



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

VICTOR BOUZAS REGUEIRA

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO
APLICADOS À SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO
DE FASES E OUTRAS PROPRIEDADES
FISICO-QUÍMICAS

PEI

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

SALVADOR
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL

VICTOR BOUZAS REGUEIRA

**MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO
APLICADOS À SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
FASES E OUTRAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

**SALVADOR
2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
INDUSTRIAL

VICTOR BOUZAS REGUEIRA

**MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO
APLICADOS À SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
FASES E OUTRAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial, sob orientação do Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo e da Prof^a. Dra. Gloria Meyberg Nunes Costa.

**SALVADOR
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bouzas Regueira, Victor
Métodos de Caracterização de Petróleo Aplicados à Simulação do
Comportamento de Fases e Outras Propriedades Físico-Químicas /
Victor Bouzas Regueira. -- Salvador, 2018.
138 f. : il

Orientador: Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo.
Coorientadora: Gloria Meyberg Nunes Costa.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em
Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia,
Escola Politécnica, 2018.

1. Modelagem Termodinâmica. 2. Equação de Estado Cúbica. 3.
Fluidos de Reservatório. 4. Métodos de Caracterização. 5. Fração
Pesada. I. Alexandre Beisl Vieira de Melo, Silvio. II. Meyberg
Nunes Costa, Gloria . III. Título.


**MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PÉTRÓLEO APLICADOS À SIMULAÇÃO
DO COMPORTAMENTO DE FASES E OUTRAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS**

VICTOR BOUZAS REGUEIRA

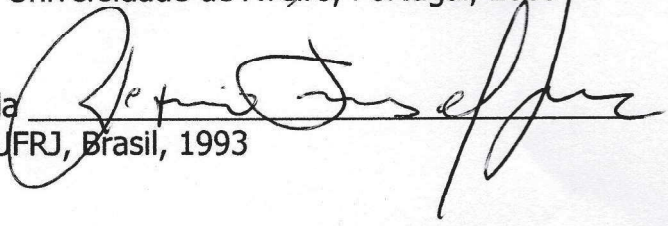
Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Dr. Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo 
Doutor em Engenharia Química, pela UFRJ, Brasil, 1997

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa 
Doutor em Engenharia Química, pela UNICAMP, Brasil, 1996

Profa. Dra. Ana Maria Antunes Dias 
Doutora em Engenharia Química, pela Universidade de Aveiro, Portugal, 2005

Prof. Dr. Rogério Fernandes de Lacerda 
Doutor em Engenharia Química, pela UFRJ, Brasil, 1993

Salvador, BA - BRASIL
Março/2018

A meus pais, pelo amor dado, incentivo, exemplo e suporte durante toda a minha jornada educativa.

A meus amigos e minha família pelo apoio incondicional as minhas escolhas, em especial a meu avô Pepe (*in memoriam*) pelo grande exemplo de pessoa que foi.

A Monique, minha estrela, pelo carinho e compreensão em todos os momentos, principalmente nos de incerteza e dificuldade.

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo. Ou você faz bem feito ou não faz”
Ayrton Senna

"Tudo o que temos a decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado"
J.R.R. Tolkien

"Não é sobre chegar no topo do mundo e saber que venceu, é sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu"
Ana Vilela

Agradecimentos

A realização de um projeto como este só foi possível graças ao apoio de vários colaboradores. Gostaria de expressar minha mais sincera gratidão aos meus supervisores, Silvio e Glória, pela confiança depositada, pelo suporte sempre presente, pelos conselhos enriquecedores e pela excelência com que exerceram suas atividades. Silvio, com sua impecável visão e capacidade de organização sempre buscou incentivar e apoiar o meu crescimento. Glória, com sua sabedoria impar e grande paixão pela engenharia, esteve sempre disposta a ajudar e a motivar. Uma parceria exemplar, fruto da ética, competência e dedicação a engenharia e ciência.

Agradeço a parceria dos colaboradores/amigos do grupo ASFARIFT e aos colegas que pude conversar durante os encontros científicos. Todas as discussões e sugestões foram enriquecedoras e propiciaram a melhoria continua desse trabalho.

Agradeço também aos meus ex-professores da graduação e pós-graduação na UFBA, principalmente os que fizeram a diferença na minha formação. Vocês foram responsáveis por me ensinar as bases da engenharia e estimular o meu interesse pela ciência.

Agradeço a minha família pelo exemplo, amor incondicional, estímulo e paciência. Principalmente aos meus pais, por me terem dado educação e valores.

Agradeço também aos meus amigos, pelo apoio, oportunidade de convívio e pelo exemplo de garra e perseverança, que sempre me motivaram a me dedicar ao máximo e a buscar sempre mais.

Agradeço a Monique, por sua paciência e apoio durante esse período. As trilhas e jornadas que percorri não seriam as mesmas sem sua presença. Obrigado por estar sempre ao meu lado.

Por fim, agradeço também ao suporte financeiro e ao apoio recebido da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e a Petrogal Brasil S.A., através do projeto ASFARIFT.

Resumo

As equações de estado cúbicas ainda são predominantes em aplicações industriais, devido a sua simplicidade e eficiência, mesmo face ao desenvolvimento frequente de novas equações de estado. No entanto, o seu estudo e aplicação para a modelagem termodinâmica de fluidos de reservatório de petróleo é bastante desafiador devido à alta complexidade da composição dessas misturas, constituídas predominantemente de hidrocarbonetos, com a presença típica de uma complexa fração de hidrocarbonetos pesados. Os componentes leves da mistura são facilmente identificados e suas propriedades estão disponíveis na literatura. O grande desafio está associado à fração pesada (ou resíduo), composta por inúmeros componentes e comumente agrupada como uma fração C_{n+} , sendo necessário o uso de técnicas de caracterização para sua modelagem termodinâmica com equações de estado.

A caracterização da fração pesada se baseia na utilização de dados experimentais disponíveis e diversos procedimentos matemáticos para obter as propriedades representativas da fração pesada do petróleo. Apesar da evolução e aperfeiçoamento ocorridos em algumas etapas dos métodos de caracterização, ainda não há um consenso sobre a forma mais adequada para se obterem os melhores resultados, principalmente em função da enorme variedade das características desses fluidos.

Esse trabalho buscou contribuir para a ampliação dos conhecimentos sobre métodos de caracterização da fração pesada do petróleo, avaliando o impacto do uso de diversas distribuições estatísticas, estratégias de agrupamento e correlações empíricas para o cálculo das propriedades críticas e fator acêntrico, além de técnicas para ajuste fino dos parâmetros das equações de estado cúbicas. Foram realizadas análises de todas as etapas dos métodos de caracterização clássicos e os efeitos de cada etapa nas propriedades termodinâmicas foram quantificados e comparados para vários óleos da literatura. Diversas propriedades foram analisadas através de cálculos com equações de estado cúbicas, como a pressão de bolha e a

modelagem da curva de saturação após a injeção de CO₂ puro e impuro. Ademais, outras propriedades também foram avaliadas, como a densidade, a viscosidade, e a pressão mínima de miscibilidade (PMM), com a abordagem clássica da *tie-line*. Além disso, múltiplas melhorias são propostas, como modificações nas etapas de ajuste de parâmetros das equações cúbicas, obtendo-se resultados satisfatórios para as técnicas propostas. Por fim, um novo método de *splitting*, baseado na distribuição q -Weibull, é também proposto para obter as curvas de distribuição de massa molar e de gravidade específica, com uma melhor capacidade de previsão e de ajuste que as distribuições clássicas.

Palavras-Chave: Modelagem Termodinâmica, Equação de Estado Cúbica, Fluidos de Reservatório, Métodos de Caracterização, Fração Pesada, Distribuição q -Weibull.

Abstract

Despite the recurrent development of new equations of state, cubic equations still are predominant in industrial applications due to its simplicity and efficiency. However, the study and application for thermodynamic modelling of reservoir fluids is quite challenging due to the high complexity of these compounds. Petroleum reservoir fluids are predominantly hydrocarbon mixtures with the typical presence of a complex fraction of heavy hydrocarbons. Among the light components of the reservoir fluid (light and intermediate fractions), the compounds are readily identified and their properties are easily available in the literature. The great challenge is associated with the heavy fraction, because it is necessary the use of characterization methods to its thermodynamic modelling with equations of state, composed of numerous components and is more commonly grouped as a C_{n+} fraction.

The characterization of the heavy fraction (or plus-fraction/residue) depends on experimental data and various mathematical procedures, in order to obtain the heavy fraction representative properties. Despite some development in some steps of the characterization methods, there is still no consensus about the best approach, mainly due to the enormous variety of characteristics of these fluids.

This work aims to contribute to a better knowledge about oil heavy fraction characterization methods, evaluating the impact of using different statistical distributions, lumping techniques and empirical correlations for the calculation of the critical properties and acentric factor, besides evaluating the tuning techniques for re-adjusting the cubic equations of state parameters. All steps of the classical characterization methods were carried out and the impacts of each step on the thermodynamic properties were quantified and compared for different oils in the literature. Several properties were calculated with cubic equations of state, such as bubble pressure and the whole saturation curve after the injection of pure and impure CO_2 . In addition, other properties were also evaluated, such as density, using various methods of volume-translation, viscosity, and the minimum miscibility pressure (MMP) with the classic

tie-line approach. Moreover, several improvements are proposed, such as modifications in the tuning procedure for the cubic equations of state, obtaining satisfactory results for the proposed techniques. Finally, a new splitting method based on the q -Weibull distribution is also proposed in order to obtain molar weight and specific gravity distribution curves with a better prediction and fitting capacity than the classical distributions.

Keywords: Thermodynamic Modelling, Cubic Equation of State, Reservoir Fluids, Characterization Methods, Plus-Fraction, q -Weibull Distribution

Sumário

NOMENCLATURA	II
LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS	5
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	7
2.2.1 <i>Extensão da Fração Pesada (Splitting)</i>	8
2.2.2 <i>Agrupamento (Lumping)</i>	11
2.2.3 <i>Correlações Empíricas</i>	17
2.2.4 <i>Caracterizações Alternativas</i>	19
2.3 AJUSTE DAS EQUAÇÕES DE ESTADO (<i>TUNING</i>)	21
3 ANÁLISE DO EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA NO COMPORTAMENTO DE FASES DO ÓLEO EM PRESENÇA DE CO₂.....	26
3.1 METODOLOGIA	28
3.2 EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO NO CÁLCULO DA PRESSÃO DE SATURAÇÃO	29
3.3 AVALIAÇÃO DA CURVA DE SATURAÇÃO COM INJEÇÃO DE CO ₂	38
3.4 MÉTODO DE AJUSTE DE PARÂMETROS PROPOSTO PARA A INJEÇÃO DE GÁS.....	48
3.5 EFEITOS NO CÁLCULO DE FLASH	52
3.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
4 ANÁLISE DO EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA DE ÓLEOS EM OUTRAS APLICAÇÕES	54
4.1 DENSIDADE E VISCOSIDADE	54
4.1.1 <i>Metodologia</i>	56
4.1.2 <i>Resultados e Discussões</i>	60
4.2 PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE.....	69
4.2.1 <i>Metodologia</i>	71
4.2.2 <i>Resultados e Discussões</i>	72
5 DISTRIBUIÇÃO <i>q</i>-WEIBULL PARA EXTENSÃO DA FRAÇÃO PESADA.....	76
5.1 METODOLOGIA	77
5.2 ANÁLISE DE EXTENSÃO DA FRAÇÃO PESADA	84
5.3 APLICAÇÃO EM CÁLCULOS TERMODINÂMICOS.....	89
5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6 CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
APÊNDICE A. EXTENSÃO E AGRUPAMENTO DA FRAÇÃO PESADA.....	111
APÊNDICE B. CÁLCULO DE PROPRIEDADES DO PETRÓLEO.....	121
APÊNDICE C. CÁLCULO DE VISCOSIDADE COM O <i>EF-MODEL</i>	125
APÊNDICE D. CURVAS DE SATURAÇÃO APÓS INJEÇÃO DE CO₂ PURO E IMPURO COM O AJUSTE PROPOSTO	129

Nomenclatura

EEC	Equação de estado cúbica
PMM	Pressão mínima de miscibilidade
P	Pressão
T	Temperatura
V	Volume molar
R	Constante dos gases
T_c	Temperatura crítica
P_c	Pressão crítica
ω	Fator acêntrico
k_{ij}	Parâmetro de interação binário entre o componente i e componente j
T_r	Temperatura reduzida
P_r	Pressão reduzida
T_b	Ponto de ebulição normal
MW	Massa molar
SG	Gravidade específica (adimensional)
ρ	Densidade (massa/volume)
x	Fração molar
$M_{C_{n+}}$	Massa molar da fração C_{n+}
$SG_{C_{n+}}$	Gravidade específica da fração C_{n+}
$x_{C_{n+}}$	Fração molar da fração C_{n+}
P_{sat}	Pressão de saturação
T_{res}	Temperatura do reservatório
DR	Desvio relativo
α	Parâmetro de forma da distribuição Gama
β_g	Parâmetro de escala da distribuição Gama
η_g	Parâmetro de localização da distribuição Gama
C_f	Parâmetro da correlação de Soreide

A_e e B_e	Parâmetros da distribuição exponencial para MW
C_e e D_e	Parâmetros da distribuição exponencial para SG
MW_O	Parâmetro de localização da distribuição Generalizada para MW
A_{gm}	Parâmetro de escala da distribuição Generalizada para MW
B_{gm}	Parâmetro de forma da distribuição Generalizada para MW
SG_O	Parâmetro de localização da distribuição Generalizada para SG
A_{gs}	Parâmetro de escala da distribuição Generalizada para SG
B_{gs}	Parâmetro de forma distribuição Generalizada para SG
NPSC	Número de pseudocomponentes (PSC) na fração pesada do óleo
E_p	Erro da pressão de saturação no ajuste da temperatura crítica
M_{tc}	Multiplicador da temperatura crítica dos pseudocomponentes
μ	Viscosidade absoluta do fluido
T_{med}	Temperatura de obtenção dos dados experimentais de densidade e viscosidade
μ_o	Viscosidade do gás diluído para o cálculo da viscosidade com o <i>EF-model</i>
c_1, c_2, c_3, ρ_s^o	Parâmetros para o cálculo da viscosidade com o <i>EF-model</i>
ρ_s^*	Densidade do fluido comprimido para cálculo da viscosidade com o <i>EF-model</i>
V_{COR}	Volume corrigido do óleo após a aplicação dos métodos de correção de volume
V_{EEC}	Volume calculado pela equação SRK para a aplicação dos métodos de correção de volume
c	Parâmetro de correção de volume
γ_0 e γ_1	Parâmetros utilizados para a translação de volume dependente da temperatura
A_b e B_b	Parâmetros utilizados para a translação de volume dependente da temperatura de Baled et al. (2012)
κ	Multiplicador do parâmetro de correção de volume paara ser ajustado com dado experimentais
m	Multiplicador do parâmetro c_2 para os pseudocomponentes no <i>EF-model</i>
A_v, B_v e C_v	Parâmetros a serem estimados para o cálculo do parâmetro m que varia com a pressão, a ser utilizado no <i>EF-model</i>
PMM_{sa}	Pressão mínima de miscibilidade sem qualquer ajuste
PMM_{ca}	Pressão mínima de miscibilidade com ajuste baseado na pressão de saturação do óleo puro

