás com quatro componentes, obtida a partir da técnica de separação de variáveis desenvolvida por Pires (2003).

CAPÍTULO 2

TERMODINÂMICA

O conhecimento das propriedades termodinâmicas e do equilíbrio de fases é de grande importância no projeto e análise de uma grande variedade de processos industriais, incluindo escoamento multifásico em dutos de produção de petróleo e unidades de separação. A partir desta análise torna-se possível compreender o comportamento dos fluidos comumente encontrados nos reservatórios, constituindo-se ponto fundamental na escolha do melhor método de recuperação avançada de petróleo.

O principal objetivo deste capítulo é apresentar os diagramas termodinâmicos utilizados na formulação dos sistemas de equações hiperbólicas que modelam o escoamento miscível de óleo por gás.

2.1. Sistema Termodinâmico

Os fluidos presentes nos reservatórios de petróleo são uma combinação complexa de hidrocarbonetos. Quando esses fluidos são submetidos a métodos miscíveis, ocorre deslocamento bifásico miscível com o fluido de injeção havendo transferência de massa entre as fases, diminuindo a viscosidade do óleo e aumentando a eficiência do deslocamento. Por isso, o comportamento termodinâmico entre as fases do fluido injetado e do fluido do reservatório é de grande importância para o aumento do fator de recuperação. A Figura 2.1 representa um diagrama pressão-composição a temperatura constante para um sistema binário.

No interior da área delimitada pelas curvas de bolha e de orvalho, existe uma fase líquida e uma fase vapor. As linhas que ligam os pontos de bolha e de orvalho são conhecidas como linhas de amarração (*“tie lines”*), e serão sempre horizontais para sistemas binários (PIRES; 2003).

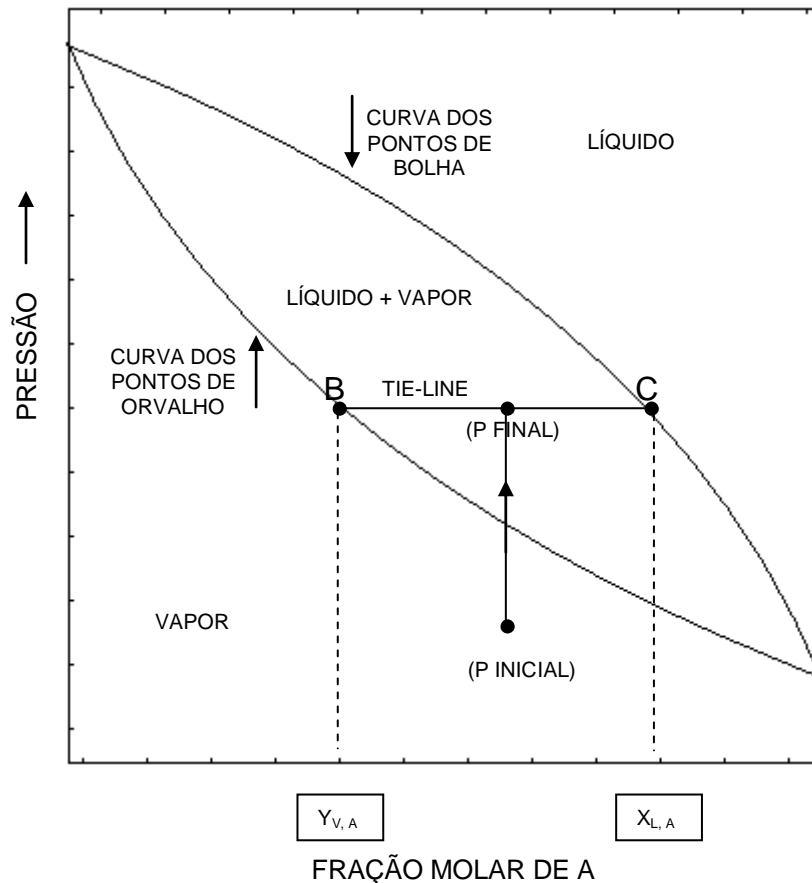


Figura 2.1 – Diagrama pressão-composição a temperatura constante para um sistema binário.

Os fluidos presentes no reservatório são comumente divididos em três categorias: óleos leves, médios e pesados. Por isso, diagramas ternários são largamente utilizados como uma ferramenta na avaliação de processos onde ocorre deslocamento bifásico miscível.

Para representar sistemas ternários recorre-se à geometria dos prismas de base triangular, como exemplo utiliza-se um modelo para três componentes (Figura 2.2). Neste caso, o componente 1 é o mais leve e o componente 3 o mais pesado. Vale lembrar que neste diagrama a temperatura e a pressão são constantes, variando apenas a composição. Devido a restrições físicas as linhas de amarração não se cruzam na região bifásica.

Os vértices do triângulo representam os componentes puros, ou seja, concentração de 100% do componente. Qualquer ponto sobre um dos lados corresponde a composição de uma mistura binária, enquanto os pontos no interior

do triângulo representam misturas dos três componentes. No interior da área delimitada pelos pontos [AGPLB], curva de solubilidade limitante da zona bifásica ou curva binodal, a composição global é representada por um ponto no interior desta curva e o sistema divide-se em duas fases ternárias, uma líquida e outra vapor, em equilíbrio termodinâmico. O ponto A representa o limite de solubilidade do componente 3 no componente 2; em contrapartida, o ponto B representa o limite de solubilidade do componente 2 no componente 3; quando o sistema contém, também, o componente. A composição das fases é determinada pelo ponto de interseção entre a linha de amarração correspondente à composição global e às curvas de ponto de bolha e de orvalho⁴ separadas pelo ponto P, designado por ponto de enlace ou ponto crítico. As retas que unem as duas fases em equilíbrio são denominadas “*tie lines*”.

Como esquema ilustrativo observa-se a Figura 2.2, o ponto N representa a composição global de um sistema ternário, ou seja, as coordenadas do ponto representam a concentração de cada componente no sistema. Tais componentes encontram-se presentes no sistema sob duas formas, fase líquida e gasosa em equilíbrio. Portanto, a fase gasosa total do sistema apresenta-se como sendo constituído por três substâncias e a concentração de cada uma é representado pelo ponto G. De forma análoga existe a fase líquida compostas por três substâncias e suas respectivas concentrações representadas pelas coordenadas do ponto L.

Pela análise geométrica da Figura 2.2 obtém-se α e β :

$$\alpha(\beta) = \frac{(C_{2l} - C_{2g})}{(C_{3l} - C_{3g})} \quad (2.1)$$

$$\beta = C_{2g} - \alpha C_{3g} \quad (2.2)$$

⁴ Quando se aquece uma mistura líquida binária à pressão constante ao momento em que surge a primeira bolha de vapor denomina-se ponto de bolha e de maneira análoga ao resfriar a mistura gasosa binária ao surgimento da primeira gota denomina-se ponto de orvalho.

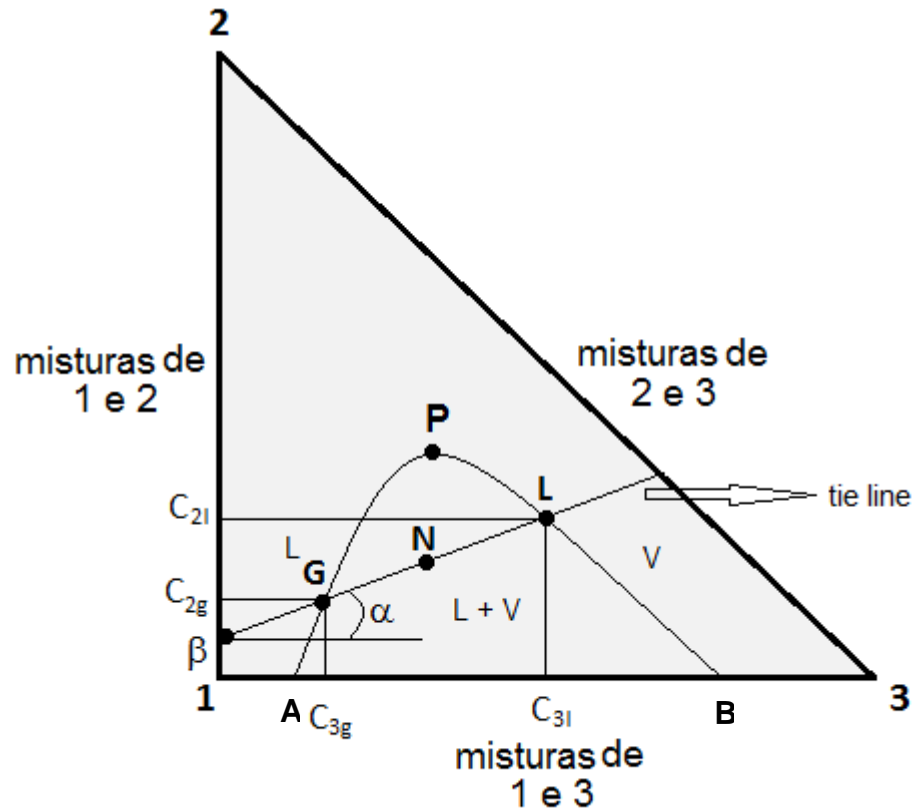


Figura 2.2 – Diagrama ternário (pressão e temperatura constantes).

onde C_{2l} é a fração volumétrica do componente 2 na fase líquida, C_{2g} é a fração volumétrica do componente 2 na fase gasosa, C_{3l} é a fração volumétrica do componente 3 na fase líquida, C_{3g} é a fração volumétrica do componente 3 na fase gasosa.

As saturações das fases líquida e gasosa são:

$$s = \frac{\overline{GN}}{\overline{GL}} \quad (2.3)$$

$$(1-s) = \frac{\overline{LN}}{\overline{GL}} \quad (2.4)$$

onde s é a saturação da fase líquida, $1-s$ é a saturação da fase gasosa, G é o ponto de interseção entre a “*tie line*” e a curva de orvalho, L o ponto de interseção

entre a tie line e a curva de bolha e N qualquer ponto sobre a linha de amarração que une os pontos G e L.

Os sistemas termodinâmicos analisados contêm quatro componentes, portanto recorre-se à técnica gráfica do tetraedro para ilustrar o equilíbrio de fases, ou diagrama quaternário (Figura 2.3).

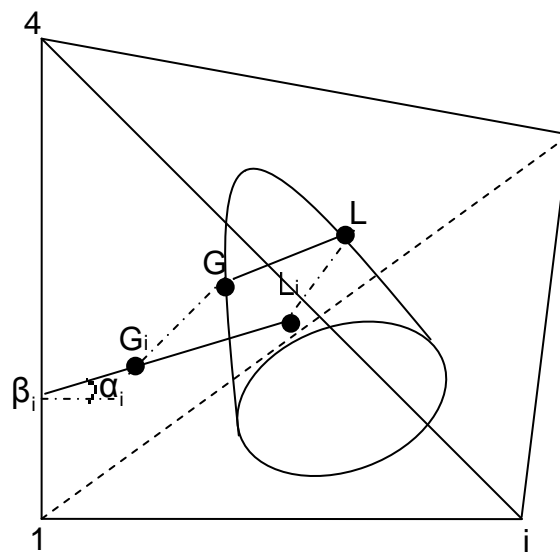


Figura 2.3 – Diagrama quaternário (pressão e temperatura constantes).