PMM_{caCO_2}	Pressão mínima de miscibilidade com ajuste baseado na pressão de saturação do óleo puro e com alto teor de CO_2
M_0	Parâmetro de localização da distribuição q -Weibull
η	Parâmetro de escala da distribuição q -Weibull
β	Parâmetro de forma da distribuição q -Weibull
q	Parâmetro fundamental da distribuição q -Weibull
E_x	Erro na fração molar na caracterização com a distribuição q -Weibull
E_{sg}	Erro na gravidade específica na caracterização com a distribuição q -Weibull
LOOCV	Validação cruzada <i>leave-one-out</i>
DRM	Desvio relativo médio
DAM	Desvio absoluto médio
p	Parâmetro a ser avaliado no cálculo dos desvios
k	Número de pontos experimentais para cálculo dos desvios
AIC_c	Critério de Informação Akaike com correção
SEQ	Soma do erro quadrático para o cálculo do AIC
Θ	Número de parâmetros do modelo para o cálculo do AIC

Lista de Figuras

Figura 1 – Etapas necessárias para a utilização de uma equação de estado para descrever o comportamento de fases de fluidos de petróleo.....	2
Figura 2 – Desvios relativos da pressão de saturação utilizando dados agrupados em C_{20+} e 5 pseudocomponentes agrupados por fração mássica.	31
Figura 3 – Desvios relativos da pressão de saturação para os óleos utilizando dados agrupados em C_{20+} e variando a etapa de agrupamento.....	33
Figura 4 – Desvios relativos da pressão de saturação para os óleos variando as distribuições e quantidade de dados da fração pesada.	34
Figura 5 – Efeito do ajuste do parâmetro de interação binária para o óleo A3 considerando-se dados em C_{20+} e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes.	35
Figura 6 – Efeito do ajuste de $MW_{C_{7+}}$ para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes com duas caracterizações.	36
Figura 7 - Efeito do ajuste de $SG_{C_{7+}}$ para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes.	37
Figura 8 - Efeito do ajuste da temperatura e pressão crítica para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento e 1 pseudocomponente.	37
Figura 9 – Efeitos dos métodos de caracterização para o cálculo da pressão de saturação de óleos puros.....	40
Figura 10 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A7-CO ₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij}	42
Figura 11 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A8-CO ₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij}	43
Figura 12 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A9-CO ₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij}	44
Figura 13 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A10-CO ₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij}	45
Figura 14 – Efeito da caracterização na curva de saturação das misturas A11-G1 e A12-G2.	46
Figura 15 - Efeito da caracterização na curva de pressão de saturação das misturas A11-G1 e A11-G2 com ajuste do k_{ij} para igualar a pressão de saturação experimental do óleo puro.....	46
Figura 16 - Efeito da caracterização na curva de saturação das misturas A12-G3 e A12-G4.	47

Figura 17 - Efeito da caracterização na curva de pressões de saturação das misturas A12-G3 e A12-G4 com ajuste do k_{ij} para igualar a pressão de saturação experimental do óleo puro.....	47
Figura 18 – Efeito do ajuste do multiplicador da temperatura crítica no método de caracterização de Gama, Twu e Edmister para o óleo A8.....	49
Figura 19 - Efeito do ajuste do multiplicador da temperatura crítica e do k_{ij} no método de caracterização de Gama, Twu e Edmister para o óleo A8.....	49
Figura 20 – Impacto no projeto do separador através da análise da fração de volume de cada fase para dados experimentais (a), Pedersen (b) e Gama, API e Edmister (c).....	53
Figura 21 – Efeito do número de pseudocomponentes (PSC) na curva de densidade para os óleos O1(a) e O2(b).....	61
Figura 22 - Efeito dos métodos de correção de volume na curva de densidade para os óleos O2 (a) e O3 (b).....	62
Figura 23 – Efeito da caracterização na curva de densidade dos óleos O1 (a) e O3 (b).....	62
Figura 24 – Curvas de viscosidade em função da pressão usando diferentes dados de densidade (a) e métodos de caracterização (b) para o óleo O2.	64
Figura 25 – Curva de viscosidade prevista para os óleos O4 (a), O5 (b), O6 (c), O7 (d) e O8 (e) com diferentes métodos de caracterização e correção de volume.....	66
Figura 26 – Curva de viscosidade com modelos ajustados para os óleos O5 (a), O6 (b), O7 (c) e O8 (d).....	67
Figura 27 – Variação do desvio relativo com o número de pseudocomponentes na fração pesada para o óleo O9 com $PMM_{exp} = 79,3$ atm.	73
Figura 28 - Variação do desvio relativo em função do número de pseudocomponentes na fração pesada para o óleo O10, com $PMM_{exp} = 204,1$ atm.	73
Figura 29 - Variação do desvio relativo em função do método de caracterização da fração pesada para o óleo O10, com $PMM_{exp} = 204,1$ atm.	74
Figura 30 - Variação do desvio relativo com o gás injetado para o óleo O11 utilizando um ajuste fino adicional com altas frações de CO_2	75
Figura 31 - Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F1 usando dados C_{11+}	86
Figura 32 - Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F9 usando dados C_{20+}	87
Figura 33 – Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F12 usando dados C_{20+}	87
Figura 34 – Pressão de saturação como função da temperatura para o óleo F3.....	92
Figura 35 – Esquema para cálculo da viscosidade do óleo proposto no presente estudo.	125
Figura 36 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A7- CO_2 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	129

Figura 37 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A8-CO ₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	129
Figura 38 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A9-CO ₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	130
Figura 39 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A10-CO ₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	131
Figura 40 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A11-G1 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	131
Figura 41 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A11-G2 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	132
Figura 42 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A12-G3 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	133
Figura 43 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A12-G4 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c	133

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Distribuições mais usadas nos métodos de <i>splitting</i>	11
Tabela 2 – Critérios de agrupamento.....	15
Tabela 3 – Cálculo de propriedades dos pseudocomponentes.....	16
Tabela 4 – Correlações da literatura para cálculos de propriedades de frações de petróleo ...	18
Tabela 5 – Métodos de <i>tuning</i> mais relevantes encontrados na literatura.	25
Tabela 6 – Parâmetros de Interação Binária não-nulos para equação SRK.	28
Tabela 7 – Óleos utilizados para avaliação do cálculo de pressão de saturação.	30
Tabela 8 – Composição e pressão de saturação de óleos e gases selecionados para análise com CO ₂ puro e impuro.....	38
Tabela 9 – Desvio relativo médio (%) para a curva de saturação com o método de ajuste proposto e comparação com os resultados anteriores.....	51
Tabela 10 - Análise em <i>flash</i> da mistura de 20% de A12 e 80% de G4 a 344,3 K e 190,5 atm.	52
Tabela 11 – Métodos de correção de volume utilizados neste capítulo.	59
Tabela 12 – Esquemas de caracterização utilizados.	59
Tabela 13 – Propriedades dos óleos selecionados usadas para avaliação da densidade.....	60
Tabela 14 – Propriedades dos óleos selecionados para comparação do <i>EF-model</i> com outros modelos de viscosidade.	64
Tabela 15 – Desvio relativo médio da viscosidade (% ARD) para os óleos O4 a O7, usando a técnica C1-M1.	65
Tabela 16 – Erro da viscosidade (DR %) do <i>EF-model</i> comparado com resultados da literatura* (ELSHARKAWY et al., 2003).	69
Tabela 17 - Esquemas de caracterização utilizados para cálculo da PMM.	71
Tabela 18 – Composição dos óleos selecionados para avaliação da PMM.....	72
Tabela 19 – Cálculo da PMM com a abordagem <i>tie-line</i> utilizando um ajuste fino adicional para dados do óleo em mistura com altas frações de CO ₂	75
Tabela 20 – Composição dos óleos selecionados para análise das distribuições.	82
Tabela 21 – Desvio relativo médio (% DRM) da fração molar para o conjunto de validação de C ₁₁₊	84
Tabela 22 – Desvio relativo médio (% DRM) da fração molar para o conjunto de validação de C ₂₀₊	85
Tabela 23 – AIC _c para fração molar usando os dados completos.	88

Tabela 24 – Desvio relativo médio (% DRM) da gravidade específica para o conjunto de validação de C ₂₀₊	89
Tabela 25 – Valores experimentais da pressão de saturação para os óleos F1 a F9.....	89
Tabela 26 – Desvios relativos (DR %) na pressão da saturação dos óleos selecionados usando nosso método com as correlações de Cavett/Lee-Kesler.....	90
Tabela 27 – Desvios relativos (DR %) na pressão da saturação dos óleos selecionados usando nosso método com variadas correlações.....	91
Tabela 28 – Dados para a correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1996).....	119
Tabela 29 – Parâmetros específicos do <i>EF-Model</i> para N ₂ , CO ₂ , H ₂ S.....	126
Tabela 30 – Constantes para funções de referência do <i>EF-model</i>	127
Tabela 31 – Constantes para funções de partida de parâmetros específicos do <i>EF-model</i> . ..	127
Tabela 32 – Parâmetros finais da mistura A7-CO ₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	129
Tabela 33 – Parâmetros finais da mistura A8-CO ₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	130
Tabela 34 – Parâmetros finais da mistura A9-CO ₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	130
Tabela 35 – Parâmetros finais da mistura A10-CO ₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	131
Tabela 36 – Parâmetros finais da mistura A11-G1 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	132
Tabela 37 - Parâmetros finais da mistura A11-G2 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização	132
Tabela 38 – Parâmetros finais da mistura A12-G3 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	133
Tabela 39 – Parâmetros finais da mistura A12-G4 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.	134

1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de reservatórios de petróleo são misturas predominantemente de hidrocarbonetos, tipicamente constituídas por uma fração leve (metano, etano, propano e outros hidrocarbonetos leves), intermediária (a partir de pentano) e por uma complexa fração de hidrocarbonetos pesados, além de uma fração minoritária de compostos inorgânicos dissolvidos (gás carbônico, nitrogênio e enxofre). A fração pesada (resíduo) é composta por inúmeros componentes, sendo mais comumente agrupada como somente uma fração C_{7+} , que contém os hidrocarbonetos com mais de 7 carbonos.

Há uma grande diversidade de composição dos fluidos de reservatório, que varia substancialmente entre as regiões geográficas ao redor do mundo e em alguns casos até em localizações próximas. Esse fator, quando aliado à grande variação da pressão e temperatura em cada reservatório, dificulta a otimização das condições de produção de óleo e gás. Além de dados experimentais precisos, são também necessários modelos matemáticos capazes de um realizar um bom ajuste desses dados e que possam ser utilizados para simular outras condições de operação. Nesse contexto, o estudo de modelos termodinâmicos para descrever com qualidade o comportamento de fases dos fluidos de reservatório, que requeiram poucos dados experimentais e sejam de simples aplicação na indústria, é uma necessidade e um desafio. As equações de estado cúbicas (EEC) estão entre as melhores alternativas que seguem tais premissas (RIAZI, 2005). Para sistemas multicomponentes, as equações de estado cúbicas (EEC) necessitam da utilização de regras de mistura, que permitem que os desvios da idealidade decorrentes das interações intermoleculares e da diferença de tamanho das moléculas dos componentes sejam computados com base nas propriedades dos componentes puros (temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico), além do uso de dados experimentais para um melhor ajuste.

A Figura 1 mostra um esquema das etapas necessárias para a utilização de uma equação de estado para descrever o comportamento de fases de fluidos de petróleo. Para as frações leve e intermediária dos fluidos de reservatório, os componentes são facilmente identificados e suas propriedades estão disponíveis na literatura. Entretanto, para a fração pesada, onde há a presença de inúmeros componentes semelhantes associados, é necessário o uso de métodos de caracterização para obter as propriedades representativas dessa fração, tais como massa molar e temperatura crítica, e assim possibilitar a sua aplicação nas equações de estado. Uma metodologia adequada de caracterização deve ter baixo custo computacional, reduzir a perda de informação na descrição do sistema e aumentar a precisão das equações de estado,

constituindo uma etapa fundamental para a modelagem termodinâmica dos fluidos de reservatório.



Figura 1 – Etapas necessárias para a utilização de uma equação de estado para descrever o comportamento de fases de fluidos de petróleo.

A caracterização da fração pesada pode ser dividida em 3 etapas principais. A primeira etapa (*splitting*) obtém informações relevantes sobre a fração pesada (ou resíduo), expandindo-a em um maior número de frações com propriedades relevantes para o processamento de petróleo, como massa molar, gravidade específica e fração molar. A etapa seguinte (*lumping*) visa reduzir o número de componentes através do agrupamento em pseudocomponentes, a fim de limitar o esforço computacional sem reduzir a precisão das previsões. A última etapa consiste em estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico através de correlações empíricas para cada uma dos pseudocomponentes finais obtidos. Apesar do desenvolvimento de certas etapas dos métodos de caracterização, ainda não há um consenso da metodologia mais adequada para se obterem os melhores resultados, principalmente em função da enorme variedade das características de fluidos de reservatório. Na etapa de *splitting*, para alguns fluidos pesados e atípicos, as distribuições clássicas não são satisfatórias. A etapa de *lumping* levanta questionamentos sobre o número adequado de pseudocomponentes e de como realizar o agrupamento sem perder a capacidade preditiva. As correlações, por serem empíricas, dependem fortemente dos dados experimentais utilizados e, portanto, não são aplicáveis para

todas as variedades de fluidos existentes. Alguns autores inclusive modificam a ordem das etapas de caracterização e preferem realizar a etapa de agrupamento apenas como última etapa. Todos esses aspectos são abordados nesse trabalho visando a análise crítica dessas técnicas em relação à predição do comportamento volumétrico e de fases para os fluidos de reservatório. Nesse contexto, o objetivo geral desse trabalho é estudar o impacto dos métodos de caracterização da fração pesada de fluidos de reservatório através de distribuições estatísticas, estratégias de agrupamento e correlações da literatura, além de técnicas de estimação de parâmetros das equações de estado cúbicas. É importante ressaltar que a nomenclatura de densidade e gravidade específica utilizada nesse trabalho é a mesma utilizada por Pedersen, Christensen e Shaikh (2015). A densidade é definida como a razão entre a massa e o volume, e a gravidade específica é a razão entre a densidade do óleo e a densidade da água.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Avaliar o efeito das combinações de correlações, estratégias de agrupamento e distribuições estatísticas na precisão do cálculo da pressão de saturação, da densidade, da viscosidade e da pressão mínima de miscibilidade, utilizando dados de óleos da literatura;
- Propor uma nova técnica de *tuning* para o ajuste da curva de saturação de misturas do óleo em presença de CO₂ puro e impuro;
- Propor uma nova técnica de extensão da fração pesada, baseada na distribuição de probabilidade de *q*-Weibull.