Da mesma forma que os diagramas ternários, as linhas de amarração não se cruzam na região bifásica. Qualquer ponto que esteja no interior da curva binodal, a mistura divide-se em uma fase líquida e uma gasosa. A linha de amarração \overline{GL} representa a composição de uma fase em equilíbrio, sendo $\overline{G_iL_i}$ a projeção desta linha de amarração no plano (C_1, C_i, C_4) . A inclinação da linha reta $\overline{G_iL_i}$ é igual α_i e sua interseção com a aresta $\overline{14}$ é β_i .

2.2. Equilíbrio de Fases

O estudo do equilíbrio de fases é necessário para a construção de diagramas termodinâmicos. A partir desse estudo torna-se possível delimitar a curva binodal, encontrar as variáveis geométricas termodinâmicas α e β para determinar as

funções fluxo que descrevem o deslocamento miscível de óleo por gás.

O cálculo do equilíbrio de fases necessita de relações entre algumas propriedades termodinâmicas básicas como pressão, volume e temperatura (POLING, PRAUSNITZ & OCONNELL; 2001). As relações matemáticas entre essas propriedades são chamadas equações de estado (ÇENGEL & BOLES; 2002). A equação de estado mais utilizada na indústria do petróleo é a equação cúbica de (PENG & ROBINSON, 1976), pois apresenta boa capacidade de previsão do equilíbrio líquido-vapor (MONROE et al., 1990).

Para o cálculo do equilíbrio de fases, a partir da pressão e temperatura do sistema, obtém-se primeiramente o volume molar de cada componente (V_{mi}). Para determinar a curva binodal e as variáveis geométricas devem-se obter as frações molares, a partir do volume molar, de cada componente nas fases líquida e gasosa. Para isso, utiliza-se uma rotina computacional para o cálculo do equilíbrio termodinâmico. Como dados de entrada, fixa-se a pressão, temperatura e a composição total do sistema. Divide-se o diagrama quaternário, até então imaginário, em “fatias” paralelas à base do prisma que tem como vértices os componentes mais leves, ou seja, aumenta-se gradualmente o componente mais pesado de 0% a 100% em uma fração de 10% da composição anteriormente calculada. Nos limites da zona monofásica e bifásica e nas proximidades do ponto crítico realiza-se um refinamento, ou seja, diminui a variação percentual. A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática da divisão do diagrama quaternário em fatias para a determinação da curva binodal.

A partir da curva binodal encontrada com o cálculo do equilíbrio de fases, podem-se encontrar as frações volumétricas. Então podem ser construídos os diagramas quaternários para os sistemas estudados e as variáveis termodinâmicas $\bar{\alpha}(\bar{\beta})$ e $\bar{\beta}$ podem ser determinadas de acordo com as Equações 2.1 e 2.2.

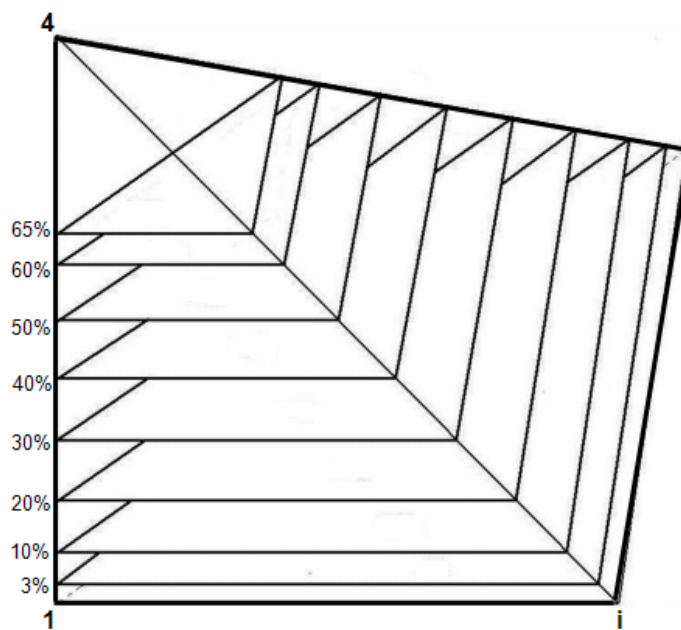


Figura 2.4 – Diagrama quaternário em “fatias” (pressão e temperatura constantes).

CAPITULO 3

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

O estudo teórico da análise unidimensional do deslocamento de fluidos em reservatórios por um fluido deslocado é de suma importância nos processos de recuperação de petróleo (ENTOV, 1997). O processo de deslocamento de óleo pela injeção de gás pode ser caracterizado matematicamente por um conjunto de equações de conservação de massa não estritamente hiperbólico (JOHANSEN et al., 2004).

3.1 Modelo Físico-Matemático

O deslocamento miscível unidimensional multicomponente de óleo por gás é descrito por um sistema de equações composto por $(n-1)$ equações hiperbólicas oriundas das leis da conservação de massa, onde n é o número de componentes (JOHNS; 1993).

Estes modelos levam em consideração as seguintes hipóteses:

1. Meio poroso homogêneo e isotrópico;
2. Efeitos de dispersão, capilaridade e gravidade desprezados;
3. Válida a lei de Amagat;
4. Massa específica dos componentes iguais nas duas fases (líquida e gasosa);
5. Fluidos incompressíveis.

A conservação de massa de um componente para o fluxo bifásico é modelada pela equação:

$$\phi \frac{\partial (l_i \rho_l S + g_i \rho_g (1 - S))}{\partial t} + \frac{\partial (l_i \rho_l u_l + g_i \rho_g u_g)}{\partial x} = 0 \quad (3.1)$$

onde l_i é a fração mássica do componente i na fase líquida, g_i é a fração mássica do componente i na fase gasosa, S é a saturação da fase líquida, u_l e u_g são as velocidades da fase líquida e gasosa respectivamente, ρ_l a massa específica da fase líquida, ρ_g a massa específica da fase gasosa e ϕ representa a porosidade.

A lei de Amagat enuncia que o volume total é igual à soma dos volumes de cada um dos componentes puros da mistura:

$$V^\pi = \sum V_i^\pi \quad (3.2)$$

onde π representa a fase (líquida ou gasosa), V^π é o volume total da fase π e V_i^π volume do componente i na fase π .

Considerando as massas específicas dos componentes iguais nas duas fases, temos:

$$\rho_\pi l_i = \rho_l l_i \quad (3.3)$$

Substituindo a equação (3.3) em (3.1):

$$\phi \frac{\partial (l_i S + g_i (1 - S))}{\partial t} + \frac{\partial (l_i u_l + g_i u_g)}{\partial x} = 0 \quad (3.4)$$

Se o fluxo fracionário é definido como:

$$f_n = \frac{u_\pi}{u} \quad (3.5)$$

então

$$f(S) = \frac{\frac{k_{rl}(S, \bar{g})}{\mu_l(\bar{g})}}{\frac{k_{rl}(S, \bar{g})}{\mu_l(\bar{g})} + \frac{k_{rg}(S, \bar{g})}{\mu_g(\bar{g})}} \quad (3.6)$$

onde u e u_π representam a velocidade total e a velocidade da fase π respectivamente.

A equação (3.4) pode ser reescrita como:

$$\phi \frac{\partial(l_i S + g_i(1-S))}{\partial t} + u \frac{\partial(l_i f_l + g_i f_g)}{\partial x} = 0 \quad (3.7)$$

Para o cálculo das permeabilidades relativas das fases gasosa e líquida foram utilizadas as seguintes equações (COREY, 1954):

$$k_{rl}(S) = k_{rlm} \left(\frac{S - S_r - S_{wi}}{1 - S_{wi} - S_r} \right)^{n_l} \quad (3.8)$$

e

$$k_{rg}(S) = k_{rgm} \left(\frac{1 - S}{1 - S_{wi} - S_r} \right)^{n_g} \quad (3.9)$$

onde S_{wi} é a saturação de água inicial, S_r é a saturação de óleo residual, os coeficientes n_g e n_l são parâmetros de ajuste obtidos experimentalmente, k_{rgm} é a permeabilidade relativa ao gás na saturação de óleo residual e k_{rlm} é a permeabilidade relativa ao líquido na saturação de gás residual.

Utilizando as variáveis adimensionais:

$$X = \frac{x}{L} \quad (3.10)$$

e

$$T = \frac{\int_0^t u(\tau) d\tau}{\phi L} \quad (3.11)$$

onde L é o comprimento do meio poroso na direção x , e substituindo na equação (3.7) chegamos às seguintes expressões:

$$\frac{\partial(l_i S + g_i(1-S))}{\partial T} + \frac{\partial(l_i f + g_i(1-f))}{\partial X} = 0 ; i=2, \dots, (n-1). \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial f(S, \vec{g})}{\partial X} = 0 \quad (3.13)$$

Expandindo as equações (3.12) e (3.13) para quatro componentes, obtém-se o seguinte sistema de equações diferenciais hiperbólicas para o deslocamento miscível de óleo por gás:

$$\frac{\partial(l_2 S + g_2(1-S))}{\partial T} + \frac{\partial(l_2 f + g_2(1-f))}{\partial X} = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial(l_3 S + g_3(1-S))}{\partial T} + \frac{\partial(l_3 f + g_3(1-f))}{\partial X} = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial f(S)}{\partial X} = 0 \quad (3.16)$$

Definindo-se as derivadas parciais:

$$l_{2,2} = \frac{\partial l_2}{\partial g_2}, \quad l_{2,3} = \frac{\partial l_2}{\partial g_3}, \quad l_{3,2} = \frac{\partial l_3}{\partial g_2}, \quad l_{3,3} = \frac{\partial l_3}{\partial g_3};$$

$$f_2 = \frac{\partial f}{\partial g_2}, \quad f_3 = \frac{\partial f}{\partial g_3}, \quad f_s = \frac{\partial f}{\partial S};$$

O sistema (3.14), (3.15) e (3.16) pode ser reescrito na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} S.l_{2,2} + (1-S) & S.l_{2,3} & l_2 - g_2 \\ S.l_{3,2} & S.l_{3,3} + (1-S) & l_3 - g_3 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ s \end{bmatrix}_T$$

+

$$\begin{bmatrix} (l_2 - g_2).f_2 + f.l_{2,2} + (1-f) & (l_2 - g_2).f_3 + f.l_{3,3} & (l_2 - g_2).f_s \\ (l_3 - g_3).f_2 + f.l_{3,2} & (l_3 - g_3).f_3 + f.l_{3,3} + (1-f) & (l_3 - g_3).f_s \\ f_2 & f_3 & f_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ s \end{bmatrix}_X = 0 \quad (3.17)$$

Considerando a função fluxo fracionário função apenas da saturação, $f_2 = f_3 = 0$. Logo, a matriz (3.17) torna-se:

$$\begin{bmatrix} S.l_{2,2} + (1-S) & S.l_{2,3} & l_2 - g_2 \\ S.l_{3,2} & S.l_{3,3} + (1-S) & l_3 - g_3 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ S \end{bmatrix}_T$$

+

$$\begin{bmatrix} f.l_{2,2} + (1-f) & f.l_{3,3} & (l_2 - g_2).f_s \\ f.l_{3,2} & f.l_{3,3} + (1-f) & (l_3 - g_3).f_s \\ 0 & 0 & f_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ S \end{bmatrix}_X = 0 \quad (3.18)$$

Definindo:

$$A = \begin{bmatrix} S.l_{2,2} + (1-S) & S.l_{2,3} & l_2 - g_2 \\ S.l_{3,2} & S.l_{3,3} + (1-S) & l_3 - g_3 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

e

$$B = \begin{bmatrix} f.l_{2,2} + (1-f) & f.l_{3,3} & (l_2 - g_2).f_s \\ f.l_{3,2} & f.l_{3,3} + (1-f) & (l_3 - g_3).f_s \\ 0 & 0 & f_s \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

e multiplicando a matriz (3.18) por A^{-1} , tem-se:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ S \end{bmatrix}_T + A^{-1}B \begin{bmatrix} g_2 \\ g_3 \\ S \end{bmatrix}_X = 0 \quad (3.21)$$

onde

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{S l_{3,3} (l_3 - g_3)}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} & \frac{-S l_{2,3}}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} & \frac{S l_{2,3} (l_3 - g_3) - ((S l_{2,3} + (1-S))(l_2 - g_2))}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} \\ \frac{-S l_{3,2}}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} & \frac{S l_{2,2} + (1-S)}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} & \frac{S l_{3,2} (l_2 - g_2) - ((S l_{2,2} + (1-S))(l_3 - g_3))}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} \\ 0 & 0 & \left(1 - \frac{S^2 l_{3,2} l_{2,3}}{(S l_{2,2} + (1-S))(S l_{3,3} + (1-S))} \right) \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

Os autovalores λ do sistema geral são obtidos algebricamente a partir da solução:

$$\det[A^{-1}B - \lambda I] = 0 \quad (3.23)$$

A solução da equação 3.23 resulta em um polinômio de 3^o grau, cujas raízes são os autovalores λ do sistema. A condição estritamente hiperbólica ocorre quando os autovalores são reais e distintos.

3.2 Modelo Físico-Matemático com Variáveis Geométricas Termodinâmicas

Como exposto no Capítulo 2, para análise do comportamento termodinâmico do deslocamento miscível de sistemas com quatro componentes utilizam-se o diagrama quaternário (Figura 2.3). As variáveis geométricas foram representadas, podemos assim definir fluxo total e a concentração total do componente i como:

$$C_i = l_i s + g_i (1-s) \quad (3.26)$$

e

$$U_i = l_i f + g_i (1-f) \quad (3.27)$$

As equações (3.26) e (3.27) são representadas em função das variáveis geométricas termodinâmicas α e β :

$$C_i = \alpha_i C_n + \beta_i \quad (3.28)$$

e

$$U_i = \alpha_i U_n + \beta_i \quad (3.29)$$

onde C_n e U_n são a concentração total e o fluxo total do último componente.

Introduzindo as equações (3.28) e (3.29) no sistema que modela o deslocamento miscível unidimensional multicomponente de óleo por gás (equações (3.12) e (3.13)), temos:

$$\frac{\partial[\alpha_i(\vec{\beta})C_n + \beta_i]}{\partial T} + \frac{\partial[\alpha_i(\vec{\beta})U_n + \beta_i]}{\partial X} = 0 ; i = 2, \dots, (n-1). \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial C_n}{\partial T} + \frac{\partial U_n(C_n, \vec{\beta})}{\partial X} = 0 \quad (3.31)$$

Considerando $C_n = C$ e $U_n = U$, tem-se:

$$\frac{\partial(\alpha_2 C + \beta_2)}{\partial T} + \frac{\partial(\alpha_2 U + \beta_2)}{\partial X} = 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial(\alpha_3 C + \beta_3)}{\partial T} + \frac{\partial(\alpha_3 U + \beta_3)}{\partial X} = 0 \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial U}{\partial X} = 0 \quad (3.34)$$

Na forma matricial este sistema de equações é representado como:

$$\begin{bmatrix} C\alpha_{2,2} + 1 & C\alpha_{2,3} & 0 \\ C\alpha_{3,2} & C\alpha_{3,3} + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_2 \\ \beta_3 \\ C \end{bmatrix}_T + \begin{bmatrix} U\alpha_{2,2} + 1 & U\alpha_{2,3} & 0 \\ U\alpha_{3,2} & U\alpha_{3,3} + 1 & 0 \\ U_2 & U_3 & U_c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_2 \\ \beta_3 \\ C \end{bmatrix}_X = 0 \quad (3.35)$$

Definindo as matrizes:

$$A = \begin{bmatrix} C\alpha_{2,2} + 1 & C\alpha_{2,3} & 0 \\ C\alpha_{3,2} & C\alpha_{3,3} + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

$$B = \begin{bmatrix} U\alpha_{2,2} + 1 & U\alpha_{2,3} & 0 \\ U\alpha_{3,2} & U\alpha_{3,3} + 1 & 0 \\ U_2 & U_3 & U_c \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

e multiplicando a equação (3.35) por A^{-1} , chegamos ao seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta \\ \beta \\ C \end{bmatrix} + A \begin{bmatrix} \beta \\ \beta \\ C \end{bmatrix} = \epsilon \quad (3.38)$$

onde

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha_1}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_1}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_1}{\partial C} \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_2}{\partial C} \\ \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta} & \frac{\partial \alpha_3}{\partial C} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

e

$$U_c = \frac{\partial U}{\partial C} = \frac{\partial f}{\partial S} \quad (3.40)$$

onde f é o fluxo fracionário da fase líquida e S a saturação da fase líquida.

É possível calcular os autovalores do sistema (3.30) a partir da equação (3.23). Nas regiões onde os autovalores são complexos, o sistema é elíptico.

3.3 Sistema Auxiliar

Foi observado que as características termodinâmicas do processo são independentes das propriedades do transporte. Dessa forma apresenta-se a separação do sistema hiperbólico original em um sistema hiperbólico auxiliar (PIRES; 2003):

$$\frac{\partial \alpha_2(\beta_2, \beta_3)}{\partial \psi} + \frac{\partial \beta_2}{\partial \varphi} = 0 \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial \alpha_3(\beta_2, \beta_3)}{\partial \psi} + \frac{\partial \beta_3}{\partial \varphi} = 0 \quad (3.42)$$

e uma equação do levantamento:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{C}{U-C} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\frac{-1}{U-C} \right) = 0 \quad (3.43)$$

A solução do sistema original é obtida a partir da solução do sistema auxiliar e posterior levantamento desta solução (PIRES; 2003). O sistema auxiliar é caracterizado por propriedades termodinâmicas e as funções fluxo definidas pelas variáveis geométricas α e β .

Na forma matricial, temos:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \beta_2 \\ \beta_3 \end{pmatrix}_\varphi + \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} & \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_3} \\ \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_2} & \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \beta_2 \\ \beta_3 \end{pmatrix}_\psi = 0 \quad (3.44)$$

Os autovalores do sistema auxiliar são obtidos a partir do cálculo do determinante:

$$\det[A - \lambda I] = 0 \quad (3.45)$$

onde A é a matriz de coeficientes (matriz característica) do sistema (3.44) e I uma matriz identidade de ordem 2.

Os autovalores λ são determinados partindo-se da equação característica:

$$\lambda^2 + \lambda \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3} \right) + \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_3} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_2} \right) = 0 \quad (3.46)$$

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3}\right)^2 - 4\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_3} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_2}\right)}}{2} \quad (3.47)$$

O discriminante Z é dado por:

$$Z = \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3}\right)^2 - 4\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_2} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_3} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial \beta_3} \frac{\partial \alpha_3}{\partial \beta_2}\right) \quad (3.48)$$

A solução do sistema é estritamente hiperbólica quando os autovalores são reais e distintos. Assim, a equação (3.48) deverá fornecer valores maiores que zero para que o esse sistema seja hiperbólico. Quando o discriminante Z é negativo, a região determinada pelos pares de β_2 e β_3 correspondentes é elíptica.

CAPITULO 4

RESULTADOS

A decisão do melhor fluido de injeção para aplicação em métodos miscíveis EOR é baseada em critérios técnicos, ambientais e econômicos. Assim, fatores como a disponibilidade, o custo dos fluidos e o aumento do fator de recuperação estão intimamente relacionados.

Devido a grande disponibilidade e a necessidade de um plano para minimizar a liberação de CO₂, a injeção deste em campos de petróleo já em produção e em declínio tornar-se-ia economicamente viável como a escolha do método de recuperação avançada de petróleo (EOR).

Desta forma uma combinação favorável de componentes, diferentes pressões e temperaturas foram selecionados a fim de se obter o comportamento termodinâmico dos fluidos de injeção. O sistema termodinâmico selecionado para o estudo do equilíbrio de fases foi o CO₂-C₂-C₃-C₄, no caso, CO₂ é o dióxido de carbono, C₂ o etano, C₃ o propano e C₄ é o *n*-butano. A Tabela 4.1 mostra o sistema com suas respectivas temperaturas e pressões.

SISTEMA (CO ₂ -C ₂ -C ₃ -C ₄)	Pressão (kgf/cm ²)	Temperatura (K)
A	20	300
B	42	300
C	20	350
D	40	350
E	45	400

Tabela 4.1 – Sistemas estudados.

O programa **Winprop** (*Phase Property Program, versão Windows do CMG prop*), do pacote computacional **CMG** (*Computer Modeling Group*) versão 2006.11, foi utilizado como a base para os cálculos termodinâmicos.

Considerando todos os componentes como do sistema fluido de injeção, uma rotina computacional foi estabelecida para calcular a dada temperatura e pressão a fração molar de cada componente após o sistema ter alcançado o equilíbrio termodinâmico. Como o sistema pode dependendo da temperatura e pressão estipulada pode apresentar-se em equilíbrio como bifásico ou apenas monofásico. Portanto, para determinar os limites que separam as regiões bifásica e monofásica deve-se primeiramente determinar a temperatura constante em quais faixas de pressão encontram-se as regiões bifásicas.

A metodologia utilizada teve como princípio dividir o suposto diagrama quaternário do sistema em fatias nos planos dos componentes mais leves como ilustrado no capítulo 2. No caso a base do diagrama constitui-se como CO₂-C₂-C₃. As “fatias” foram definidas entre 0% e 100% do componente C₄, variando-se 10% em cada etapa e diminuindo a variação composicional de C₄ quando próximos da curva binodal, ou melhor, dos limites de separação das regiões bifásica e monofásica.

Através do volume molar de cada componente fornecido pelo **Winprop**, as frações molares de cada componente encontradas no equilíbrio de fases transformaram-se em frações volumétricas:

$$c_{i\pi} = \frac{cm_{i\pi} V_{mi}}{\sum_{i=1}^n cm_{i\pi} V_{mi}} ; i=1, \dots, n \text{ e } \pi = l \text{ e } g. \quad (4.1)$$

As frações volumétricas foram normalizadas o que forneceu os pontos de bolha e orvalho para cada sistema nas respectivas pressões e temperaturas e as variáveis geométricas α e β .