Essa dissertação está organizada em 6 capítulos, incluindo o presente capítulo introdutório. No capítulo 2 são apresentados, comparados e discutidos os fundamentos das técnicas de caracterização de frações pesadas e a revisão da literatura com os recentes avanços em modelagem termodinâmica do petróleo.

Nos capítulos seguintes são apresentados os resultados desse trabalho. No capítulo 3, é feita uma análise do impacto dos métodos de caracterização na predição do comportamento de fases de óleos, através da avaliação da predição do ponto de bolha e do levantamento da curva de saturação para misturas de óleo com CO₂ puro e impuro. No capítulo 4, faz-se o estudo dos impactos das técnicas de caracterização no cálculo da densidade, viscosidade de óleos e PMM com CO₂ puro e impuro. No capítulo 5, a nova metodologia de *splitting* baseada na distribuição *q*-Weibull é apresentada, testada com dados da literatura e comparada com as distribuições

existentes. Devido às limitações na obtenção de dados experimentais, diferentes óleos da literatura foram selecionados para as análises em cada capítulo.

Por fim, as conclusões desse estudo e sugestões para trabalhos futuros são discutidas e apresentadas no capítulo 6. As informações detalhadas sobre os métodos de caracterização, um fluxograma aprofundado para o cálculo da viscosidade com o *EF-model* e alguns resultados do capítulo 3 são adicionalmente apresentados nos apêndices A, B, C e D.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Equações de Estado Cúbicas

As equações de estado cúbicas (EEC) são uma ferramenta de uso difundido na indústria, sobretudo no âmbito dos simuladores de processo. Na indústria do petróleo, as EECs são fundamentais em diversas aplicações, como na predição de comportamento volumétrico ou de fases dos fluidos, no cálculo de propriedades interfaciais e derivativas, como capacidade calorífica ou coeficiente de Joule-Thomson, ou até mesmo na predição da precipitação de asfaltenos. Seu uso busca principalmente superar as dificuldades experimentais e de obtenção de dados, permitindo uma previsão mais fiel possível ao comportamento real do fluido em diversas condições, tanto no reservatório como nas etapas posteriores de sua produção, transporte e processamento.

O impulso fundamental foi dado às EECs em 1873, quando van der Waals introduziu o conceito de não-idealidade através da consideração do volume não-nulo (covolume) das moléculas e da consideração da energia devido às interações intermoleculares (VAN DER WAALS, 1873). Desde então, diversas EECs, com modificações em sua estrutura matemática e diferentes regras de mistura, foram desenvolvidas e aplicadas na modelagem de substâncias com características distintas, tais como eletrólitos, biomateriais, polímeros ou fluidos de reservatórios. Usando somente as propriedades críticas e o fator acêntrico dos componentes puros, além da composição da mistura e dos parâmetros de interação binária, essas equações são capazes de descrever o comportamento do fluido em diversas condições. Sua simplicidade e precisão adequada para substâncias de baixa polaridade são as principais razões para seu uso abrangente com os fluidos de reservatório.

A equação de Redlich e Kwong (1949) é considerada a primeira EEC moderna, inserindo uma dependência da temperatura no termo de atração entre as partículas. Posteriormente, a modificação de Soave na equação de Redlich e Kwong, proposta em 1972, deu origem à equação SRK. Em 1976, surgiu a equação de Peng e Robinson (PR). Hoje em dia as equações SRK e PR são as mais utilizadas na indústria de petróleo.

Diversas modificações nas EECs são encontradas na literatura, desde a inserção de mais constantes, até modificações na dependência funcional dos termos repulsivo e atrativo (NEAU et al., 2009; PRIVAT et al., 2015). Entretanto, foi o desenvolvimento das regras de misturas que tornou possível o uso das EECs para sistemas multicomponentes e misturas complexas. A regra de mistura mais clássica e amplamente conhecida é a regra de mistura de van der Waals, ou regra de mistura quadrática. Han, Lin e Chao (1988) mostraram que a regra de mistura

clássica de van der Waals consegue representar o comportamento de fases de misturas não polares ou levemente polares com suficiente precisão, sendo, por esse motivo, amplamente usada na engenharia de reservatórios. No entanto, para sistemas com componentes polares ou com forças intermoleculares intensas, as regras clássicas apresentam algumas falhas (ANDERKO, 1990) e a modelagem pode exigir regras de misturas mais complexas, entre as quais as regras de misturas de Huron e Vidal (1979), baseadas nos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, e a de Wong e Sandler (1992), baseada na energia de Helmholtz em excesso. Essas regras de misturas foram bastantes estudadas e modificadas (COUTSIKOS; KALOSPIROS; TASSIOS, 1995; HURON; VIDAL, 1979; MICHELSEN, 1990; ORBEY; SANDLER, 1997; WONG; SANDLER, 1992), mas seu uso para sistemas típicos da engenharia de petróleo, onde os compostos são em sua maioria não polares, não se mostra tão vantajoso (KUMAR; OKUNO, 2016; SUN et al., 2012).

Desenvolvimentos recentes vem sendo realizados com o intuito de melhorar a modelagem de fluidos de reservatório através da modificação do parâmetro atrativo das EECs. Sun *et al.* (2012) realizaram uma análise para condensados em altas pressões e Hosseinifar e Jamshidi (2016) analisaram 12 fluidos de reservatório e ambos concluíram que tais mudanças podem aumentar ainda mais precisão das EECs.

Uma desvantagem das equações cúbicas de PR e SRK é a baixa acurácia nas predições volumétricas, e conseqüentemente de densidade, da fase líquida (RIAZI, 2005). A equação SRK consegue prever densidades mais precisamente para fluidos com baixos fatores acêntricos, enquanto que a equação PR prevê mais precisamente para compostos com fator acêntrico próximo de 0,33 (DANESH, 2007). Algumas correções foram propostas e analisadas para melhorar a predição volumétrica dessas equações (BALED et al., 2012; JI; LEMPE, 1997; PRIVAT; JAUBERT; LE GUENNEC, 2016; YOUNG; PESSOA; AHÓN, 2017), mas a mais consolidada é a translação de volume de Pénéloux (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982), que introduz um parâmetro adicional no modelo termodinâmico e corrige com sucesso as predições volumétricas para a equação SRK, mantendo a qualidade da descrição do equilíbrio de fases. Uma modificação semelhante foi feita por Jhaveri e Youngren (1988) para a equação PR com a mesma intenção. As correções de volume melhoram as predições volumétricas tanto da fase líquida e não afetam as predições do comportamento de fases, o que é uma excelente alternativa para o uso na indústria (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

Diversas equações não-cúbicas também foram desenvolvidas visando aumentar a precisão da descrição de comportamento de fases e volumétrico para diversos sistemas, tais como as obtidas da Teoria de Associação Estatística dos Fluidos (*Statistical Association Fluid*

Theory - SAFT), desenvolvida por Chapman *et al.* (1990), da Perturbação em Cadeia da Teoria de Associação Estatística dos Fluidos (*Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory* - PC-SAFT), concebida por Gross e Sadwiski (2001), ou mesmo a equação cúbica com associação (*Cubic-Plus-Association* - CPA), desenvolvida por Kontogeorgis e Folas (2010). No entanto, nenhuma delas apresenta desempenho significativamente superior ao das equações SRK e PR na modelagem de fluidos de petróleo, com uso bastante limitado sobretudo diante da maior complexidade matemática e muitas vezes do maior número de parâmetros a ajustar, em comparação com a simplicidade das EECs.

Valderrama (2003) recomenda o uso das EECs com as regra de mistura de van der Waals para fluidos de reservatórios, especialmente em pressões moderadas (em torno de 10 atm). Além disso, De Hemptinne e Béhar (2006) também fizeram uma análise do uso e eficiência das equações de estado nas mais diversas aplicações e recomendaram as EECs para vários casos, incluindo simulação de reservatório. Em particular na indústria do petróleo, algumas razões principais (YAN; VARZANDEH; STENBY, 2015) tornam preferível o uso das equações de estado cúbicas:

- Não há uma grande variedade de substâncias inorgânicas e polares nos fluidos do reservatório, compostos em sua grande maioria por hidrocarbonetos;
- A precisão das EECs é suficiente para cálculos PVT rotineiros da indústria;
- A incerteza das EECs é relativamente pequena quando comparada às incertezas dos modelos geológicos e de escoamento presentes nos simuladores;
- As simulações composicionais exigem grande esforço computacional, fazendo com que modelos mais simples, como EECs, sejam preferidos;
- A caracterização e regressão de parâmetros das EECs, quando realizadas da maneira adequada, pode fazer com que os resultados dos modelos clássicos sejam superiores aos de equações mais complexas (por exemplo, as não-cúbicas).

Essa última razão se constitui numa hipótese do presente trabalho, ou seja, de que a melhoria dos métodos de caracterização das frações pesadas de petróleo pode levar ao aumento do desempenho das equações de estado cúbicas para a descrição do comportamento de fases e volumétrico de fluidos do petróleo.

2.2 Métodos de Caracterização

Os fluidos do reservatório são constituídos majoritariamente de hidrocarbonetos de alta complexidade e diversidade de estruturas moleculares. Para a fração leve, os componentes são

facilmente identificados. No entanto, para a fração pesada dos óleos, é praticamente impossível identificar e distinguir cada componente por meio de análise experimental. Além disso, o óleo pode estar presente no reservatório em condições de alta pressão e alta temperatura, dificultando medições frequentes das suas propriedades, devido ao alto custo e imprecisão dessas medições. A caracterização do óleo visa obter as propriedades termodinâmicas do mesmo através de técnicas matemáticas, consistindo na maioria dos casos das três etapas principais listadas a seguir:

- Extensão da fração pesada, agrupada originalmente em C_{n+} , em frações estendidas, conhecida como etapa de *splitting*;
- Agrupamento das frações estendidas em um determinado número de pseudocomponentes com propriedades definidas. Essa etapa é também conhecida como *lumping*;
- Estimação das propriedades dos pseudocomponentes utilizando correlações empíricas, para seu uso direto na modelagem termodinâmica.

2.2.1 Extensão da Fração Pesada (*Splitting*)

Os componentes mais pesados dos óleos geralmente possuem um limite de análise experimental e frequentemente são apresentados como uma fração agrupada com componentes semelhantes, denominadas de frações de carbono ou frações de carbono único (*Single Carbon Number* - SCN). Como exemplo, a fração C_8 representa todos os componentes com pontos de ebulição entre os do n-heptano e n-octano. Já a fração mais pesada, denominada de *heavy-fraction* ou *plus fraction*, representa os componentes mais pesados que não podem ser separados em frações de carbono único (por exemplo, a fração C_{10+} é utilizada para representar todos os componentes com massa molar superior à do n-nonano). Devido à ausência de dados experimentais e/ou impossibilidade de medição, deve-se estender a fração mais pesada (*plus fraction*) em várias frações de carbono com propriedades conhecidas (RIAZI, 2005). Esse passo é conhecido como *splitting* e se baseia em expandir a fração mais pesada do óleo (C_{n+}) com base em propriedades agrupadas, tais como massa molar ($MW_{C_{n+}}$) e densidade ou gravidade específica ($SG_{C_{n+}}$), utilizando uma função de distribuição estatística. Vale ressaltar que a distribuição experimental de massa molar vai estar intimamente relacionada com o método experimental de determinação da massa molar do óleo e isso deve ser analisado criticamente quando for realizada a comparação dessas análises.

O modelo de distribuição de probabilidade mais utilizado no *splitting*, por ser o mais simples, é o modelo exponencial, que se baseia na hipótese de que a fração molar varia exponencialmente com o número de carbonos, cujas equações são apresentadas na Tabela 1. Esse modelo foi proposto por Lohrenz (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964), expandido por Katz (1983), Pedersen e colaboradores (PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984) e Shibata e colaboradores (SHIBATA; SANDLER; BEHRENS, 1987). Atualmente, a metodologia mais utilizada na literatura é a de Pedersen (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015), onde é explicado que a teoria do equilíbrio químico fornece justificativa teórica suficiente para o uso da distribuição exponencial. O comportamento exponencial é considerado de forma análoga para a distribuição da densidade ou gravidade específica (SG). Essa distribuição foi avaliada para um grande número de fluidos de reservatórios do Mar do Norte e é preferida sobretudo devido à sua simplicidade e seu formato discreto, dispensando o uso de distribuições contínuas e a resolução de integrais.

Outro método frequentemente utilizado baseia-se na distribuição Gama, proposta por Whitson (1983) e bastante explorada e testada por Whitson e Brulé (2000). Trata-se de uma distribuição contínua de probabilidade do massa molar através de uma função de três parâmetros (α , β e η) e da função matemática gama (vide Tabela 1). A partir da curva de distribuição, podem-se estimar os valores de massa molar e fração molar para qualquer grupamento de carbonos. Como o modelo de distribuição gama é restrito para a massa molar, os valores de densidade para os pseudocomponentes são estimados por correlações. Whitson e Brulé (2000) afirmam que o modelo exponencial, por ser simplificado, terá sempre a mesma forma da função distribuição, enquanto que a distribuição Gama pode reproduzir vários formatos a partir da flexibilidade propiciada por seus 3 parâmetros.

Al-Meshari e McCain (2007) testaram modificações para aumentar a eficiência do método de Whitson e Brulé (2000). Os autores compararam os resultados de pequenas modificações feitas no método original e concluíram que o método proposto por eles para calcular a massa molar média através da massa molar de n-alcenos aumenta a precisão da distribuição Gama em comparação com o método de Whitson e Brulé (2000). Adicionalmente, Rodriguez e Hamouda (2010) e Duan *et al.* (2013) propuseram utilizar dados experimentais da massa molar para a maior fração molar ou utilizar a definição de derivada no ponto máximo da curva para realizar o cálculo direto dos parâmetros da distribuição, sem necessitar de uma estimativa de parâmetros. No entanto, o método foi testado para somente 6 óleos e a distribuição de densidade associada à distribuição de massa molar não foi analisada.

Posteriormente, Riazi (1997) propôs uma distribuição generalizada aplicável para o massa molar (MW), gravidade específica (SG) e ponto de ebulição normal (T_b), baseada em uma simplificação da distribuição Weibull, mas também dependente das equações empíricas de Riazi e Al-Sahhaf (1996) para correlacionar MW, SG e T_b , apresentada na Tabela 1. Segundo Riazi (2005), a distribuição Gama não fornece distribuições de densidade precisas para frações de alto massa molar e o modelo exponencial não é adequado para óleo pesados, devido à sua distribuição simplificada. Moradi *et al.* (2015) investigaram e testaram essa distribuição generalizada com uma variedade maior de óleos e incluíram um novo método de estimação de parâmetros. No entanto, vale ressaltar que o formato de distribuição discreta generalizada proposto por eles é apenas uma aproximação da curva de distribuição real e que os autores não mencionam qualquer restrição para manter os valores de propriedades da fração C_{7+} (por exemplo, $SG_{C_{7+}}$) semelhantes aos valores experimentais.

Outra técnica de *splitting* foi desenvolvida por Ahmed e colaboradores (AHMED *et al.*, 1984; AHMED; CADY; STORY, 1985), que propuseram e testaram um sistema de equações simples para realizar o *splitting* da fração mais pesada. A técnica é conhecida como *two coefficient marching technique* ou 2CM. Hosein e McCain (2009) estudaram a aplicação das distribuições clássicas (Gama e Exponencial) em condensados e concluíram que, para se obter a melhor descrição possível da fração pesada, são necessários outros dados além da fração C_{7+} . O estudo conclui que, para uma descrição precisa com a distribuição exponencial, são necessários dados até C_{20+} e para a distribuição Gama são necessários dados até C_{14+} . Anos mais tarde, Hosein, McCain e Jagai (2012) propuseram uma modificação na técnica 2CM, incluindo mais dois parâmetros no modelo, que passou a ser denominada de 4CM. A motivação dos autores se deu após comprovar que os modelos clássicos (Exponencial, Gama e 2CM) não conseguiam realizar a extensão da fração pesada somente com dados até C_{7+} , devido a uma descontinuidade na distribuição.

Outras técnicas de *splitting* foram desenvolvidas ao longo do tempo. Sportisse, Barreau e Ungerer (1997) e Jaubert *et al.* (2000) utilizaram três funções de distribuições para a fração pesada, sendo cada uma representativa de uma família: n-alcanos, n-alquilbenzenos e poli aromáticos. Quinones-Cisneros *et al.* (2004) propuseram uma abordagem de *splitting* através da distribuição qui-quadrado, que é um caso particular da distribuição Gama. Outro aspecto importante dessa abordagem é que os autores realizam o *lumping* simultaneamente ao *splitting*, agrupando os pseudocomponentes gerados por igualdade da fração mássica, no total de 4 pseudocomponentes, e também agrupam os componentes leves de baixa concentração. Naji

(2006) propôs um modelo polinomial cúbico em substituição às funções de distribuição, dado a sua simplicidade e facilidade de implementação.

Diversas funções de distribuição vêm sendo estudadas para a caracterização contínua de misturas complexas, tais como a aproximação por uma função de distribuição gaussiana (RODRIGUES; AHÓN; LAGE, 2012). Sánchez, Anchyeta e McCaffrey (2007) também testaram a eficiência de 25 distribuições de probabilidade para ajuste de curvas de destilação de frações de petróleo utilizando 1474 dados experimentais de ponto de ebulição e massa molar. Os autores ajustaram as curvas aos dados disponíveis e avaliaram que os melhores resultados foram obtidos com a Weibull *extreme*. Recentemente, Stratiev *et al.* (2015) testaram e compararam a distribuição Weibull *extreme* e a distribuição generalizada, usando 30 óleos de características diversas, afim de avaliar as suas capacidades de ajuste e extrapolação de curvas de destilação de frações de petróleo.

Apesar das controvérsias, as distribuições Gama e Exponencial continuam sendo as mais utilizadas na literatura. O procedimento matemático para a implementação desses métodos é descrito ao longo dessa dissertação e detalhado no Apêndice A. Após a aplicação das distribuições, é necessário reduzir o número de frações através do uso de técnicas de agrupamento em pseudocomponentes, abordada na próxima seção.

Tabela 1 – Distribuições mais usadas nos métodos de *splitting*.

Distribuição	MW _i e x _i	SG _i
Exponencial (PEDERSEN; 1984)	$MW_i = A_e + B_e \ln(x_i)$	$SG_i = C_e + D_e \ln(MW_i)$
Gama (WHITSON, 1983)	$F(MW) = \left[\frac{(MW - \eta_g)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta_g}{\beta_g}\right)}{\beta_g^\alpha \Gamma(\alpha)} \right]$	$SG_i = 0,2855 + C_f (MW_i - 66)^{0,13}$
Generalizada (RIAZI, 1997)	$MW_i = MW_o + MW_o \left[\frac{A_{gm}}{B_{gm}} \ln\left(\frac{1}{1 - x_i}\right) \right]^{\frac{1}{B_{gm}}}$	$SG_i = SG_o + SG_o \left[\frac{A_{gs}}{B_{gs}} \ln\left(\frac{1}{1 - x_{wi}}\right) \right]^{\frac{1}{B_{gs}}}$

2.2.2 Agrupamento (*Lumping*)

Após estender a fração mais pesada do óleo através de uma distribuição, é necessário reduzir o número de componentes e frações de carbono, agrupando-as em pseudocomponentes, componentes teóricos que podem representar um número maior de componentes reais (KATZ;

BROWN, 1933). O objetivo da etapa de agrupamento é reduzir o esforço computacional dos cálculos sem perder a precisão nos resultados (RIAZI, 2005). É necessário definir o número de pseudocomponentes e os critérios para agrupamento, assim como de que forma as propriedades dos pseudocomponentes serão calculadas (KHAN; POPE; SEPEHRNOORI, 1992). Essa etapa de agrupamento é conhecida como *lumping* e é essencial para cálculos de comportamento de fases ou volumétricos muito complexos, que envolvam vários componentes. Diante dos atuais recursos computacionais, a quantidade de componentes possíveis em uma simulação aumentou significativamente. Para simulação de processos são recomendados em torno de 15 a 30 componentes/pseudocomponentes no total, mas para simulações de reservatório esse valor não deve exceder 7 (LEIBOVICI, 1993), devido à complexidade do escoamento no meio poroso e do número de fases em equilíbrio presentes.

Whitson e Brulé (2000) defendem que o número de componentes necessário para representar o sistema adequadamente depende do processo a ser simulado, requerendo a devida precisão. Por exemplo, um processo no qual a vaporização dos componentes pesados tem que ser detalhada, como uma destilação, a representação não pode ser reduzida a somente poucos componentes (LIU, 2001; RODRIGUES; AHÓN; LAGE, 2012). Recentemente, Fleming e Wong (2015) desenvolveram um programa para simulação composicional de reservatórios que permite usar um diferente número de componentes em cada etapa de cálculo, através de um agrupamento local, justamente para adequar a precisão necessária em cada etapa.

Em um dos primeiros trabalhos referentes a agrupamento, Lee (1981) sugeriu que a fração pesada pode ser agrupada em pseudocomponentes de acordo com a similaridade, determinado pela inclinação da curva de certas propriedades em relação ao ponto normal de ebulição. Um ano mais tarde, Hong (1982) baseou sua metodologia em um procedimento de tentativa e erro, aumentando sistematicamente o número de pseudocomponentes até que houvesse uma coincidência entre o envelope de fases predito e o experimental. Li, Nghiem and Siu (1985) propuseram um método de agrupamento baseado na volatilidade dos componentes, realizando um *flash* na temperatura do reservatório e condensando os componentes com volatilidade semelhantes. Danesh, Xu e Todd (1992) sugeriram um novo critério para agrupamento, baseado na concentração e massa molar dos componentes, e também uma nova regra para cálculo das propriedades dos pseudocomponentes.

Mehra *et al.* (1982) utilizaram uma abordagem estatística para definição do número de pseudocomponentes, baseando-se na minimização de erros na predição na pressão de saturação. Adicionalmente, o trabalho de Coats (1985) se concentra na preservação da densidade e da viscosidade da fase líquida após o agrupamento, recomendando um mínimo de 3

pseudocomponentes para representação da fração pesada. Semelhantemente, Newley e Merrill (1991) e Leibovici (1993) utilizam a premissa de que o agrupamento deve fornecer resultados semelhantes aos da simulação detalhada. Essas abordagens são contestadas na literatura, pois essa premissa só garante que as predições agrupadas e detalhadas vão ser idênticas se o fluido permanecer na mesma fase em que a otimização foi realizada (JOERGENSEN; STENBY, 1995; PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

Lomeland e Harstad (1995) propuseram uma abordagem mista com o método de agrupamento de Danesh, Xu e Todd (1992) e o algoritmo de otimização de Newley e Merrill (1991). Semelhantemente, Liu (1999, 2001) implementou um algoritmo para realizar simultaneamente o agrupamento e o ajuste aos dados PVT, de forma que o procedimento fosse automático. Recentemente, Alavian, Whitson e Martinsen (2014) utilizaram a mesma abordagem com uma busca extensa em diversos cenários de possíveis agrupamentos entre os componentes. Mahmudi e Sadeghi (2014) testaram um novo método de *lumping* que reduz o sistema final a somente três pseudocomponentes, semelhante a simulações do tipo *black-oil*, obtendo um decréscimo do tempo computacional e uma perda de precisão em torno 5%.

Joergensen e Stenby (1995) realizaram um dos primeiros estudos comparativos da etapa de *lumping*. Três critérios de agrupamento e quatro formas de cálculo de propriedades de pseudocomponentes foram utilizadas, assim como o número de pseudocomponentes, que variou de 2 a 19. Concluiu-se que a metodologia ótima de agrupamento variou para cada fluido e que o maior impacto se deve ao número de pseudocomponentes. Rodriguez e Hamouda (2008) constataram que 7 a 9 pseudocomponentes para a fração pesada são suficientes para representar o fluido. Mello, Ligerio e Schiozer (2011) estudaram também os efeitos do agrupamento em simulações de reservatório e constataram que não houve uma relação direta do número de componentes com a qualidade da simulação.

Whitson e Brulé (2000) trazem uma revisão mais recente, destacando a importância do agrupamento para uma simulação viável do sistema e recomendando o agrupamento por quadratura gaussiana, por fração mássica semelhante ou através da volatilidade. Os autores também recomendam que o diagrama de fases do sistema agrupado seja comparado com o do sistema completo para verificar se a etapa de agrupamento prejudicou a descrição do mesmo. Em termos de regras para cálculo de propriedades dos pseudocomponentes, Whitson e Brulé (2000) recomendam o método de Coats (1985), com menções a outras duas possíveis opções (LI; NGHIEM; SIU, 1985; WHITSON; ANDERSON; SOREIDE, 1990). Pedersen, Christensen e Shaikh revisaram alguns dos métodos de *lumping* da literatura e defendem que o método desenvolvido por Pedersen, Thomassen e Fredenslund (1984), baseado na igualdade de

frações mássicas para os pseudocomponentes, é o método mais recomendado (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

Uma abordagem alternativa de caracterização é a utilização da termodinâmica contínua, que é discutida na seção 2.2.4, onde se busca representar a fração pesada por distribuições de probabilidade contínuas até nos cálculos de equilíbrio de fases.

Outra alternativa para o agrupamento é o uso de regras de quadraturas diretamente na função de distribuição, que consistem em técnicas de aproximação para integração numérica através de uma soma ponderada de valores da função, em pontos específicos dentro do domínio de integração (TABATABAEI-NEJAD; KHODAPANAH, 2011). Behrens and Sandler (1988) utilizaram a metodologia de quadratura gaussiana para obter agrupamentos a partir das funções de distribuições, sendo ampliado e generalizado por Whitson, Anderson e Soreide (1990). Tabatabaei-Nejad e Khodapanah (2011) realizaram a análise do efeito do agrupamento em pseudocomponentes através de regras de quadraturas na modelagem da precipitação de cera em óleos e outros trabalhos mais recentes buscam avanços baseados nessa mesma premissa (LIN; LEIBOVICI; JØRGENSEN, 2008; NICHITA; BROSETA; LEIBOVICI, 2007; RODRIGUES; AHÓN; LAGE, 2012).

Outra observação relevante refere-se aos métodos de *delumping* ou desagrupamento, que geralmente são realizados quando o agrupamento é significativo, como em simulações de reservatório, onde até mesmo os componentes definidos são agrupados para reduzir o tempo de simulação (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015). O *delumping* é realizado para reestabelecer a composição detalhada a partir de dados agrupados (NICHITA et al., 2008; NICHITA; LEIBOVICI, 2006; SCHLIJPER; DROHM, 1988).

As informações principais sobre os métodos de agrupamento e cálculos de propriedades para os pseudocomponentes estão sintetizadas nas Tabela 2 e Tabela 3, sendo o procedimento utilizado nesse trabalho detalhado no Apêndice A. É importante ressaltar que os critérios de agrupamento e cálculo de propriedades estão relacionados e é importante manter uma coerência entre os mesmos (DANESH; XU; TODD, 1992).

Após reduzir o número de frações em pseudocomponentes e calcular suas propriedades agrupadas, a aplicação de correlações empíricas é outra etapa importante, pois relaciona as propriedades de fácil obtenção com as propriedades necessárias para os cálculos termodinâmicos, como discutido na próxima seção.