Seguem tabelas construídas no Excel que mostram os resultados obtidos de acordo com os sistemas analisados da Tabela 4.1. Nelas são representados o volume molar de cada componente; x_i e y_i , que são as frações molares nas fases líquida e gasosa; l_i e g_i , frações volumétricas nas respectivas fases; L_i e G_i , frações volumétricas normalizadas.

SISTEMA A: CO₂-C₂-C₃-C₄ @ 20 (kgf/cm²) e 26,85 °C.

Tabela 4.2: Volume molar (Sistema A).

VOLUME MOLAR:	Componentes	(m ³ /kmol)
	CO ₂	1,12990
	C ₂	1,04711
	C ₃	0,08594
	nC ₄	0,09630

Tabela 4.3: Cálculo termodinâmico para 10% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 10%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,45	0,159608	0,575267	0,707638	0,946144	0,707638	0,946144
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,45	0,619835	0,376738	0,20902	0,047128	0,20902	0,047128
nC ₄	0,1	0,220558	0,047995	0,083342	0,006728	0,083342	0,006728
	0,4	0,135912	0,492309	0,525619	0,785107	0,525619	0,785107
	0,1	0,064379	0,112451	0,230735	0,16619	0,230735	0,16619
	0,4	0,562519	0,343193	0,165465	0,041628	0,165465	0,041628
	0,1	0,23719	0,052047	0,07818	0,007074	0,07818	0,007074
	0,35	0,114091	0,415052	0,391846	0,640993	0,391846	0,640993
	0,2	0,126178	0,220357	0,401605	0,315376	0,401605	0,315376
	0,35	0,502928	0,30783	0,131379	0,036159	0,131379	0,036159
	0,1	0,256803	0,056762	0,075171	0,007471	0,075171	0,007471
	0,3	0,094004	0,343293	0,290727	0,512783	0,290727	0,512783
	0,3	0,185575	0,324048	0,531874	0,44857	0,531874	0,44857
	0,3	0,440647	0,270441	0,103654	0,030725	0,103654	0,030725
	0,1	0,279773	0,062218	0,073745	0,007921	0,073745	0,007921
	0,25	0,075491	0,276662	0,212543	0,399222	0,212543	0,399222
	0,4	0,242821	0,424014	0,633568	0,56702	0,633568	0,56702
	0,25	0,375317	0,230854	0,080373	0,025337	0,080373	0,025337
	0,1	0,306371	0,06847	0,073517	0,008421	0,073517	0,008421
	0,2	0,058368	0,214637	0,150913	0,29888	0,150913	0,29888
	0,5	0,298223	0,520853	0,714573	0,67214	0,714573	0,67214
	0,2	0,306695	0,188974	0,060314	0,020015	0,060314	0,020015
	0,1	0,336715	0,075537	0,0742	0,008965	0,0742	0,008965
	0,15	0,042443	0,156595	0,101489	0,21024	0,101489	0,21024
	0,6	0,352106	0,6152	0,780266	0,76543	0,780266	0,76543

0,15	0,234703	0,144806	0,042686	0,014787	0,042686	0,014787
0,1	0,370748	0,083399	0,075558	0,009543	0,075558	0,009543
0,1	0,027522	0,101881	0,061218	0,131796	0,061218	0,131796
0,7	0,40479	0,707662	0,834413	0,848373	0,834413	0,848373
0,1	0,159428	0,098458	0,026972	0,009688	0,026972	0,009688
0,1	0,408261	0,091999	0,077397	0,010143	0,077397	0,010143
0,06	0,016188	0,060083	0,034103	0,075429	0,034103	0,075429
0,78	0,446261	0,780629	0,871253	0,908217	0,871253	0,908217
0,06	0,09699	0,05993	0,015541	0,005723	0,015541	0,005723
0,1	0,440561	0,099359	0,079103	0,010631	0,079103	0,010631

Tabela 4.4: Variáveis geométricas para 10 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	2,113071	0,032912
0,1	0,907725	0,159769	1,74159	0,029308
0,2	1,273687	0,30586	1,406499	0,025651
0,3	1,265556	0,438546	1,107931	0,02195
0,4	1,022299	0,558411	0,845445	0,018218
0,5	0,650465	0,666309	0,617751	0,014477
0,6	0,224733	0,763286	0,422621	0,010754
0,7	-0,20757	0,850479	0,257009	0,007081
0,78	-0,53984	0,913956	0,143395	0,004198

Tabela 4.5: Cálculo termodinâmico para 20% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 20%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,4	0,173053	0,628938	0,724177	0,956118	0,724177	0,956118
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,4	0,498171	0,300968	0,158562	0,0348	0,158562	0,0348
nC ₄	0,2	0,328776	0,070094	0,117261	0,009082	0,117261	0,009082
	0,35	0,145779	0,532834	0,53093	0,788299	0,53093	0,788299
	0,1	0,071347	0,125652	0,240808	0,172275	0,240808	0,172275
	0,35	0,441582	0,268008	0,122323	0,030158	0,122323	0,030158
	0,2	0,341291	0,073505	0,105938	0,009268	0,105938	0,009268
	0,3	0,120309	0,441759	0,388271	0,635543	0,388271	0,635543
	0,2	0,140355	0,247054	0,419774	0,329385	0,419774	0,329385
	0,3	0,383799	0,23389	0,09421	0,025593	0,09421	0,025593
	0,2	0,355365	0,077296	0,097745	0,009478	0,097745	0,009478

0,25	0,096547	0,355816	0,280028	0,497434	0,280028	0,497434
0,3	0,207019	0,364117	0,556447	0,471741	0,556447	0,471741
0,25	0,324628	0,198539	0,071615	0,021111	0,071615	0,021111
0,2	0,371806	0,081528	0,09191	0,009714	0,09191	0,009714
0,2	0,074405	0,27503	0,196205	0,373376	0,196205	0,373376
0,4	0,27136	0,476849	0,663138	0,59993	0,663138	0,59993
0,2	0,263844	0,16186	0,052919	0,016713	0,052919	0,016713
0,2	0,390391	0,086261	0,087739	0,009981	0,087739	0,009981
0,15	0,053791	0,199319	0,130187	0,262599	0,130187	0,262599
0,5	0,333444	0,58538	0,747881	0,71472	0,747881	0,71472
0,15	0,201204	0,123752	0,037038	0,012401	0,037038	0,012401
0,2	0,411562	0,09155	0,084894	0,01028	0,084894	0,01028
0,1	0,034601	0,128478	0,077465	0,164169	0,077465	0,164169
0,6	0,393389	0,689968	0,816191	0,817044	0,816191	0,817044
0,1	0,136473	0,084118	0,023239	0,008175	0,023239	0,008175
0,2	0,435536	0,097436	0,083105	0,010611	0,083105	0,010611
0,05	0,016716	0,062181	0,034845	0,07702	0,034845	0,07702
0,7	0,451374	0,790991	0,87198	0,907966	0,87198	0,907966
0,05	0,069453	0,042881	0,011012	0,00404	0,011012	0,00404
0,2	0,462458	0,103947	0,082163	0,010974	0,082163	0,010974

Tabela 4.6: Variáveis geométricas para 20 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	1,14405	0,02441
0,1	0,708939	0,165704	0,9534	0,021322
0,2	1,024029	0,31968	0,777364	0,018226
0,3	1,030537	0,46173	0,61443	0,015142
0,4	0,812888	0,591816	0,465615	0,012066
0,5	0,444429	0,710151	0,330193	0,009007
0,6	-0,01177	0,817169	0,207795	0,00597
0,7	-0,5055	0,913513	0,097937	0,002965

Tabela 4.7: Cálculo termodinâmico para 30% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 30%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,35	0,183247	0,669715	0,735516	0,962748	0,735516	0,962748
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,35	0,405366	0,243847	0,123753	0,026662	0,123753	0,026662

nC ₄	0,3	0,411387	0,086437	0,140731	0,01059	0,140731	0,01059
	0,3	0,152427	0,560625	0,530632	0,786634	0,530632	0,786634
	0,1	0,078194	0,138511	0,252265	0,18011	0,252265	0,18011
	0,3	0,350005	0,211688	0,092675	0,022592	0,092675	0,022592
	0,3	0,419374	0,089176	0,124428	0,010664	0,124428	0,010664
	0,25	0,123272	0,455603	0,378825	0,623578	0,378825	0,623578
	0,2	0,154613	0,273635	0,440325	0,347079	0,440325	0,347079
	0,25	0,293967	0,178669	0,068711	0,0186	0,068711	0,0186
	0,3	0,428148	0,092093	0,112139	0,010743	0,112139	0,010743
	0,2	0,09568	0,354885	0,263244	0,473542	0,263244	0,473542
	0,3	0,229216	0,405093	0,584434	0,500932	0,584434	0,500932
	0,2	0,237185	0,144792	0,049634	0,014695	0,049634	0,014695
	0,3	0,437919	0,09523	0,102688	0,01083	0,102688	0,01083
	0,15	0,069586	0,258724	0,173397	0,336409	0,173397	0,336409
	0,4	0,301928	0,532599	0,697229	0,641777	0,697229	0,641777
	0,15	0,179556	0,110039	0,034031	0,010883	0,034031	0,010883
	0,3	0,448931	0,098638	0,095342	0,010931	0,095342	0,010931
	0,1	0,044952	0,167377	0,102438	0,211982	0,102438	0,211982
	0,5	0,372644	0,65588	0,786973	0,769804	0,786973	0,769804
	0,1	0,120941	0,074369	0,020962	0,007164	0,020962	0,007164
	0,3	0,461464	0,102374	0,089627	0,01105	0,089627	0,01105
	0,05	0,02176	0,081077	0,045726	0,099976	0,045726	0,099976
	0,6	0,441246	0,774704	0,859279	0,885293	0,859279	0,885293
	0,05	0,061161	0,037718	0,009775	0,003538	0,009775	0,003538
	0,3	0,475834	0,106501	0,08522	0,011193	0,08522	0,011193

Tabela 4.8: Variáveis geométricas para 30 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,746044	0,018761
0,1	0,634259	0,173346	0,616037	0,016022
0,2	0,919619	0,3372	0,494217	0,01329
0,3	0,909035	0,491087	0,380361	0,010576
0,4	0,656931	0,634596	0,274234	0,007885
0,5	0,2185	0,767389	0,175606	0,005223
0,6	-0,35141	0,889226	0,084261	0,002594

Tabela 4.9: Cálculo termodinâmico para 40% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 40%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,3	0,191746	0,703725	0,744277	0,967752	0,744277	0,967752
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,3	0,327757	0,196481	0,096764	0,020551	0,096764	0,020551
nC ₄	0,4	0,480497	0,099794	0,158959	0,011696	0,158959	0,011696
	0,25	0,157195	0,581002	0,526797	0,781857	0,526797	0,781857
	0,1	0,085421	0,151999	0,26529	0,189558	0,26529	0,189558
	0,25	0,273787	0,165161	0,069787	0,016905	0,069787	0,016905
	0,4	0,483598	0,101839	0,138126	0,01168	0,138126	0,01168
	0,2	0,123984	0,460619	0,364864	0,60623	0,364864	0,60623
	0,2	0,170142	0,302366	0,464015	0,368791	0,464015	0,368791
	0,2	0,219492	0,133174	0,049129	0,013331	0,049129	0,013331
	0,4	0,486382	0,103841	0,121992	0,011648	0,121992	0,011648
	0,15	0,091888	0,342525	0,240642	0,440699	0,240642	0,440699
	0,3	0,254395	0,451091	0,617407	0,537856	0,617407	0,537856
	0,15	0,164914	0,100592	0,032849	0,009844	0,032849	0,009844
	0,4	0,488804	0,105792	0,109102	0,011601	0,109102	0,011601
	0,1	0,060692	0,226602	0,142935	0,28492	0,142935	0,28492
	0,4	0,338449	0,59824	0,73868	0,697088	0,73868	0,697088
	0,1	0,110965	0,067482	0,019877	0,006454	0,019877	0,006454
	0,4	0,490763	0,107677	0,098508	0,011539	0,098508	0,011539
	0,05	0,030161	0,1126	0,064449	0,138328	0,064449	0,138328
	0,5	0,422669	0,744016	0,836982	0,847042	0,836982	0,847042
	0,05	0,055096	0,033921	0,008954	0,00317	0,008954	0,00317
	0,4	0,492074	0,109462	0,089615	0,011461	0,089615	0,011461

Tabela 4.10: Variáveis geométricas para 40 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,517533	0,014498
0,1	0,598924	0,182563	0,418218	0,01202
0,2	0,862973	0,358739	0,324422	0,009552
0,3	0,815899	0,528391	0,235948	0,007107
0,4	0,478246	0,691569	0,154348	0,004673
0,5	-0,12871	0,848517	0,074019	0,002321

Tabela 4.11: Cálculo termodinâmico para 50% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 50%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,25	0,199159	0,733378	0,751458	0,971777	0,751458	0,971777
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,25	0,259952	0,155376	0,074603	0,01566	0,074603	0,01566
nC ₄	0,5	0,540889	0,111246	0,17394	0,012563	0,17394	0,012563
	0,2	0,160539	0,595806	0,520327	0,774369	0,520327	0,774369
	0,1	0,093348	0,166724	0,280383	0,200814	0,280383	0,200814
	0,2	0,204859	0,124914	0,050502	0,012348	0,050502	0,012348
	0,5	0,538627	0,112556	0,148789	0,012468	0,148789	0,012468
	0,15	0,122585	0,457429	0,346181	0,582866	0,346181	0,582866
	0,2	0,187953	0,335096	0,491888	0,3957	0,491888	0,3957
	0,15	0,154998	0,093949	0,033293	0,009105	0,033293	0,009105
	0,5	0,534464	0,113526	0,128638	0,012329	0,128638	0,012329
	0,1	0,084569	0,316507	0,210533	0,395279	0,210533	0,395279
	0,3	0,285256	0,506871	0,658104	0,586638	0,658104	0,586638
	0,1	0,102663	0,06263	0,019439	0,005949	0,019439	0,005949
	0,5	0,527511	0,113992	0,111924	0,012133	0,111924	0,012133
	0,05	0,045145	0,168969	0,099695	0,206815	0,099695	0,206815
	0,4	0,388317	0,686269	0,794703	0,778434	0,794703	0,778434
	0,05	0,050769	0,031168	0,008527	0,002902	0,008527	0,002902
	0,5	0,51577	0,113594	0,097075	0,01185	0,097075	0,01185

Tabela 4.12: Variáveis geométricas para 50 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,365252	0,011071
0,1	0,583688	0,193537	0,279879	0,008859
0,2	0,827006	0,385504	0,207957	0,006541
0,3	0,71615	0,577949	0,135183	0,004309
0,4	0,190893	0,776172	0,066011	0,002119

Tabela 4.13: Cálculo termodinâmico para 58% de nC₄ (Sistema A).

nC ₄ = 58%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,21	0,204523	0,754819	0,756408	0,97451	0,756408	0,97451
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,21	0,210847	0,125761	0,059311	0,012349	0,059311	0,012349

nC ₄	0,58	0,58463	0,11942	0,184281	0,01314	0,184281	0,01314
	0,18	0,179161	0,664814	0,601435	0,849372	0,601435	0,849372
	0,06	0,059918	0,107333	0,186404	0,127082	0,186404	0,127082
	0,18	0,180125	0,107961	0,045991	0,010491	0,045991	0,010491
	0,58	0,580796	0,119892	0,16617	0,013055	0,16617	0,013055

Tabela 4.14: Variáveis geométricas para 58 % de nC₄ (Sistema A).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,274404	0,008744
0,06	0,387431	0,122024	0,23185	0,007464

SISTEMA B: CO₂-C₂-C₃-C₄ @ 42 $\left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}\right)$ e 26,85 °C.

Tabela 4.15: Volume molar (Sistema B).

VOLUME MOLAR :	Componentes	(m ³ /kmol)
	CO ₂	0,45002
	C ₂	0,31851
	C ₃	0,08426
	nC ₄	0,09546

Tabela 4.16: Cálculo termodinâmico para 0% de nC₄ (Sistema B).

nC ₄ = 0%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,5	0,482793	0,743427	0,832929	0,939303	0,832929	0,939303
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,5	0,517207	0,256573	0,167071	0,060697	0,167071	0,060697
nC ₄	0	0	0	0	0	0	0
	0,45	0,419816	0,656718	0,723576	0,847232	0,723576	0,847232
	0,1	0,099414	0,104011	0,121274	0,094971	0,121274	0,094971
	0,45	0,48077	0,239271	0,15515	0,057797	0,15515	0,057797
	0	0	0	0	0	0	0
	0,4	0,362136	0,572884	0,619115	0,753418	0,619115	0,753418
	0,2	0,198562	0,206568	0,240263	0,192275	0,240263	0,192275
	0,4	0,439303	0,220548	0,140622	0,054308	0,140622	0,054308

0	0	0	0	0	0	0
0,35	0,308349	0,491281	0,520206	0,657683	0,520206	0,657683
0,3	0,297567	0,308255	0,35531	0,29207	0,35531	0,29207
0,35	0,394084	0,200464	0,124483	0,050247	0,124483	0,050247
0	0	0	0	0	0	0
0,3	0,257539	0,411631	0,427153	0,560146	0,427153	0,560146
0,4	0,396452	0,409329	0,465395	0,394236	0,465395	0,394236
0,3	0,346009	0,179041	0,107453	0,045618	0,107453	0,045618
0	0	0	0	0	0	0
0,25	0,209049	0,33386	0,339972	0,461139	0,339972	0,461139
0,5	0,49518	0,50987	0,569966	0,498447	0,569966	0,498447
0,25	0,295771	0,15627	0,090062	0,040414	0,090062	0,040414
0	0	0	0	0	0	0
0,2	0,162387	0,258054	0,258485	0,361217	0,258485	0,361217
0,6	0,59364	0,609817	0,668802	0,604154	0,668802	0,604154
0,2	0,243973	0,132128	0,072713	0,034629	0,072713	0,034629
0	0	0	0	0	0	0
0,15	0,117207	0,1845	0,182432	0,26126	0,182432	0,26126
0,7	0,691545	0,708895	0,761832	0,710476	0,761832	0,710476
0,15	0,191248	0,106605	0,055736	0,028265	0,055736	0,028265
0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,073427	0,113929	0,11174	0,162868	0,11174	0,162868
0,8	0,788066	0,806256	0,848795	0,815768	0,848795	0,815768
0,1	0,138507	0,079816	0,039465	0,021364	0,039465	0,021364
0	0	0	0	0	0	0
0,06	0,039967	0,061079	0,059777	0,087828	0,059777	0,087828
0,88	0,862356	0,880951	0,912869	0,896565	0,912869	0,896565
0,06	0,097677	0,05797	0,027353	0,015607	0,027353	0,015607
0	0	0	0	0	0	0

Tabela 4.17: Cálculo termodinâmico para 2% de nC₄ (Sistema B).

nC ₄ = 2%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,49	0,487426	0,752394	0,834777	0,941821	0,834777	0,941821
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,49	0,492424	0,242923	0,157903	0,056935	0,157903	0,056935
nC ₄	0,02	0,02015	0,004683	0,00732	0,001244	0,00732	0,001244
	0,44	0,424071	0,665527	0,725752	0,850357	0,725752	0,850357
	0,1	0,099686	0,104447	0,120746	0,094455	0,120746	0,094455

0,44	0,455181	0,225057	0,145856	0,053841	0,145856	0,053841
0,02	0,021062	0,004969	0,007646	0,001347	0,007646	0,001347
0,39	0,36615	0,581577	0,621647	0,757254	0,621647	0,757254
0,2	0,199079	0,207396	0,239222	0,191128	0,239222	0,191128
0,39	0,412937	0,205755	0,131268	0,050162	0,131268	0,050162
0,02	0,021834	0,005272	0,007863	0,001456	0,007863	0,001456
0,34	0,312202	0,499853	0,523088	0,662289	0,523088	0,662289
0,3	0,298351	0,309485	0,3538	0,290226	0,3538	0,290226
0,34	0,366944	0,185062	0,115114	0,045911	0,115114	0,045911
0,02	0,022504	0,0056	0,007998	0,001574	0,007998	0,001574
0,29	0,261275	0,42004	0,430357	0,565538	0,430357	0,565538
0,4	0,397566	0,41102	0,463481	0,391674	0,463481	0,391674
0,29	0,318058	0,162979	0,098091	0,041086	0,098091	0,041086
0,02	0,023101	0,005961	0,008071	0,001703	0,008071	0,001703
0,24	0,212688	0,342025	0,343453	0,467269	0,343453	0,467269
0,5	0,49675	0,51214	0,567745	0,49521	0,567745	0,49521
0,24	0,266913	0,139465	0,080702	0,035675	0,080702	0,035675
0,02	0,023649	0,00637	0,008101	0,001846	0,008101	0,001846
0,19	0,165912	0,265823	0,262157	0,367926	0,262157	0,367926
0,6	0,595903	0,612896	0,666425	0,600408	0,666425	0,600408
0,19	0,214005	0,114439	0,063314	0,029657	0,063314	0,029657
0,02	0,02418	0,006843	0,008105	0,002009	0,008105	0,002009
0,14	0,120517	0,191564	0,186107	0,26815	0,186107	0,26815
0,7	0,694989	0,713262	0,759598	0,706648	0,759598	0,706648
0,14	0,159738	0,08776	0,046186	0,023001	0,046186	0,023001
0,02	0,024756	0,007414	0,008109	0,002201	0,008109	0,002201
0,09	0,076172	0,119561	0,114887	0,168905	0,114887	0,168905
0,8	0,793875	0,813094	0,847456	0,812994	0,847456	0,812994
0,09	0,104414	0,059186	0,029487	0,015655	0,029487	0,015655
0,02	0,025539	0,00816	0,008171	0,002445	0,008171	0,002445

Tabela 4.18: Variáveis geométricas para 2 % de nC_4 (Sistema B).