Tabela 2 – Critérios de agrupamento

Agrupamento por:	Trabalhos	Descrição do critério
Regras Fixas	(PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984)	Igualdade da fração mássica
	(KAY, 1936)	Igualdade da fração molar
	(DANESH; XU; TODD, 1992)	Igualdade do produto da concentração e do logaritmo do massa molar dos componentes
	(RIAZI, 2005)	Arbitrariamente, por faixa do número de carbonos
Propriedades Similares	(LEE et al., 1981)	Similaridade da inclinação da curva de certas propriedades
	(LI; NGHIEM; SIU, 1985)	Razões de equilíbrio similares
Comparação detalhada com o sistema	(MEHRA et al., 1982)	Minimização do erro na predição da pressão de saturação
	(LIU, 2001)	<i>Lumping e tuning</i> simultâneo através de algoritmo de busca em passos
	(HONG, 1982)	Aumento sistemático do número de pseudocomponentes para igualdade do envelope de fases predito e experimental
	(ALAVIAN; WHITSON; MARTINSEN, 2014)	Minimização do erro quadrático entre a composição detalhada e agrupada utilizando uma busca extensa
	(LOMELAND; HARSTAD, 1995)	Minimização da variação dos parâmetros de covolume (<i>b</i>) e atração (<i>a</i>) da equação de estado para a mistura
	(MAHMUDI; SADEGHI, 2014)	Minimização da diferença das frações em cada fase de cada componente e os correspondentes na composição agrupada
Termodinâmica contínua	(NEWLEY; MERRILL, 1991)	Minimização da diferença entre os valores das razões equilíbrio líquido-vapor dos pseudocomponentes e componentes originais
	(PETITFRERE; NICHITA; MONTEL, 2014)	Utilização do método da quadratura de momentos
	(WHITSON; ANDERSON; SOREIDE, 1990)	Generalização do agrupamento por quadratura gaussiana

Tabela 3 – Cálculo de propriedades dos pseudocomponentes

Técnica	Trabalhos	Descrição
Através das médias das propriedades dos componentes puros	(PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984)	Ponderando pela fração mássica
	(KAY, 1936)	Ponderando pela fração molar
	(WU; BATYCKY, 1988)	Combinação da ponderação pela fração mássica e molar
	(DANESH; XU; TODD, 1992)	Ponderação pelo volume
	(CHUEH; PRAUSNITZ, 1967)	Média da fração de superfície
	(HONG, 1982)	Ponderação considerando forças intermoleculares
	(MEHRA et al., 1982)	Equações diferentes para cada propriedade
Através de comparação com os resultados detalhados	(LEE; KESLER, 1975)	Equações diferentes para cada propriedade
	(LOMELAND; HARSTAD, 1995)	Diretamente da composição original do fluido
	(COATS, 1985)	Comparação para garantir que a caracterização agrupada irá fornecer resultados tão precisos quanto os da caracterização detalhada
	(LEIBOVICI, 1993)	Mantém inalterados os parâmetros de covolume (<i>b</i>) e atração (<i>a</i>) da equação de estado para a mistura
Através de ajuste de parâmetros aos dados PVT	(DANESH; XU; TODD, 1992)	Cálculos com a composição original do fluido
	(NEWLEY; MERRILL, 1991)	Ajuste do parâmetro de ponderação do cálculo de propriedades dos pseudocomponentes

2.2.3 Correlações Empíricas

Após a extensão adequada da fração pesada, a próxima etapa da caracterização é a aplicação de correlações, para obter as propriedades dos componentes a serem utilizadas nas EECs, como propriedades críticas e fator acêntrico. Para os componentes puros definidos, essas propriedades podem ser facilmente encontradas na literatura. Por outro lado, ao lidar com componentes pesados, frações de carbono ou pseudocomponentes, a estratégia mais comum é usar correlações empíricas e algumas propriedades conhecidas dessas frações.

Historicamente, os trabalhos de correlacionar parâmetros desconhecidos com propriedades conhecidas das frações de petróleo começaram com métodos gráficos na década de 30 (WINN, 1957). Muitas das correlações utilizadas atualmente foram desenvolvidas no século passado, mas ainda têm sua validade amplamente aceita na indústria. O desenvolvimento da maioria das correlações generalizadas se baseia tanto em propriedades que representam o tamanho da molécula como em suas forças intermoleculares. Como exemplo disso, a maior parte dessas correlações utiliza propriedades de fácil medição, como a gravidade específica (SG), temperatura normal de ebulição (T_b) e massa molar (MW) para correlacionar com propriedades mais complexas, como fator acêntrico ou propriedades críticas.

Uma alternativa comum ao uso de correlações empíricas é a utilização de propriedades médias de cada fração determinadas experimentalmente, já consagradas na literatura, como os dados coletados para óleos parafínicos por Katz e Firozabaldi (1978). No entanto, essa abordagem também apresenta desvios e é apenas uma aproximação, porque as características de cada óleo podem ser diferentes, o que certamente implica em propriedades diferentes para cada fração analisada.

Referente aos avanços mais recentes, Jamialahmadi, Zangeneh e Hosseini (2012) desenvolveram um conjunto de correlações para calcular os parâmetros críticos e a temperatura normal de ebulição de equações de estado cúbicas. As correlações foram comparadas com as previsões de cálculos de densidade e pressão de saturação para fluidos de reservatório e alcançaram resultados satisfatórios. Hosseinifar e Jamshidi (2014) desenvolveram uma correlação para estimar os parâmetros críticos com base na gravidade específica, ponto normal de ebulição e massa molar. A vantagem dessa metodologia é que fornece diretrizes para selecionar a correlação mais adequada de acordo com os dados disponíveis e o tipo de fluido, incluindo alternativas em caso de limitação de dados experimentais. Varzandeh e colaboradores (2017) também desenvolveram correlações para várias EECs com base no banco de dados do *The Design Institute for Physical Properties* (DIPPR) e posteriormente realizaram um ajuste

fino dessas correlações com base em um banco de dados de fluidos de reservatório. Alternativamente, Moradi, Khoshmaram e Riazi (2011) propuseram um modelo empírico de redes neurais artificiais que, através das propriedades do resíduo, é capaz de estimar as propriedades da fração pesada. Os autores ressaltam que o modelo é bastante dependente dos dados fornecidos, mas que os resultados podem ser melhorados se houver dados experimentais suficientes, como, por exemplo, do mesmo reservatório, para melhorar a precisão para uma determinada faixa de dados.

Alguns trabalhos realizaram profundas revisões sobre essas correlações. Riazi e Daubert (1987) e Riazi (2005) descrevem e analisam detalhadamente as correlações mais citadas na literatura. Várias recomendações também foram dadas por Aladwani e Riazi (2005), Ping *et al.* (2011) e também por Duan *et al.* (2013) com relação às melhores correlações para cada condição. Pedersen, Christensen e Shaikh (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH *et al.*, 2015) realizaram uma breve análise e destacaram uma série de equações já desenvolvidas por Pedersen (1984) para caracterizar as frações de petróleo com base na densidade e massa molar de cada fração, que devem ser obtidas com a distribuição exponencial. Não há consenso na literatura quanto às recomendações da melhor correlação, em grande parte devido ao fato das correlações serem de natureza empírica e determinadas de acordo com dados de óleos específicos. No entanto, há algumas correlações que são frequentemente usadas na literatura, listadas na Tabela 4 e detalhadas no Apêndice B, entre as quais se destacam os métodos de Twu (1984), Kesler e Lee (1976), Riazi e Daubert (1987), Cavett (1962), Edmister (1958) e Korsten (1998).

Tabela 4 – Correlações da literatura para cálculos de propriedades de frações de petróleo

Referência	Propriedades de entrada	Propriedades de saída
(CAVETT, 1962)	T_c e P_c	SG e T_b
(KESLER; LEE, 1976)	T_c e P_c	SG e T_b
(TWU, 1984)	T_c e P_c	SG e T_b
(TSONOPOULOS; HEIDMAN; HWENG, 1986)	T_c e P_c	SG e T_b
(AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1997)	T_c e P_c	SG e T_b
(VARZANDEH; STENBY; YAN, 2017)	T_c e P_c	SG e T_b

(RIAZI; DAUBERT, 1987)	T_c e P_c	SG e MW
(PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015)	T_c , P_c e ω	SG e MW
(HOSSEINIFAR; JAMSHIDI, 2014)	T_c e P_c	SG e MW
(SANCET, 2007)	T_c e P_c	MW
(JAMIALAHMADI; ZANGENEH; HOSSEINI, 2012)	T_c e P_c	MW
(EDMISTER, 1958)	ω	T_b , T_c e P_c
(LEE; KESLER, 1975)	ω	T_b , T_c e P_c
(KESLER; LEE, 1976)	ω	T_b , T_c e P_c
(KORSTEN, 1998)	ω	T_b , T_c e P_c
(SOREIDE, 1989)	T_b	SG e MW
(AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1997)	T_b	SG e MW
(SANCET, 2007)	T_b	T_c
(JAMIALAHMADI; ZANGENEH; HOSSEINI, 2012)	T_b	T_c

2.2.4 Caracterizações Alternativas

Outras técnicas foram desenvolvidas de forma a modificar a ordem dessas etapas, simplificá-las ou introduzir novas propostas de caracterização. Avaullee *et al.* (1997) e Avaullee, Neau e Jaubert (1997a, 1997b) publicaram uma série de três artigos sobre o desenvolvimento e aplicação de um método de caracterização de fluidos de petróleo através de métodos de contribuição de grupo e estimação de parâmetros. No entanto, vale ressaltar que, assim como os métodos clássicos, esse método depende de correlações empíricas e em muitos casos utiliza dados experimentais (como, por exemplo, pressão de saturação) para regressão de parâmetros. De forma semelhante, Eckert e Vaneck (2005) utilizaram uma abordagem inovadora para o agrupamento, substituindo os pseudocomponentes por uma mistura de componentes reais, chamada de SMRC (*Substitute Mixtures of Real Componentes*). Esse método permite utilizar componentes reais em substituição aos pseudocomponentes, desde que

as propriedades físicas sejam semelhantes, o que pode ser bastante conveniente devido à limitação de alguns simuladores de processos comerciais. Outros trabalhos utilizaram abordagem com séries homólogas por tipo molecular (MTHS) para representação dessas frações do petróleo (GOMEZPRADO; ZHANG; THEODOROPOULOS, 2008). A dificuldade de aplicação dessa técnica em frações de petróleo está justamente na dificuldade de identificação correta e validação dos componentes que estão presentes no fluido e, conseqüentemente, sua estrutura.

Carreón-Calderón *et al.* (2012) realizaram a modelagem com métodos de contribuição de grupo (Joback-Reid), através da minimização da energia livre de Gibbs de cada fração. Assim, é possível definir, além dos parâmetros críticos e fator acêntrico para cada um desses componentes indefinidos, também uma pseudoestrutura, constituindo uma alternativa promissora aos métodos de caracterização clássicos. Ainda assim, além das correlações do método de Joback-Reid, esse método depende da precisão das correlações empíricas para T_b , que são necessárias para o método de contribuição de grupo utilizado, e das estratégias de *splitting* e *lumping*, caso seja necessário estender e reagrupar a fração pesada. Carreón-Calderón *et al.* (2014) e Uribe-Vargas *et al.* (2014) realizaram diferentes aplicações dessa mesma técnica, para condensados e fluidos pesados de petróleo. Haghtalab, Kariman e Moghaddam (2016) aplicaram essa técnica com a regra de mistura LCVM-UNIFAC para os cálculos dos parâmetros da equação de Peng-Robinson e realizaram o cálculo da pressão mínima de miscibilidade (PMM), obtendo resultados satisfatórios.

Outra abordagem inovadora foi apresentada em uma série de trabalhos publicados por Kumar e Okono (2012, 2013, 2014, 2015), baseados nos trabalhos de Quiñones-Cisneros e colegas (QUIÑONES-CISNEROS *et al.*, 2004, 2005; QUIÑONES-CISNEROS; ZÉBERG-MIKKELSEN; STENBY, 2003). Inicialmente, em 2012, os autores desenvolveram novas correlações para T_c , P_c , e ω aplicadas à predição do comportamento de fases de n-alcenos até 100 carbonos, através de uma otimização de parâmetros de perturbação. Esse método foi denominado de PnA indireto (*perturbation from n-alkanes* ou perturbação de n-alcenos) e obteve bons resultados para a caracterização de óleos pesados. Um ano mais tarde, em 2013, o método PnA foi estendido para fluidos leves. Por fim, Kumar e Okuno (2015) desenvolveram ainda mais o método, realizando um ajuste diretamente nos parâmetros de co-volume e atração da EEC e também na relação entre eles ($\psi = a/b^2$), utilizando dados experimentais de densidade e pressão de saturação. O método foi testado e obteve bons resultados em 84 fluidos de reservatório, incluindo predições de pressão mínima de miscibilidade. Esses métodos são uma junção entre as técnicas de caracterização tradicionais e os métodos de *tuning*, apresentados na

seção 2.3, já que utilizam dados experimentais para ajuste fino dos parâmetros, não sendo unicamente preditivos.

A caracterização também se mostra bastante impactante para aplicações com equações não cúbicas, como PC-SAFT e CPA. A caracterização para uso com essas equações muitas vezes se distingue pela necessidade de outros dados, como dados de PNA (parafinas, naftênicos e aromáticos) ou da análise SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) do óleo. No entanto, essas análises não são muito precisas e podem propagar os erros para a caracterização e modelagem do fluido. Por exemplo, sabe-se que existe uma diferença significativa entre o asfalteno obtido pela análise SARA e o asfalteno precipitado por descompressão. Vários trabalhos têm destaque na literatura e, através de uma grande biblioteca de dados experimentais, novas correlações vêm sendo desenvolvidas para tornar os modelos cada vez mais preditivos (ASSAREH et al., 2016; LIANG et al., 2014; PUNNAPALA; VARGAS, 2013; VARZANDEH; YAN; STENBY, 2016; YAN; VARZANDEH; STENBY, 2015). No caso da equação CPA, a fração pesada geralmente é agrupada como somente um pseudocomponente, separada da fração de asfaltenos. Apesar da importância destacada do termo associativo para a equação CPA, a etapa de caracterização da fração pesada deve ser tratada com bastante atenção devido a seu impacto relevante no resultado das predições (ARYA; VON SOLMS; KONTOGEORGIS, 2016).

2.3 Ajuste das Equações de Estado (*Tuning*)

A utilização das EECs somente de forma preditiva é pouco recomendada, sendo comum a prática do ajuste de alguns de seus parâmetros através da regressão com dados PVT disponíveis. Segundo Whitson e Brulé (2000), a maior parte das caracterizações utilizadas pode não ter a precisão adequada devido a dados imprecisos de composição, parâmetros de interação binários inadequados ou até mesmo por dados insuficientes, sendo comum se obter erros de cerca de $\pm 10\%$ na pressão de saturação e de $\pm 5\%$ nas densidades dos fluidos. Visando superar esse problema, os dados experimentais disponíveis geralmente são usados para ajuste fino/regressão de alguns dos parâmetros das EECs, conhecido como *tuning*.

Pedersen, Christensen e Shaikh afirmam que a prática de *tuning* é comum na indústria, devido à constância de experimentos de rotina em fluidos de reservatório e à necessidade de obter maiores precisões nos modelos de EECs (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015). Entretanto, o ajuste a dados disponíveis de certa propriedade em determinada condição não garante que a predição de outras propriedades em diferentes

condições será válida. Isso se torna relevante devido ao fato de que as EECs podem ser usadas para simulação de reservatórios em variadas condições, para cálculo de pressão de saturação e envelope de fases, além de cálculo de entropia, calor específico e outras propriedades de transporte. Pedersen, Thomassen e Fredenslund (1988) alertaram para os riscos que se corre quanto ao uso indiscriminado do *tuning* na equação de estado para a predição de propriedades. Os autores ressaltaram que os métodos de ajuste devem ser usados de forma cautelosa, seguidos de uma análise de sensibilidade de cada parâmetro estimado e também de uma análise crítica dos dados utilizados na regressão. Caso contrário, o ajuste fino dos parâmetros pode acabar afetando negativamente a predição de outras propriedades. No entanto, esse cuidado é muitas vezes negligenciado ao se fazer o *tuning* das EECs.