C. G. C₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	16,61535	0,036273
0,1	4,173834	0,088834	14,60744	0,034168
0,2	7,506429	0,180198	12,6588	0,03173
0,3	9,895608	0,274653	10,77198	0,028958
0,4	11,27461	0,372478	8,950555	0,025847
0,5	11,59658	0,473804	7,198699	0,022387

0,6	10,83025	0,57865	5,52141	0,018565
0,7	8,962774	0,686917	3,924511	0,014362
0,8	6,018839	0,798277	2,415664	0,009749

SISTEMA C: CO₂-C₂-C₃-C₄ @ 20 $\left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}\right)$ e 76,85 °C.

Tabela 4.19: Volume molar (Sistema C).

VOLUME MOLAR:	Componente	(m ³ /kmol)
	CO ₂	1,38647
	C ₂	1,32751
	C ₃	1,12877
	nC ₄	0,11127

Tabela 4.20: Cálculo termodinâmico para 50% de nC₄ (Sistema C).

nC ₄ = 50%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,25	0,0546	0,285763	0,197996	0,535597	0,197996	0,535597
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,25	0,197976	0,259522	0,584484	0,396005	0,584484	0,396005
nC ₄	0,5	0,747424	0,454716	0,21752	0,068397	0,21752	0,068397
	0,2	0,042241	0,220836	0,158064	0,417245	0,158064	0,417245
	0,1	0,037651	0,108235	0,134894	0,195802	0,134894	0,195802
	0,2	0,15685	0,205699	0,477831	0,316409	0,477831	0,316409
	0,5	0,763258	0,465231	0,229211	0,070544	0,229211	0,070544
	0,15	0,030708	0,160371	0,118798	0,305431	0,118798	0,305431
	0,2	0,073465	0,211001	0,272126	0,384768	0,272126	0,384768
	0,15	0,116563	0,152907	0,36713	0,237088	0,36713	0,237088
	0,5	0,779265	0,475722	0,241946	0,072712	0,241946	0,072712
	0,1	0,019885	0,103748	0,079687	0,199167	0,079687	0,199167
	0,3	0,107678	0,308998	0,413159	0,567962	0,413159	0,567962
	0,1	0,077039	0,101074	0,251344	0,157969	0,251344	0,157969
	0,5	0,795399	0,486179	0,25581	0,074903	0,25581	0,074903
	0,05	0,009677	0,050441	0,040245	0,0976	0,040245	0,0976
	0,4	0,140494	0,402837	0,559479	0,746318	0,559479	0,746318
	0,05	0,038206	0,050129	0,129369	0,078968	0,129369	0,078968
	0,5	0,811623	0,496594	0,270907	0,077115	0,270907	0,077115

Tabela 4.21: Variáveis geométricas para 50 % de nC₄ (Sistema C).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	1,263917	0,309557
0,1	-0,38387	0,222881	1,017364	0,244641
0,2	-0,6656	0,433165	0,768416	0,181215
0,3	-0,8557	0,632056	0,516151	0,119307
0,4	-0,96412	0,820665	0,260076	0,058912

Tabela 4.22: Cálculo termodinâmico para 60% de nC₄ (Sistema C).

nC ₄ = 60%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,2	0,058695	0,309046	0,226582	0,585063	0,226582	0,585063
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,2	0,170066	0,2231	0,534484	0,343855	0,534484	0,343855
nC ₄	0,6	0,771239	0,467854	0,238934	0,071082	0,238934	0,071082
	0,15	0,042198	0,221542	0,166865	0,422563	0,166865	0,422563
	0,1	0,0469	0,135239	0,177573	0,246982	0,177573	0,246982
	0,15	0,126288	0,165736	0,406564	0,257364	0,406564	0,257364
	0,6	0,784614	0,477482	0,248998	0,07309	0,248998	0,07309
	0,1	0,027018	0,141449	0,109765	0,271807	0,109765	0,271807
	0,2	0,091025	0,261891	0,354077	0,481846	0,354077	0,481846
	0,1	0,083381	0,109439	0,275786	0,171209	0,275786	0,171209
	0,6	0,798576	0,487222	0,260372	0,075137	0,260372	0,075137
	0,05	0,013	0,067879	0,054418	0,131405	0,054418	0,131405
	0,3	0,132662	0,380862	0,531699	0,705945	0,531699	0,705945
	0,05	0,041302	0,054203	0,140753	0,085427	0,140753	0,085427
	0,6	0,813036	0,497055	0,27313	0,077223	0,27313	0,077223

Tabela 4.23: Variáveis geométricas para 60 % de nC₄ (Sistema C).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	1,135692	0,263128
0,1	-0,39458	0,275822	0,84817	0,195371
0,2	-0,68977	0,533674	0,564565	0,128789
0,3	-0,88943	0,774629	0,282409	0,063619

Tabela 4.24: Cálculo termodinâmico para 70% de nC₄ (Sistema C).

nC ₄ = 70%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,15	0,063601	0,337227	0,266185	0,646093	0,266185	0,646093
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,15	0,136513	0,179227	0,465146	0,279558	0,465146	0,279558
nC ₄	0,7	0,799887	0,483546	0,268669	0,074349	0,268669	0,074349
	0,1	0,040685	0,214471	0,171469	0,41345	0,171469	0,41345
	0,1	0,060761	0,175726	0,245193	0,324353	0,245193	0,324353
	0,1	0,090338	0,118646	0,30997	0,18621	0,30997	0,18621
	0,7	0,808216	0,491157	0,273369	0,075988	0,273369	0,075988
	0,05	0,019499	0,102169	0,083077	0,198116	0,083077	0,198116
	0,2	0,118126	0,340036	0,48189	0,631327	0,48189	0,631327
	0,05	0,044824	0,058853	0,155482	0,092911	0,155482	0,092911
	0,7	0,817552	0,498942	0,27955	0,077646	0,27955	0,077646

Tabela 4.25: Variáveis geométricas para 70 % de nC₄ (Sistema C).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,955069	0,208549
0,1	-0,40105	0,354828	0,62701	0,138565
0,2	-0,74014	0,688796	0,309908	0,068848

Tabela 4.26: Cálculo termodinâmico para 80% de nC₄ (Sistema C).

nC ₄ = 80%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,1	0,069368	0,370746	0,32238	0,720323	0,32238	0,720323
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,1	0,096907	0,127334	0,366661	0,201414	0,366661	0,201414
nC ₄	0,8	0,833725	0,501921	0,310959	0,078263	0,310959	0,078263
	0,05	0,035271	0,186428	0,158643	0,363389	0,158643	0,363389
	0,1	0,084396	0,244538	0,363451	0,456387	0,363451	0,456387
	0,05	0,048515	0,06376	0,177649	0,101182	0,177649	0,101182
	0,8	0,831818	0,505274	0,300257	0,079042	0,300257	0,079042

Tabela 4.27: Variáveis geométricas para 80 % de nC₄ (Sistema C).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,710139	0,145837
0,1	-0,42012	0,489594	0,345669	0,07386

Tabela 4.28: Cálculo termodinâmico para 85% de nC₄ (Sistema C).

nC ₄ = 85%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,075	0,072573	0,389552	0,35943	0,762751	0,35943	0,762751
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,075	0,07482	0,09835	0,301682	0,156779	0,301682	0,156779
nC ₄	0,85	0,852607	0,512098	0,338887	0,080471	0,338887	0,080471

Tabela 4.29: Variáveis geométricas para 85 % de nC₄ (Sistema C).

C. G. C ₂	α ₂	β ₂	α ₃	β ₃
0	0	0	0,560738	0,111656

SISTEMA D: CO₂-C₂-C₃-C₄ @ 40 $\left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}\right)$ e 76,85 °C.

Tabela 4.30: Volume molar (Sistema D).

VOLUME MOLAR:	Componente	(m ³ /kmol)
	CO ₂	0,64318
	C ₂	0,58075
	C ₃	0,11487
	nC ₄	0,10898

Tabela 4.31: Cálculo termodinâmico para 20% de nC₄ (Sistema D).

nC ₄ = 20%							
Componentes	C. Global	xi	yi	li	Gi	Li	Gi
CO ₂	0,4	0,173042	0,422722	0,545346	0,806491	0,545346	0,806491
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,4	0,453459	0,394648	0,25523	0,134471	0,25523	0,134471
nC ₄	0,2	0,373459	0,18263	0,199424	0,059038	0,199424	0,059038
	0,35	0,147336	0,358612	0,429568	0,658098	0,429568	0,658098
	0,1	0,064794	0,101496	0,170574	0,168179	0,170574	0,168179
	0,35	0,398566	0,347936	0,207538	0,114035	0,207538	0,114035
	0,2	0,389304	0,191956	0,19232	0,059687	0,19232	0,059687
	0,31	0,127809	0,310197	0,351804	0,551956	0,351804	0,551956
	0,18	0,115146	0,18007	0,286184	0,289311	0,286184	0,289311
	0,31	0,354303	0,309952	0,174176	0,0985	0,174176	0,0985
	0,2	0,402742	0,199781	0,187836	0,060233	0,187836	0,060233

Tabela 4.32: Variáveis geométricas para 20 % de nC₄ (Sistema D).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,860194	0,083687
0,1	0,01806	0,167101	0,70497	0,071958
0,18	-0,02451	0,290787	0,593056	0,062778

Tabela 4.33: Cálculo termodinâmico para 30% de nC₄ (Sistema D).

nC ₄ = 30%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,35	0,185319	0,463026	0,567001	0,831247	0,567001	0,831247
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,35	0,380244	0,329243	0,207779	0,105564	0,207779	0,105564
nC ₄	0,3	0,434437	0,207731	0,22522	0,063189	0,22522	0,063189
	0,3	0,154848	0,384601	0,436654	0,667305	0,436654	0,667305
	0,1	0,073047	0,115709	0,185992	0,181275	0,185992	0,181275
	0,3	0,326952	0,284291	0,164661	0,088095	0,164661	0,088095
	0,3	0,445153	0,215399	0,212694	0,063324	0,212694	0,063324
	0,25	0,125871	0,310633	0,329386	0,52087	0,329386	0,52087
	0,2	0,14404	0,227335	0,340343	0,344195	0,340343	0,344195
	0,25	0,27338	0,23858	0,127767	0,071448	0,127767	0,071448
	0,3	0,456709	0,223453	0,202504	0,063487	0,202504	0,063487
	0,2	0,098288	0,240939	0,240095	0,390484	0,240095	0,390484
	0,3	0,213072	0,334989	0,469965	0,490211	0,469965	0,490211
	0,2	0,21949	0,192155	0,095757	0,055619	0,095757	0,055619
	0,3	0,46915	0,231917	0,194182	0,063686	0,194182	0,063686
	0,15	0,072003	0,175299	0,165026	0,274654	0,165026	0,274654
	0,4	0,280248	0,438843	0,579959	0,62083	0,579959	0,62083
	0,15	0,165243	0,145056	0,067639	0,04059	0,067639	0,04059
	0,3	0,482507	0,240803	0,187377	0,063927	0,187377	0,063927
	0,1	0,046923	0,113453	0,10135	0,171899	0,10135	0,171899
	0,5	0,345684	0,539114	0,674173	0,737555	0,674173	0,737555
	0,1	0,1106	0,097313	0,042664	0,026333	0,042664	0,026333
	0,3	0,496793	0,250119	0,181813	0,064212	0,181813	0,064212
	0,05	0,022954	0,05512	0,046903	0,080795	0,046903	0,080795
	0,6	0,409508	0,636061	0,755559	0,841847	0,755559	0,841847
	0,05	0,055529	0,048953	0,020265	0,012815	0,020265	0,012815
	0,3	0,51201	0,259866	0,177273	0,064542	0,177273	0,064542

Tabela 4.34: Variáveis geométricas para 30 % de nC₄ (Sistema D).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,630838	0,065702
0,1	0,031574	0,179276	0,51259	0,055636
0,2	-0,02771	0,345954	0,405126	0,045728
0,3	-0,15515	0,500092	0,307583	0,03603
0,4	-0,33107	0,641994	0,219107	0,026583
0,5	-0,53896	0,772163	0,138869	0,017416
0,6	-0,76543	0,89125	0,06608	0,008551

Tabela 4.35: Cálculo termodinâmico para 40% de nC₄ (Sistema D).

nC ₄ = 40%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,3	0,196124	0,499125	0,585068	0,851054	0,585068	0,851054
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,3	0,314898	0,271441	0,167772	0,08266	0,167772	0,08266
nC ₄	0,4	0,488978	0,229434	0,24716	0,066286	0,24716	0,066286
	0,25	0,160573	0,405417	0,43944	0,670704	0,43944	0,670704
	0,1	0,082062	0,131175	0,202781	0,195946	0,202781	0,195946
	0,25	0,262797	0,227761	0,128446	0,067295	0,128446	0,067295
	0,4	0,494568	0,235648	0,229334	0,066055	0,229334	0,066055
	0,2	0,126285	0,315903	0,319241	0,506873	0,319241	0,506873
	0,2	0,162677	0,258684	0,371322	0,374776	0,371322	0,374776
	0,2	0,210574	0,183375	0,095071	0,052548	0,095071	0,052548
	0,4	0,500465	0,242038	0,214366	0,065803	0,214366	0,065803
	0,15	0,09316	0,230618	0,218837	0,35881	0,218837	0,35881
	0,3	0,24191	0,38239	0,513102	0,537198	0,513102	0,537198
	0,15	0,158211	0,138355	0,066375	0,038445	0,066375	0,038445
	0,4	0,50672	0,248638	0,201686	0,065547	0,201686	0,065547
	0,1	0,061116	0,149562	0,134098	0,225628	0,134098	0,225628
	0,4	0,31982	0,502198	0,633624	0,684075	0,633624	0,684075
	0,1	0,105681	0,092759	0,041413	0,024992	0,041413	0,024992
	0,4	0,513383	0,255481	0,190865	0,065305	0,190865	0,065305
	0,05	0,030083	0,072709	0,061935	0,106362	0,061935	0,106362
	0,5	0,396455	0,618059	0,737014	0,816365	0,737014	0,816365
	0,05	0,052956	0,04663	0,019472	0,012183	0,019472	0,012183
	0,4	0,520507	0,262602	0,181579	0,065089	0,181579	0,065089

Tabela 4.36: Variáveis geométricas para 40 % de nC₄ (Sistema D).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,470555	0,051469
0,1	0,041862	0,19318	0,374521	0,042556
0,2	-0,02325	0,376306	0,286224	0,033714
0,3	-0,177	0,5488	0,205156	0,024998
0,4	-0,40181	0,710315	0,130785	0,016451
0,5	-0,68119	0,860704	0,062575	0,00811

Tabela 4.37: Cálculo termodinâmico para 50% de nC₄ (Sistema D).

nC ₄ = 50%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,25	0,16472	0,421619	0,563179	0,849947	0,563179	0,849947
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,25	0,203798	0,176145	0,124444	0,063419	0,124444	0,063419
nC ₄	0,5	0,53922	0,253633	0,312378	0,086635	0,312378	0,086635
	0,2	0,16472	0,421619	0,43833	0,668989	0,43833	0,668989
	0,1	0,092263	0,148604	0,221686	0,212905	0,221686	0,212905
	0,2	0,203798	0,176145	0,096856	0,049916	0,096856	0,049916
	0,5	0,53922	0,253633	0,243128	0,06819	0,243128	0,06819
	0,15	0,123989	0,313398	0,302884	0,483836	0,302884	0,483836
	0,2	0,18479	0,295549	0,407594	0,411991	0,407594	0,411991
	0,15	0,152735	0,132817	0,066636	0,036621	0,066636	0,036621
	0,5	0,538486	0,258237	0,222886	0,067551	0,222886	0,067551
	0,1	0,083368	0,207477	0,187911	0,311506	0,187911	0,311506
	0,3	0,278181	0,440998	0,566156	0,597845	0,566156	0,597845
	0,1	0,101712	0,088937	0,040945	0,023848	0,040945	0,023848
	0,5	0,536739	0,262588	0,204989	0,066801	0,204989	0,066801
	0,05	0,042329	0,103362	0,088386	0,15087	0,088386	0,15087
	0,4	0,373342	0,585429	0,703904	0,771566	0,703904	0,771566
	0,05	0,050773	0,044621	0,018935	0,011632	0,018935	0,011632
	0,5	0,533556	0,266588	0,188775	0,065932	0,188775	0,065932

Tabela 4.38: Variáveis geométricas para 50 % de nC₄ (Sistema D).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,27033	0,039999
0,1	0,050192	0,209483	0,268322	0,03162
0,2	-0,02831	0,413904	0,193226	0,023568

0,3	-0,22932	0,613164	0,123722	0,015583
0,4	-0,5508	0,807881	0,059448	0,007713

Tabela 4.39: Cálculo termodinâmico para 57% de nC₄ (Sistema D).

nC ₄ = 57%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,215	0,212378	0,55436	0,610626	0,877768	0,610626	0,877768
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,215	0,215237	0,184281	0,110524	0,052113	0,110524	0,052113
nC ₄	0,57	0,572385	0,261359	0,278849	0,07012	0,278849	0,07012
	0,185	0,184982	0,479802	0,501605	0,74875	0,501605	0,74875
	0,06	0,059998	0,097345	0,146901	0,137166	0,146901	0,137166
	0,185	0,185002	0,159154	0,089595	0,044357	0,089595	0,044357
	0,57	0,570019	0,263699	0,2619	0,069726	0,2619	0,069726

Tabela 4.40: Variáveis geométricas para 57 % de nC₄ (Sistema D).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,279845	0,03249
0,06	0,050654	0,133634	0,235398	0,027944

SISTEMA E: CO₂-C₂-C₃-C₄ @ 20 $\left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}^2}\right)$ e 26,85 °C.

Tabela 4.41: Volume molar (Sistema E).

VOLUME MOLAR :	Componente	(m ³ /kmol)
	CO ₂	0,68645
	C ₂	0,64206
	C ₃	0,47825
	nC ₄	0,13780

Tabela 4.42: Cálculo termodinâmico para 70% de nC₄ (Sistema E).

nC ₄ = 70%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,15	0,108343	0,197674	0,302788	0,451715	0,302788	0,451715
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,15	0,14211	0,15903	0,2767	0,253186	0,2767	0,253186
nC ₄	0,7	0,749548	0,643297	0,420512	0,295099	0,420512	0,295099

0,1	0,071195	0,125648	0,19551	0,286241	0,19551	0,286241
0,1	0,081273	0,116675	0,208751	0,248611	0,208751	0,248611
0,1	0,09437	0,105013	0,180551	0,166673	0,180551	0,166673
0,7	0,753162	0,652665	0,415189	0,298475	0,415189	0,298475
0,05	0,0351	0,059852	0,094798	0,135505	0,094798	0,135505
0,2	0,160841	0,225893	0,406309	0,47835	0,406309	0,47835
0,05	0,047002	0,051983	0,088441	0,081994	0,088441	0,081994
0,7	0,757058	0,669227	0,410453	0,304151	0,410453	0,304151

Tabela 4.43: Variáveis geométricas para 70 % de nC₄ (Sistema E).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,187493	0,197857
0,1	-0,34152	0,350548	0,118906	0,131182
0,2	-0,67771	0,684475	0,060647	0,063548

Tabela 4.44: Cálculo termodinâmico para 80% de nC₄ (Sistema E).

nC ₄ = 80%							
Componentes	C.Global	xi	yi	li	gi	Li	Gi
CO ₂	0,115	0,114403	0,213672	0,327639	0,49056	0,327639	0,49056
C ₂	0	0	0	0	0	0	0
C ₃	0,115	0,114914	0,129135	0,229287	0,206554	0,229287	0,206554
nC ₄	0,77	0,770683	0,657194	0,443073	0,302886	0,443073	0,302886
	0,105	0,104864	0,194073	0,298499	0,445119	0,298499	0,445119
	0,1	0,019985	0,029574	0,05321	0,063443	0,05321	0,063443
	0,105	0,10498	0,117794	0,208196	0,188227	0,208196	0,188227
	0,77	0,770171	0,658559	0,440094	0,303211	0,440094	0,303211

Tabela 4.45: Variáveis geométricas para 80 % de nC₄ (Sistema E).

C. G. C ₂	α_2	β_2	α_3	β_3
0	0	0	0,162164	0,157437
0,1	-0,07476	0,086111	0,145888	0,143992

As variáveis geométricas α e β encontradas no cálculo do equilíbrio de fases constituem as propriedades termodinâmicas necessárias a obtenção das funções fluxo que descrevem o deslocamento bifásico miscível de óleo por gás. Para isso, utiliza-se um programa de minimização elaborado com base no método dos mínimos quadrados, desenvolvido na linguagem computacional Fortran. Os dados de

entrada utilizados foram as variáveis geométricas α_2 , β_2 , α_3 e β_3 encontradas no equilíbrio termodinâmico. Observou-se, após algumas tentativas, que a função do segundo grau é que melhor representa a minimização das funções fluxo através das seguintes equações:

$$\alpha_{2C}(\beta_2, \beta_3) = \text{PAR}(1)(\beta_2)^2 + \text{PAR}(2)\beta_2 + \text{PAR}(3)(\beta_3)^2 + \text{PAR}(4)\beta_3 + \text{PAR}(5)\beta_2\beta_3 + \text{PAR}(6) \quad (4.2)$$

$$\alpha_{3C}(\beta_2, \beta_3) = \text{PAR}(7)(\beta_2)^2 + \text{PAR}(8)\beta_2 + \text{PAR}(9)(\beta_3)^2 + \text{PAR}(10)\beta_3 + \text{PAR}(11)\beta_2\beta_3 + \text{PAR}(12) \quad (4.3)$$

onde α_{2C} e α_{3C} são, respectivamente os valores α_2 e α_3 calculados, e PAR (Y), são os coeficientes encontrados na minimização.

O erro associado à minimização foi calculado a partir de:

$$\varepsilon = \frac{\left[\sum \left(\frac{\alpha_{iC} - \alpha_{iEF}}{\alpha_{iEF}} \right) \right] \times 100}{n} \quad (4.4)$$

onde α_{iC} é o valor de α encontrado na minimização, α_{iEF} é o valor calculado após o equilíbrio de fases e n o número de dados do sistema.