A estimação de parâmetros de modelos requer a verificação final da capacidade preditiva do modelo ou validação. O artigo de Gani e Fredenslund (1987) foi um dos primeiros a ressaltar a importância de uma criteriosa análise de sensibilidade e da complexidade do problema de estimação de parâmetros. Os autores propuseram uma metodologia de ajuste de EECs que começa com uma definição da complexidade e sensibilidade do problema a ser resolvido, com base em uma análise das matrizes de sensibilidade de cada variável (T_c , P_c , ω) em relação a cada propriedade calculada ou termo da EDE, para cada componente. Essa estratégia permite maior segurança nas predições, indicando o alcance da validade dessas predições para problemas mais complexos. Os autores também afirmam que são preferíveis grandes alterações no valor do parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre o metano e os pseudocomponentes mais pesado. Alterações nas outras propriedades (T_c , P_c , ω) só devem ser feitas para ajuste fino, restringindo-se a mudanças em torno de $\pm 10\%$.

Almarry e Al-Saadoon (1985) e Soreide (1989) avaliaram os efeitos que mudanças nas propriedades críticas e fator acêntrico possuem em propriedades calculadas pelas EECs. Agarwal, Li e Nghiem (1990) também propuseram um método de *tuning* para EECs, em que recomendam uma análise de todas as possíveis variáveis de regressão, onde 5 ou mais devem ser selecionadas para serem estimadas. Christensen (1999) propõe uma metodologia baseada em três passos, com o ajuste do massa molar da fração C_{7+} ($MW_{C_{7+}}$) em função da pressão de saturação, do coeficiente de Pénélox em função da densidade experimental e um ajuste fino final indiretamente nas propriedades dos pseudocomponentes.

O artigo clássico de Coats e Smart (1986) se baseia em um método de *tuning* para as constantes dos termos de atração e repulsão da equação de Peng-Robinson, para o metano e a fração pesada, e também para o parâmetro binário (k_{ij}) de interação entre o metano e a fração pesada, conforme justificativa no apêndice do artigo. Os autores utilizaram a caracterização

recomendada por Whitson, com poucas variações do número de pseudocomponentes (máximo de 4), alegando que se houver um *tuning* adequado, pode-se usar um número baixo de pseudocomponentes. Da Silva e Rodriguez (1992) também propuseram um metodologia para *tuning* de EECs, ajustando a pressão de saturação através da modificação do k_{ij} entre o metano e a fração mais pesada, para em seguida ajustar o fator de compressibilidade na região de uma fase, através da modificação das constantes dos termos de atração e repulsão da equação PR para o metano e a fração pesada.

Merrill, Hartman e Creek (1994) realizaram uma comparação das estratégias de *tuning* praticadas por três grandes empresas de exploração de petróleo, concluindo que, apesar da diversidade de abordagens, todas as estratégias foram razoavelmente eficientes em prever o comportamento do reservatório. Semelhantemente, Ali e El-Banbi (2015) também realizaram um estudo comparativo dos métodos de *tuning* e recomendaram a estratégia usada por Al-Meshari, Aquilar-Zarita e McCain (2005) para óleos e de Whitson e Brulé (2000) para gases condensados, além de recomendarem que o número de 7 pseudocomponentes (2 para fração pesada) é adequado se o *tuning* for realizado corretamente. Mello, Ligerio e Schiozer (2011) também avaliaram o efeito dos métodos de *tuning* na simulação de reservatórios. Utilizando 10 diferentes formas de agrupamento e 2 técnicas de *tuning*, os autor avaliaram o efeito dessas variações para diferentes dados PVT. Hosein e Dawe (2014) realizaram um estudo comparativo de dois métodos de *tuning* utilizando amostras de condensados e uma regressão multivariável com os parâmetros de ajuste de Almarry e Al-Saadoon (1985) e Coats e Smart (1986).

Além dos métodos já citados, técnicas alternativas também já foram utilizadas para o ajuste dos parâmetros. Sinayuc e Gumrah (2004) utilizaram uma otimização com algoritmo genético para superar as limitações propiciadas pelas correlações empíricas e otimizar os valores dos parâmetros críticos de acordo com dados experimentais. Sarvestani, Sola e Rashidi (2012) utilizaram um método mais geral de otimização, com algoritmo genético, para a regressão, realizando o ajuste de forma automática, explorando diversas possibilidades de pesos, parâmetros para regressão e número de pseudocomponentes. Nesse caso, o especialista humano é responsável somente pela avaliação final, para verificar se há significado físico na regressão.

No entanto, vale ressaltar que mesmo diante de técnicas de ajuste fino, a estratégia de caracterização afeta consideravelmente a avaliação do método de *tuning*. Matematicamente, a caracterização determina o ponto inicial da regressão dos parâmetros, que possui um grande impacto no resultado final. Uma caracterização inadequada gera erros que não poderão ser superados mesmo com o ajuste de dados PVT, levando até a questionamentos sobre a qualidade

dos dados. Além disso, quando os dados para *tuning* são limitados devido à dificuldade de sua obtenção experimental, a etapa de caracterização passa a ter um papel preponderante na geração de resultados preditivos coerentes. Whitson e Brulé (2000) afirmam que é boa prática se avaliarem até 3 diferentes esquemas de caracterização quando não se têm muitos dados disponíveis para *tuning*, a fim de compará-los e se obter a melhor eficiência preditiva possível.

Sendo assim, além das diversas possibilidades disponíveis para a caracterização, muitos procedimentos de ajuste foram desenvolvidos devido à limitação dos dados experimentais e dos modelos. Na Tabela 5 são listados diversos métodos de *tuning*, sejam os mais recentes sejam os mais citados da literatura. A tabela é constituída de informações sobre as variáveis de regressão utilizadas e seus limites (quando disponíveis), dos dados utilizados para *tuning* e da ordem de ajuste dos parâmetros de acordo com a caracterização do fluido.

Tabela 5 – Métodos de *tuning* mais relevantes encontrados na literatura.

Método (Referência)	Equação de Estado	Parâmetros Ajustados (na ordem de ajuste)	Dados para Ajuste (Com peso, se houver)	Limites de Ajuste
(CHRISTENSEN, 1999)	SRK com correção de volume	MW_{C7+} c_{C7+} (parâmetro de Peneloux) Constantes da equação de T_c , P_c , ω	MW_{C7+} ajustado no P_{sat} C_{C7+} ajustado em dados volumétricos Outros ajustes no artigo original	ΔMW_{C7+} : $\pm 10\%$ ΔC_{C7+} : $\pm 100\%$ Δ Parâmetros: $\pm 20\%$
(COATS; SMART, 1986)	PR e ZJRK (alternativa com correção de volume)	k_{ij} do metano e componente mais pesado Ω_a e Ω_b do metano Ω_a e Ω_b do componente mais pesado	Ajuste simultâneo de todos os dados P_{sat} (Peso 40) ρ_{liq} (Peso 20) Outros dados (peso 1)	k_{ij} : -1 até 0,9 Ω_a : 0,1 até 1,3 Ω_b : 0,02 até 1,25
(WHITSON; BRULE, 2000)	PR com correção de volume	Multiplicador dos k_{ij} entre metano e todos os pseudocomponentes Multiplicador dos T_c e P_c de todos os pseudocomponentes	Ajuste simultâneo de todos os dados (entre eles 1 P_{sat} e 5 ρ_{liq}) com o mesmo peso para todos	Sem limites, mas uma análise crítica é feita dos resultados finais
(AGUILAR ZURITA; MCCAIN, 2002)	PR com correção de volume	MW_{C7+} T_c e P_c do componente mais pesado c de todos os componentes	MW_{C7+} ajustado no P_{sat} T_c e c do componente mais pesado ajustado para preservar a P_{sat} após o agrupamento c ajustado em dados volumétricos	ΔMW_{C7+} : $\pm 20\%$
(AL-MESHARI; AQUILAR-ZARITA; MCCAIN, 2005)	PR com correção de volume	MW_{C7+} ω do componente mais pesado c de todos os componentes	MW_{C7+} ajustado no P_{sat} ω do componente mais pesado ajustado para preservar a P_{sat} após o agrupamento c ajustado em dados volumétricos	ΔMW_{C7+} : $\pm 20\%$

c : parâmetro de correção de volume; Ω_a e Ω_b : constantes das EECs de PR

3 ANÁLISE DO EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA NO COMPORTAMENTO DE FASES DO ÓLEO EM PRESENÇA DE CO₂

Neste capítulo são avaliados os efeitos de diversos métodos de caracterização da fração pesada no cálculo da pressão de saturação da mistura óleo+CO₂. A pressão de saturação é considerada uma das propriedades mais relevantes para descrição do comportamento de fases dos fluidos de reservatório, tanto nas etapas de produção, quanto de transporte, pois é um indicativo do número de fases presentes a uma determinada temperatura (MCCAIN JR., 1989).

Os estudos de comportamento de fases também são de grande importância para o uso de técnicas de recuperação avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR), entre as quais destaca-se a injeção de gás miscível. O levantamento da curva de saturação da mistura óleo-gás delimita as regiões bifásica e monofásica, de forma que se possa escolher a condição de operação em que haja apenas uma fase, gerando uma maior eficiência de deslocamento local do óleo no reservatório e aumentando o fator de recuperação do mesmo (ORR; JENSEN, 1984). No entanto, a determinação experimental da curva de saturação para toda a faixa de composição de gás injetado é impraticável. O desenvolvimento de modelos surge para superar as limitações dos dados de campo e experimentos de laboratório, que são bastante caros e muitas vezes não são confiáveis, devido à alta complexidade dessas medições multicomponentes em uma grande variedade de situações, desde condições atmosféricas a altas pressões (LI et al., 2011).

O CO₂ é o gás miscível mais comumente injetado, devido ao fato da sua pressão mínima de miscibilidade (PMM) ser inferior a de outros gases, como, por exemplo, o nitrogênio (ADEKUNLE; HOFFMAN, 2014). Além disso, a injeção de CO₂ é vista como uma opção favorável ao meio ambiente, porque realiza o sequestro de carbono, reduzindo as consequências das emissões de gases do efeito estufa, que ocorrem durante o processo de produção e processamento de petróleo (HOLTZ; NANCE; FINLEY, 2001). A corrente de CO₂ que é injetada pode ser proveniente da produção do próprio reservatório ou de alguma outra etapa de processamento, ocasionando a existência de contaminantes cuja remoção completa não seria economicamente viável. Impurezas, tais como N₂, H₂S ou CH₄, têm um forte efeito no comportamento das misturas óleo+CO₂, entre os quais:

- a) Podem induzir a corrosão nas tubulações de transporte e injeção de gás (YEVTUSHENKO et al., 2015);

- b) Afetam a solubilidade do CO₂ no óleo, interferindo em sua capacidade de vaporizar e carregar os hidrocarbonetos leves (VALBUENA; BARRUFET; FALCONE, 2012);
- c) Podem reduzir a temperatura crítica da corrente de CO₂, o que afeta a tensão interfacial e a molhabilidade da rocha (GHAFFAR, 2016);
- d) Alteram o fator de inchamento do óleo e reduzem sua viscosidade (YIN; LI; ZHAO, 2014).

Além disso, Zhang *et al.* (2004) indicaram que as impurezas causam alterações principalmente no comportamento de fases e que a pressão de saturação do óleo aumenta consideravelmente quando o CO₂ é contaminado por N₂ e CH₄ em comparação com o CO₂ puro. Portanto, deve haver um *trade-off* entre a injeção de CO₂ com alta pureza, com alto custo de processamento, ou a injeção da corrente com baixa pureza, para reduzir o custo do gás injetado, mas com impactos no processo de recuperação (VALBUENA; BARRUFET; FALCONE, 2012).

Existe uma grande variedade de dados experimentais e estudos de modelagem sobre o comportamento de fases de misturas de CO₂ com hidrocarbonetos (LI et al., 2011; XU et al., 2016). Entretanto, há poucos trabalhos na literatura sobre os efeitos da presença de contaminantes no comportamento de fase dessas misturas (AL GHAFRI; MAITLAND; TRUSLER, 2014). Portanto, frequentemente uma descrição do comportamento de fases precisa é necessária para realizar uma simulação composicional de reservatório ou para construir um modelo do sistema que seja mais robusto.

Para realizar cálculos de equilíbrio de fase que envolvem fluidos de reservatórios usando-se equações de estado cúbicas, necessita-se da caracterização da fração pesada. No entanto, muitos estudos da literatura e projetos técnicos apenas utilizam o método de caracterização mais comum ou conveniente, seja ele o mais recomendado ou não, sem estudar seus efeitos nos resultados da simulação. De acordo com a revisão da literatura apresentada no capítulo anterior, não há nenhum estudo sistemático sobre esse tema com ênfase na pressão de saturação (curva de saturação) para a injeção de gás miscível, o que se constituiu numa motivação para o presente trabalho. Nesse contexto, o objetivo desse capítulo é realizar uma análise crítica de métodos de caracterização da fração pesada para avaliar o seu efeito na predição da pressão de saturação de óleos. Além disso, é analisada a influência da caracterização e dos métodos de ajuste na modelagem e simulação do comportamento de fases de misturas de óleo-CO₂ puro e impuro, usando-se dados da literatura.

3.1 Metodologia

Neste trabalho, a EEC de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972), expressa pelas Equações (1), (2) e (3), foi usada para prever a pressão de saturação, onde P é a pressão do sistema, T é a temperatura do sistema, R é a constante universal de gases, v é o volume molar, a é o parâmetro de interação dependente da temperatura e b é o parâmetro de covolume.

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

Os parâmetros a e b são determinados pelas seguintes regras de mistura van der Waals:

$$a = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b = \sum_i^n x_i b_i \quad (3)$$

onde n é o número de componentes, x_i e x_j são a fração molar dos componentes i e j , k_{ij} é o parâmetro de interação binária entre os componentes i e j , a_i e b_i são os parâmetros de componentes puros obtidos a partir da temperatura crítica (T_{ci}), pressão crítica (P_{ci}) e fator acêntrico (ω_i) de cada componente i . Os valores iniciais de k_{ij} utilizados neste capítulo e nos capítulos seguintes foram obtidos da literatura (WHITSON; BRULE, 2000), indicados na Tabela 6. A abordagem inicial preditiva utiliza esses valores do parâmetro k_{ij} , mas em alguns casos esses valores foram reestimados e as respectivas técnicas de ajuste foram devidamente identificadas.

Tabela 6 – Parâmetros de Interação Binária não-nulos para equação SRK.

	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N ₂	0,00	0,00	0,12
CO ₂	0,00	0,00	0,135
C ₁	0,02	0,12	0,08
C ₂	0,06	0,15	0,07
C ₃	0,08	0,15	0,07
C ₄ e C ₅	0,08	0,15	0,06
C ₆	0,08	0,15	0,05
C ₇₊	0,08	0,15	0,03

Foram testados os principais métodos de caracterização apresentados no Capítulo 2 e detalhados nos Apêndice A e Apêndice B, juntos com a equação de estado SRK, conforme as três etapas anteriormente descritas (*splitting*, *lumping* e o uso de correlações empíricas para estimar as propriedades críticas e o fator acêntrico dos pseudocomponentes).

3.2 Efeito da Caracterização no Cálculo da Pressão de Saturação

Inicialmente, para avaliar o efeito das etapas de caracterização no cálculo da pressão de saturação, foram selecionados da literatura os óleos A1 a A4, de Jaubert, Avaullee e Souvay (2002), e os óleos A5 e A6, de Pedersen, Christensen e Shaikh (2015). A composição resumida desses óleos é apresentada na Tabela 7 com os dados de pressão de saturação (P_{sat}) na temperatura de reservatório (T_{res}). As composições estendidas da fração pesada (de C_7 a C_{20+}) dos fluidos podem ser encontradas nos artigos originais.

Somente com os métodos de distribuição, agrupamento e correlações apresentados aqui, há ao menos 25 formas de se caracterizar o óleo. Adicionando-se o número de pseudocomponentes (supondo-se 1, 3, 5, 10 e 15, por exemplo) e a quantidade de dados possíveis de serem alimentados (C_{7+} , C_{12+} , C_{20+}), seriam mais de 300 possibilidades para serem avaliadas. Por essa razão, as técnicas foram mantidas fixas em determinadas etapas para poder se analisar o efeito de cada etapa de caracterização separadamente.

Tabela 7 – Óleos utilizados para avaliação do cálculo de pressão de saturação.

Componente	A1	A2	A3	A4	A5	A6
	Composição (% mol)					
N ₂	0,18	0,00	0,25	0,67	0,49	0,00
CO ₂	0,82	0,77	3,60	0,86	0,31	1,44
H ₂ S	0,00	0,00	2,32	0,00	0,00	0,00
C ₁	22,92	3620	47,64	46,83	44,01	18,72
C ₂	7,21	9,74	6,50	6,63	3,84	0,14
C ₃	7,37	6,75	4,50	6,21	1,12	0,03
iC ₄	1,58	1,29	1,17	0,92	0,61	0,01
nC ₄	5,23	3,67	2,87	3,33	0,72	0,01
iC ₅	2,25	1,56	1,40	1,20	0,69	0,01
nC ₅	3,60	2,34	1,90	1,93	0,35	0,27
C ₆	4,84	3,29	2,74	2,48	1,04	0,41
C ₇ ⁺	44,00	34,40	25,12	28,94	46,84	78,97
ρ_{C7+} (kg/m ³)	874,2	856,8	830,1	856,8	887	1003,7
MW _{C7+} (g/gmol)	257,7	220,0	212,7	217,3	244,7	528,2
T _{res} (K)	338,9	383,2	394,3	373,8	347,2	325,2
P _{sat} (atm)	73,23	170,64	272,6	242,5	224,2	70,6

Utilizando os dados agrupados em C₂₀₊, o máximo possível, e o número de pseudocomponentes em 5, recomendado por Riazi (2005), variaram-se as correlações e as distribuições para os óleos em questão afim de avaliar quais os efeitos das correlações para esses óleos. Na Figura 2 pode-se observar o desvio relativo (DR) de cada combinação de correlação, definido como o desvio absoluto da pressão de saturação dividido pela magnitude do valor experimental, para todos os óleos.

Método de Caracterização		Desvio Relativo (%)							
Distribuição	Correlações	A1	A2	A3	A4	A5	A6		
Gama	Kesler-Lee	Lee-Kesler	0,3	9,0	19,1	13,6	21,1	26,2	
		Edmister	1,7	11,1	20,9	15,7	23,5	28,7	
		Korsten	0,5	9,1	19,0	13,5	21,3	26,2	
	API	Lee-Kesler	2,0	12,4	21,1	16,9	25,7	26,3	
		Edmister	5,9	15,7	24,0	20,4	29,2	31,2	
		Korsten	4,1	14,2	22,5	18,8	27,7	29,2	
	Twu	Lee-Kesler	3,1	7,4	18,4	12,1	18,3	18,5	
		Edmister	1,0	9,2	20,6	14,2	20,2	20,0	
		Korsten	3,1	7,4	18,8	12,2	18,1	17,1	
	Cavett	Lee-Kesler	11,2	0,7	8,1	3,1	12,2	19,8	
		Edmister	23,3	6,5	7,8	8,6	6,6	12,2	
		Korsten	27,3	10,0	11,9	13,0	2,7	8,2	
	Generalizada	Kesler-Lee	Lee-Kesler	7,6	10,8	18,6	14,4	15,1	0,4
			Edmister	7,2	11,1	19,0	14,7	15,3	0,6
			Korsten	7,6	10,8	18,6	14,4	15,1	0,3
API		Lee-Kesler	1,9	15,3	22,9	19,7	22,8	10,4	
		Edmister	1,8	15,5	23,1	19,8	22,8	10,1	
		Korsten	1,9	15,3	22,9	19,7	22,8	10,5	
Twu		Lee-Kesler	6,1	12,0	20,1	16,6	19,0	2,3	
		Edmister	5,9	12,2	20,4	16,8	19,0	1,9	
		Korsten	6,1	12,0	20,1	16,6	19,0	2,4	
Cavett		Lee-Kesler	20,2	1,4	10,1	4,4	2,4	13,7	
		Edmister	19,0	2,4	11,2	5,5	3,5	13,4	
		Korsten	19,9	1,6	10,3	4,6	2,6	13,6	
Caracterização de Pedersen		23,9	4,9	5,1	3,1	0,8	0,9		

Figura 2 – Desvios relativos da pressão de saturação utilizando dados agrupados em C₂₀₊ e 5 pseudocomponentes agrupados por fração mássica.

De forma geral, os maiores desvios da distribuição Gama se concentraram nos óleos A3 e A5, mas para os outros óleos o desvio é satisfatório. Também pode-se observar que o efeito da correlação para o fator acêntrico aparenta ser menor do que o efeito da correlação para as propriedades críticas. Para cada óleo, uma combinação de correlações se destaca com o menor desvio absoluto. No caso do óleo A1 e A6 é a correlação de Kesler-Lee, mas com diferentes métodos de *splitting*. As correlações de Cavett e de Pedersen foram melhores para os outros óleos, gerando desvios próximos. Além disso, analisando-se os resultados da distribuição Gama, percebe-se que a mesma fornece resultados mais precisos para os óleos A1 a A4, mas com desvios não muito menores do que a distribuição Generalizada.

De modo semelhante, utilizando dados agrupados em C_{20+} , foram fixadas as correlações e as distribuições para os 6 óleos, a fim de avaliar quais os efeitos do número de pseudocomponentes e da técnica de agrupamento. Na

Figura 3, podem ser vistos os desvios absolutos, onde NPSC é o número de pseudocomponentes usados para representar a fração pesada. De forma geral, os maiores desvios ocorrem quando se utiliza somente 1 pseudocomponente para representar a fração pesada. Esse fato ressalta ainda mais a importância de expandir corretamente a fração pesada na etapa de *splitting*. A partir de 3 ou 5 pseudocomponentes, o desvio é reduzido apenas levemente e em alguns casos até aumenta, indicando que geralmente o número de pseudocomponentes ideais está em torno de 3 ou 10, para cálculos que não envolvam alto custo computacional. Além disso, para a regra de agrupamento não foi possível obter inferências conclusivas a partir desses resultados, já que a diferença não foi significativa, quando comparada ao número de pseudocomponentes.

Por fim, o efeito da quantidade de dados experimentais da fração pesada foi estudado. Utilizaram-se diferentes quantidades de dados para a fração pesada (C_{7+} , C_{12+} e C_{20+}), supondo que há limitação de dados experimentais. Fixou-se o método de agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes e utilizaram-se as três distribuições, sendo a Gama e a Generalizada testadas com duas correlações para os parâmetros críticos. Na

Figura 4, pode-se observar que, para a caracterização de Pedersen, o efeito do aumento da quantidade de dados é bastante insignificante, causando apenas pequenos aumentos ou reduções da precisão do modelo. Isso pode ser explicado porque a distribuição exponencial não tem muita flexibilidade, ou seja, não ocorrem melhorias ou acréscimo de dados.

Por outro lado, para a distribuição Gama, observa-se que a mudança da quantidade de dados tem um efeito significativo, embora inferior ao provocado pela alteração da correlação para os parâmetros críticos. No caso da distribuição Generalizada, esse efeito se torna relevante,

porque, como explicado no capítulo anterior e no apêndice A.3, essa distribuição não possui restrições nos valores das propriedades C_{n+} .

Método de Caracterização		Desvio Relativo (%)						
Distribuição/ Correlações	Agrupamento	NPSC	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Pedersen	Fração Mássica	1	51,6	23,6	7,9	26,1	17,5	13,4
		3	26,1	6,4	4,0	5,9	1,4	1,0
		5	23,9	4,9	5,1	4,4	0,6	0,9
		10	23,1	4,5	5,5	3,4	1,5	1,6
		15	22,9	4,0	5,6	3,3	1,8	1,8
	Fração Molar	1	24,1	0,6	10,7	1,7	2,0	6,2
		3	22,4	2,6	7,2	1,4	2,1	7,0
		5	23,4	3,6	6,2	2,9	2,0	4,0
		10	23,2	3,9	6,3	3,2	1,9	1,8
		15	23,0	3,9	5,8	3,3	1,9	1,6
Gama Lee-Kesler Kesler-Lee	Fração Mássica	1	18,7	7,0	2,7	7,4	5,6	10,1
		3	2,3	8,3	18,2	12,9	20,2	23,0
		5	0,3	9,0	19,1	13,8	21,1	25,8
		10	1,1	9,4	19,3	14,1	21,6	27,1
		15	1,5	9,5	19,4	14,3	21,7	27,4
	Fração Molar	1	14,9	2,9	11,9	4,3	9,5	18,2
		3	0,9	6,5	16,1	10,2	19,8	22,9
		5	0,4	8,7	18,3	13,1	21,3	24,2
		10	0,7	9,1	18,5	13,8	21,6	24,4
		15	0,9	9,6	19,1	14,4	21,7	24,1
Generalizada Lee-Kesler Kesler-Lee	Fração Mássica	1	22,7	0,2	11,8	4,9	7,4	3,8
		3	8,8	9,9	18,0	13,8	14,4	0,8
		5	7,6	10,8	18,6	14,5	15,2	0,4
		10	7,0	11,1	18,9	14,9	15,6	0,1
		15	6,8	11,2	18,9	15,0	15,7	0,0
	Fração Molar	1	8,0	10,8	19,4	15,2	16,2	0,4
		3	7,0	11,2	19,1	15,1	15,8	0,1
		5	6,9	11,2	19,0	15,0	15,8	0,1
		10	6,8	11,2	19,0	15,0	15,8	0,0
		15	6,8	11,3	19,0	15,0	15,8	0,0

Figura 3 – Desvios relativos da pressão de saturação para os óleos utilizando dados agrupados em C_{20+} e variando a etapa de agrupamento.

Portanto, através dessas análises, é possível concluir que a etapa crucial para o cálculo da pressão de saturação desses óleos é a definição da correlação para o cálculo das propriedades críticas. Esse resultado é coerente, visto que a alteração na correlação afeta diretamente o cálculo na equação de estado. No entanto, não há uma preferência clara por uma correlação específica, visto que as mesmas são dependentes dos óleos analisados. O uso da distribuição possui um efeito menor, mas relevante devido ao fato dessa etapa gerar as propriedades que são

utilizadas nas correlações (MW, SG e T_b). O efeito da técnica de agrupamento e do número de pseudocomponentes é irrelevante desde que se utilize acima de 3 pseudocomponentes. É importante ressaltar que essas conclusões estão sujeitas a imprecisões e revisões, devido à quantidade limitada de óleos analisados. Estudos com mais óleos de características semelhantes permitiriam obter relações conclusivas definitivas sobre as etapas de caracterização.

Método de Caracterização			Desvio Relativo (%)					
Distribuição	Correlação	Dados	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Caracterização de Pedersen		C_{7+}	23,7	3,6	5,9	2,0	0,0	0,8
		C_{12+}	25,5	4,2	5,5	4,3	0,1	3,5
		C_{20+}	23,9	4,9	5,1	4,4	0,6	0,9
Gama	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{7+}	0,2	9,8	18,3	12,8	22,5	23,7
			Cavett Lee-Kesler	11,8	0,3	7,8	2,2	12,7
	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{12+}	0,3	9,9	19,0	13,7	21,3	25,6
			Cavett Lee-Kesler	11,2	1,1	8,3	3,4	12,3
	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{20+}	0,6	9,0	19,1	13,7	21,1	25,8
			Cavett Lee-Kesler	11,4	0,7	8,1	3,2	12,2
Generalizada	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{7+}	0,4	9,4	17,9	11,8	21,8	22,1
			Cavett Lee-Kesler	19,7	13,3	0,6	13,5	8,5
	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{12+}	6,8	12,3	18,8	17,7	19,6	7,8
			Cavett Lee-Kesler	19,0	3,1	9,9	7,5	7,0
	Kesler-Lee Lee-Kesler	C_{20+}	7,4	10,8	18,6	14,4	15,2	0,4
			Cavett Lee-Kesler	20,0	1,4	10,1	4,4	2,6

Figura 4 – Desvios relativos da pressão de saturação para os óleos variando as distribuições e quantidade de dados da fração pesada.

Adicionalmente, com o objetivo de estudar a etapa de *tuning* ou ajuste fino, realizou-se a regressão de somente um parâmetro de interação binária (k_{ij}), entre o metano e o pseudocomponente mais pesado, a fim de ajustar a pressão de saturação calculada ao valor experimental disponível. O ajuste fino é um procedimento de estimação de parâmetros, no qual alguns parâmetros selecionados são ajustados de forma que os resultados do modelo se aproximem dos dados experimentais. No caso das equações de estado, podem ser ajustados, por

exemplo, as propriedades críticas da fração pesada ou os parâmetros de interação binária, para assim obter uma melhor concordância do modelo termodinâmico com os dados experimentais já obtidos. Matematicamente, o *tuning* se resume ao ajuste de determinados parâmetros a partir da minimização do desvio em relação aos dados experimentais. No entanto, em alguns casos, quando o número de parâmetros é igual ao número de dados experimentais disponíveis (grau de liberdade nulo), é realizado uma simples resolução de equação não linear.

Neste caso, verificou-se que, para todos os óleos, foi possível ajustar a pressão de saturação e obter o valor exatamente igual ao experimental com todos os métodos de caracterização, sendo as diferenças somente nas magnitudes dos ajustes no parâmetro de interação binária (k_{ij}). Caso houvessem mais dados experimentais, o mais correto seria realizar uma minimização da diferença entre os valores calculados e os experimentais. No entanto, para efeitos de verificação da validade desse *tuning*, foi realizado o cálculo da pressão de saturação para o óleo A3, que possui P_{sat} em diversas temperaturas.