As tabelas 4.46-4.48 apresentam as funções fluxo encontradas com seus respectivos sistemas termodinâmicos.

Tabela 4.46: Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 26,85 °C.

T(°C)	P (kgf/cm ²)	FUNÇÕES FLUXO	ε(%)	n
26,85	20	$\alpha_{2c}(\beta_2, \beta_3) = -5,4\beta_2^2 + 4,2\beta_2 + 645,99\beta_3^2 - 17,81\beta_3 + 39,81\beta_2\beta_3 + 0,07$	0,01	37
		$\alpha_{3c}(\beta_2, \beta_3) = 0,1\beta_2^2 - 0,26\beta_2 + 1946,13\beta_3^2 - 7,03\beta_3 + 25,37\beta_2\beta_3 + 0,19$	0,03	
	42	$\alpha_{2c}(\beta_2, \beta_3) = 314,63\beta_2^2 - 429,60\beta_2 + 248029,03\beta_3^2 - 12057,07\beta_3 + 16886,59\beta_2\beta_3 + 111,03$	0,01	9
		$\alpha_{3c}(\beta_2, \beta_3) = 36,45\beta_2 - 30862,2\beta_3^2 - 1428,6\beta_3 - 2137,59\beta_2\beta_3 + 5,4$	0,02	

Tabela 4.47: Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 76,85 °C.

T(°C)	P (kgf/cm ²)	FUNÇÕES FLUXO	ε(%)	n
76,85	20	$\alpha_{2c}(\beta_2, \beta_3) = -1,28\beta_2^2 + 0,3\beta_2 - 0,17\beta_3^2 + 0,07\beta_3 - 7,05\beta_2\beta_3 + 0,01$	0,002	15
		$\alpha_{3c}(\beta_2, \beta_3) = 0,01\beta_2 - 5,1\beta_3^2 + 5,71\beta_3 - 1,16\beta_2\beta_3 - 0,01$	0,16	
	40	$\alpha_{2c}(\beta_2, \beta_3) = -1,89\beta_2^2 + 0,9\beta_2 + 0,86\beta_3^2 + 0,09\beta_3 - 7,1\beta_2\beta_3 - 0,01$	0,03	23
		$\alpha_{3c}(\beta_2, \beta_3) = 0,01\beta_2^2 - 0,02\beta_2 + 39,03\beta_3^2 + 6,76\beta_3 + 0,19\beta_2\beta_3 + 0,02$	0,12	

Tabela 4.48: Funções fluxo com os respectivos erros associados para T= 126,85 °C.

T(°C)	P (kgf/cm ²)	FUNÇÕES FLUXO	ε(%)	n
126,85	45	$\alpha_{2c}(\beta_2, \beta_3) = -0,51\beta_2^2 - 0,49\beta_2 - 2,3\beta_2\beta_3$	0,2	8
		$\alpha_{3c}(\beta_2, \beta_3) = 0,06\beta_2^2 - 0,11\beta_2 + 0,63\beta_3 + 0,09\beta_2\beta_3 + 0,06$	0,2	

Capítulo 5

Conclusões

O comportamento termodinâmico do sistema $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-nC}_4$, composto por uma mistura de hidrocarbonetos e CO_2 , para análise do deslocamento de óleo por gás miscível foi estabelecido através da descrição do equilíbrio de fases desses compostos.

Para isso obtiveram-se as funções fluxo, a diferentes pressões e temperaturas, imprescindíveis à solução do sistema auxiliar do problema de Riemann. Todas as funções fluxo derivadas do processo de minimização apresentaram boa precisão em relação aos resultados encontrados no equilíbrio de fases, ou seja, os valores que representam os erros associados eram baixos ou satisfatórios.

As funções fluxo α_2 e α_3 para o sistema $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-nC}_4$ @ 26,85 °C apresentaram dependência apenas da variável β_2 . Isto permite que este sistema seja representado por uma matriz de coeficientes com estrutura triangular superior. Já para os sistemas $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-nC}_4$ @ 76,85 °C e $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-nC}_4$ @ 126,85 °C as variáveis α_2 e α_3 possuem dependência com β_2 e β_3 , o que permite que estes sistemas sejam representados por uma matriz com estrutura quadrática.

Para a solução do sistema auxiliar devem ser estabelecidas diferentes condições iniciais e de contorno como as concentrações de injeção e inicial do reservatório. E a partir da solução do sistema auxiliar desenvolver um procedimento para o cálculo da pressão mínima de miscibilidade (MMP).

Devido aos inúmeros projetos de campo a serem executados nas Bacias sedimentares brasileiras, sugere-se para trabalhos futuros estudar novos sistemas com diferentes hidrocarbonetos e verificar o comportamento da matriz dos coeficientes, para que se possa chegar a um procedimento calculista nas operações de recuperação avançada de petróleo.

Referências Bibliográficas

- [1] BEDRIKOVETSKY, P. G. (1983). Two-phase three-component flow in porous media in the displacement of oil by chemicals. *App. Math. Tech. Phys.*, 5(1): p. 121-130.
- [2] BEDRIKOVETSKY, P. G. (1993). Mathematical theory of oil and gas recovery. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher.
- [3] BEDRIKOVETSKY, P. G. & LURIE, M. V. (1983). Stability and admissibility of discontinuities in the systems of equations of two-phase filtration. *App. Math. Mech.*, 47(4): p. 484-493.
- [4] BEDRIKOVETSKY, P. G, SHAPIRO, A. A. E PIRES, A. P. (2004). New analytical solutions for 1-d multicomponent gas injection problems. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*, Abu Dhabi (SPE 88760).
- [5] BEESON, D. M. & ORTLOFF, G. D. (1959). Laboratory investigation of the water-driven carbon dioxide process for oil recovery. *Journal of Petroleum Technology*, 11(4): p. 63-66.
- [6] BUCKLEY, S. E. & LEVERETT, M. C. (1942). Mechanisms of fluid displacement in sands. *Petroleum Transactions, AIME*, v. 146: p. 107-116.
- [7] ÇENCEL, Y. A. & BOLES, M. A.(2002). Thermodynamics: an Engineering Approach. New York: McGraw-Hill College, 930 pp.
- [8] COREY, A. T. (1954). The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers Monthly*, 19(1): p. 1-38.
- [9] DONALDSON, E. C., CHILINGARIAN G. V. & YEN, T. F. (1989). Enhanced oil recovery: processes and operations. New York: Elsevier, 618 p.
- [10] DUMORE, J. M., HAGOORT, J. & RISSEEUW, A. S. (1984). An analytical model for one-dimensional, three-component condensing and vaporizing gas drive. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 24(2): p. 169-179.
- [11] DUTRA, T. A. (2006). Análise da injeção de gás em reservatórios de óleo em sistemas com quatro componentes. M. Sc. Thesis, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 163p.
- [12] HELFFERICH, F. G. (1981). Theory of multicomponent multiphase displacement in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 21(1): p. 51-62.
- [13] HOLM, L. W. (1959). Carbon dioxide solvent flooding for increased oil recovery. *Petroleum Transactions, AIME*, v. 216: p. 225-231.

- [14] HOLM, L. W. & JOSENDAL V. A. (1974). Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide. *Journal of Petroleum Technology*, 26(12): p. 1427-1438.
- [15] JOHNS, R. T., DINDORUK, B. & ORR JR., F. M. (1993). Analytical theory of combined condensing/vaporizing gas drives. *SPE Advanced Technology Series*, 1(2): p. 7-16.
- [16] JOHNS, R. T. & ORR JR., F. M. (1996). Miscible gas displacement of multicomponent oils. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1(1): p. 39-50.
- [17] LAKE, L. W. (1989). Enhanced oil recovery. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., 550p.
- [18] LUNA, D. & KHALIP, A. (2007). Petrobras descobre reserva gigante de petróleo; ações disparam. Rio de Janeiro: Agência Reuters, br.reuters.com. Acesso em setembro de 2011.
- [19] LARSON, R. G. & HIRASAKI, G. J. (1978). Analysis of the physical mechanism in surfactant flooding. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 18(1): p. 42-58.
- [20] METCALFE, R. S. & YARBOROUGH, L. (1979). The Effect of phase equilibria on the CO₂ displacement mechanism. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 19(4): p. 242-252.
- [21] MONROE, W. W. (1990). Composition paths in four-component systems: Effect of dissolved methane on 1D CO₂ flood performance. *SPE - Reservoir Engineering*, 5(3): p. 423-432.
- [22] ORR JR., F.M., DINDORUK, B. & JOHNS, R.T. (1995). Theory of multicomponent gas/oil displacement. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(8): p. 2661-2669.
- [23] PENG, D. Y. & ROBINSON, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1): p. 59-64.
- [24] PIRES, A. P. (2003). Independência entre termodinâmica e hidrodinâmica em processos de recuperação avançada de petróleo. D. Sc. Thesis, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 137p.
- [25] PIRES, A. P., BEDRIKOVETSKY, P. G. & SHAPIRO, A. A. (2004). Analytical modeling for two-phase eor processes: Splitting between hydrodynamics and thermodynamics. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, Houston (SPE 89919).
- [26] POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M. & OCONNELL, J. P. (2001). The properties of gases and liquids. New York: MacGraw-Hill, 768p.
- [27] POPE, G. A. (1980). The application of fractional flow theory to enhanced oil recovery. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 20(3): p. 191-205.

- [28] RATHMELL, J. J., STALKUP, R. C. & HASSINGER, R. C. (1971). A laboratory investigation of miscible displacement by carbon dioxide. *SPE Annual Meeting*, New Orleans, La (SPE 3483).
- [29] ROCHA P. S., CORREIA J. S., RIBEIRO A. L. & MENEZES P. R. (2004). Determinação da pressão mínima de miscibilidade do CO₂ em óleos através do Rising Bubble Apparatus. Unifacs, Salvador (IBP 0231_5).
- [30] SAXON, J., JR., BRESTON, J. N. & MACFARLANE, R.M. (1951). Laboratory tests with carbon dioxide and carbonated water as flooding mediums. *Prod. Monthly*, No. 1, p.8.
- [31] SOARES, P. (2009). Petrobras estuda “sumir” com CO₂ da camada pré-sal. Rio de Janeiro: Folha de São Paulo de 31/05/2009.
- [32] THOMAS, J. E. (2001). Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 271p.
- [33] WACHMANN, C. (1964). A mathematical theory for the displacement of oil and water by alcohol. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 4(3): p. 250-266.
- [34] WANG, Y., & ORR JR., F. M. (1997). Analytical calculation of minimum miscibility pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 139(2): p. 101-124.
- [35] WANG, Y.; ORR JR, F. M. (1998). Calculation of minimum miscibility pressure. *SPE Eleventh Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa (SPE 39683).
- [36] WELGE, H. J. (1961). The linear displacement of oil from porous media by gas. *Journal of Petroleum Technology*, 13(8): p. 787-796.
- [37] ZAZOVSKY, A. F. (1985). Shock structure in problems of oil displacement by chemicals influencing phase equilibrium. *Fluid Dynamics*, 20(5): p. 765-774.
- [38] ZICK, A. A. (1986). A combined condensing/vaporizing mechanism in the displacement of oil by enriched gas. *Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, 61, New Orleans (SPE 15493).