Na Figura 5 é possível perceber o efeito da temperatura no cálculo da pressão de saturação para as diferentes distribuições, usando-se o parâmetro de interação binária estimado na temperatura de 303.2 K, para o óleo A3. Diferente do que foi visto anteriormente, alguns métodos de caracterização se ajustaram bem a curva, com um pequeno aumento do desvio conforme se aumenta a temperatura, mas outros se ajustaram bem somente na temperatura de 303.2 K e apresentaram um grande desvio para maiores temperaturas.

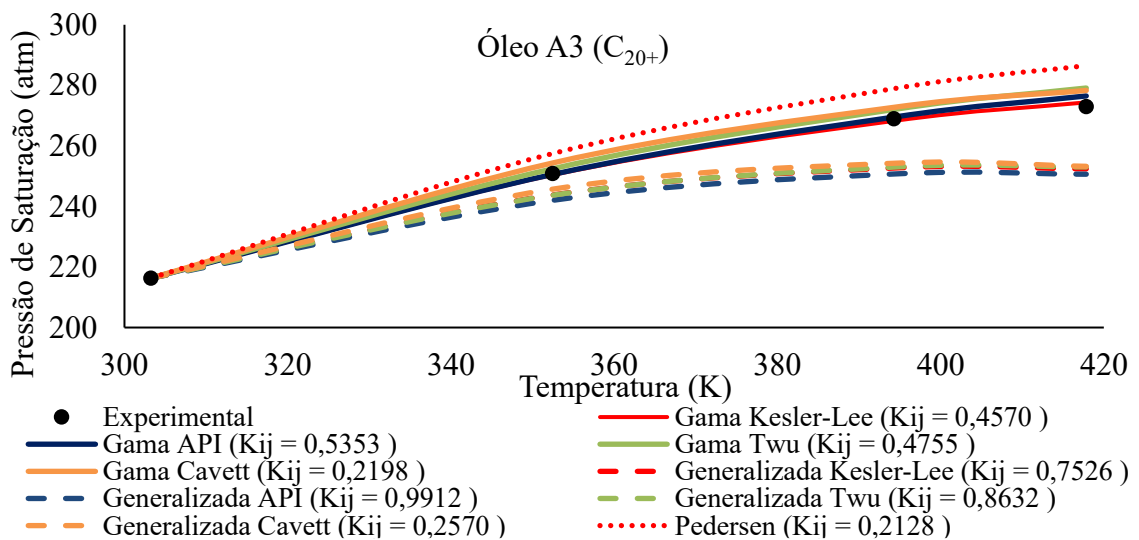


Figura 5 – Efeito do ajuste do parâmetro de interação binária para o óleo A3 considerando-se dados em C₂₀₊ e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes.

Por fim, avaliou-se brevemente a possibilidade do ajuste na pressão de saturação com a modificação de outro parâmetro da equação SRK, a fim de se verificar a eficiência da regressão de outros parâmetros para o ajuste. Na Figura 6 é possível perceber o efeito do ajuste do massa molar da fração C_{7+} ($MW_{C_{7+}}$) no óleo A3. Utilizou-se o agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes para a caracterização de Pedersen e para a distribuição Gama, com correlações de Kesler-Lee e Lee-Kesler. Observa-se que, considerando-se os limites de 10 % para o ajuste de $MW_{C_{7+}}$, sugerido por Christensen (1999), a variação na pressão de saturação é muito pequena. Portanto, esse parâmetro não seria suficiente para realizar o ajuste requerido.

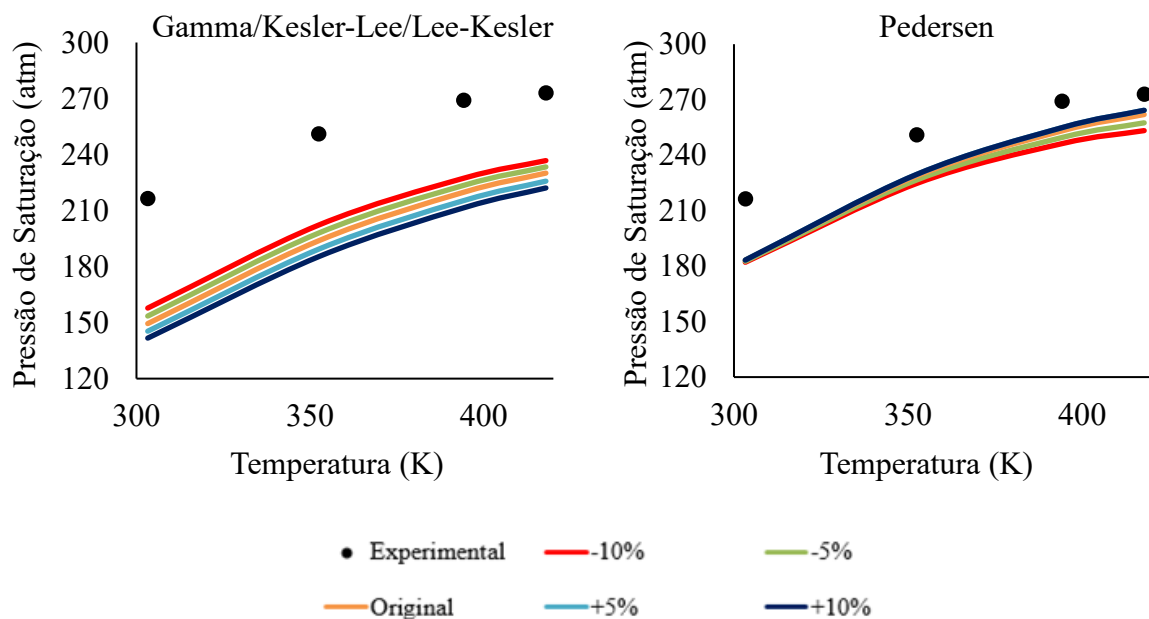


Figura 6 – Efeito do ajuste de $MW_{C_{7+}}$ para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes com duas caracterizações.

Da mesma forma, avaliou-se também o ajuste no parâmetro de $SG_{C_{7+}}$ para a pressão de saturação, mostrado na Figura 7 para o óleo A3. Nota-se que magnitudes de variação menores de $MW_{C_{7+}}$ causam maiores mudanças na pressão de saturação calculada. Portanto, esse parâmetro seria um bom candidato para se realizar o ajuste fino, considerando-se também a sua grande incerteza de medição experimental. Por fim, avaliou-se o ajuste da temperatura e pressão crítica dos pseudocomponentes, proveniente do método de caracterização. Na Figura 8 é possível observar o efeito do ajuste desses parâmetros no óleo A3, onde a variação na pressão de saturação é elevada. Portanto, esses parâmetros seriam adequados para se realizar o ajuste, considerando sua grande incerteza, devido à grande dependência do método de caracterização e correlação escolhido (WHITSON; BRULE, 2000).

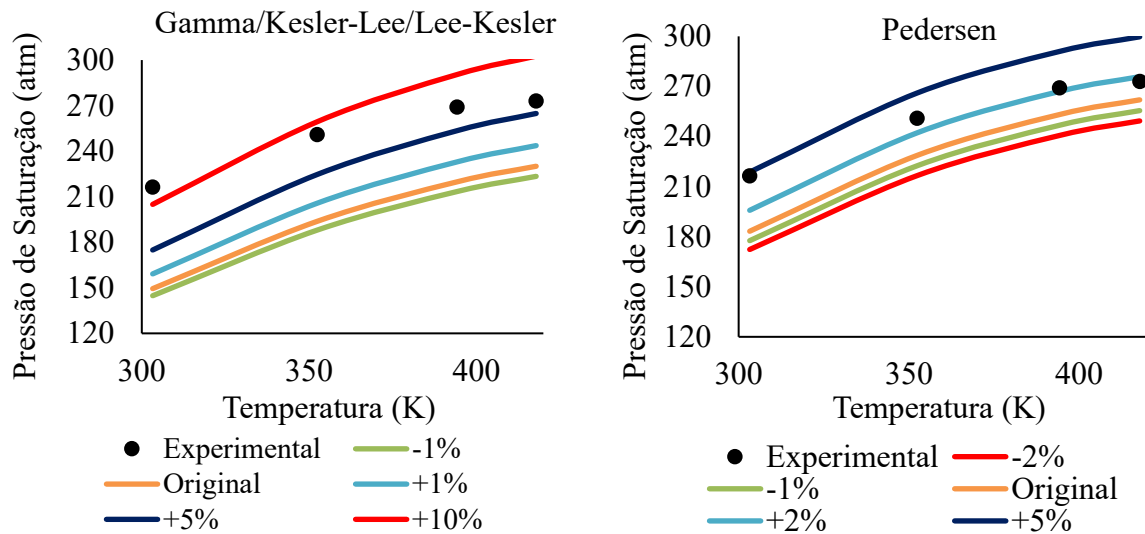


Figura 7 - Efeito do ajuste de SG_{C7+} para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento por fração mássica em 5 pseudocomponentes.

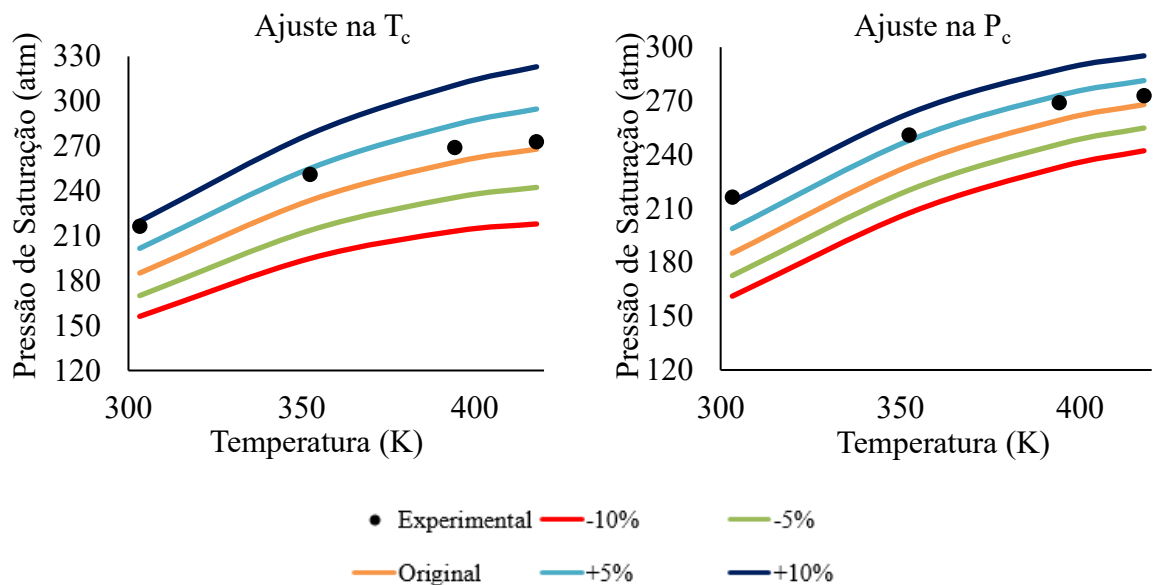


Figura 8 - Efeito do ajuste da temperatura e pressão crítica para o óleo A3 considerando-se dados em C_{7+} e agrupamento e 1 pseudocomponente.

Portanto, as análises presentes ressaltam a importância de se avaliarem os métodos de caracterização e ajuste, a fim de verificar a viabilidade do modelo. O ajuste a dados específicos disponíveis em determinada condição não garante que a predição de outras propriedades em diferentes condições será válida. Além disso, mostrou-se brevemente que o método de ajuste da pressão de saturação mais eficiente é baseado no parâmetro de interação binária, considerando-se os componentes de maior efeito para o cálculo usando a equação SRK (metano e o pseudocomponente mais pesado). No entanto, ajustes de T_c e P_c da fração C_{7+} também

podem ser realizados para garantir o cálculo de uma pressão de saturação mais próxima do valor experimental.

3.3 Avaliação da curva de saturação com injeção de CO₂

Adicionalmente, foi feito o levantamento da curva de saturação do óleo em presença de CO₂, que delimita as regiões bifásica e monofásica. Foram selecionados seis óleos (A7 a A12) da literatura, apresentados na Tabela 8, cujos dados experimentais da fração pesada foram agrupados em C₇₊ para uniformizar a comparação. Os óleos A7, A8, A9 e A10 dispõem de dados de pressão de saturação (P_{sat}) para diversas quantidades de CO₂, na temperatura de reservatório (T_{res}). Já os óleos A11 e A12, além da pressão de saturação do óleo puro, dispõem da curva de pressão de saturação com a injeção dos gases impuros G1 e G2, e G3 e G4, respectivamente.

Tabela 8 – Composição e pressão de saturação de óleos e gases selecionados para análise com CO₂ puro e impuro.

	A7	A8	A9	A10	A11	G1	G2	A12	G3	G4
Componentes	Composição (%mol)									
N ₂	0,96	0,39	0,96	0,11	0,11	0,20	9,70	0,34	0,10	9,70
CO ₂	0,16	1,74	0,03	0,46	0,45	95,00	85,30	0,25	95,00	85,80
C ₁	24,06	20,55	3,87	36,81	25,40	4,80	5,00	4,07	4,90	4,60
C ₂	0,76	7,31	2,51	5,61	1,09	0,00	0,00	3,11	0,00	0,00
C ₃	3,26	5,34	4,63	6,67	2,76	0,00	0,00	4,88	0,00	0,00
i-C ₄	0,64	1,00	1,24	1,68	1,04	0,00	0,00	2,09	0,00	0,00
n-C ₄	2,70	3,65	3,88	2,91	2,32	0,00	0,00	3,58	0,00	0,00
i-C ₅	0,52	3,10	2,30	1,44	1,28	0,00	0,00	2,45	0,00	0,00
n-C ₅	1,06	4,75	2,82	1,30	1,75	0,00	0,00	3,07	0,00	0,00
C ₆	0,70	5,48	0,00	2,55	1,71	0,00	0,00	5,51	0,00	0,00
C ₇ ⁺	65,18	46,69	77,65	40,46	62,09	0,00	0,00	70,67	0,00	0,00
T_{res} (K)	338,9	369,1	338	368,6	327,6	-	-	344,3	-	-
P_{sat} (atm)	73,2	97,5	21,7	157,2	75,0	-	-	25,3	-	-
MW _{C7+} (g/mol)	415,3	311,8	259,0	172,8	319,7	-	-	227,9	-	-

A7: (HU et al., 2004), A8: (BAHRAMI et al., 2015); A9: (NOVOSAD; COSTAIN, 1990); A10: (ADYANI et al., 2011); A11: (FRIMODIG; REESE; WILLIAMS, 1983); A12: (GRAUE; ZANA, 1981)

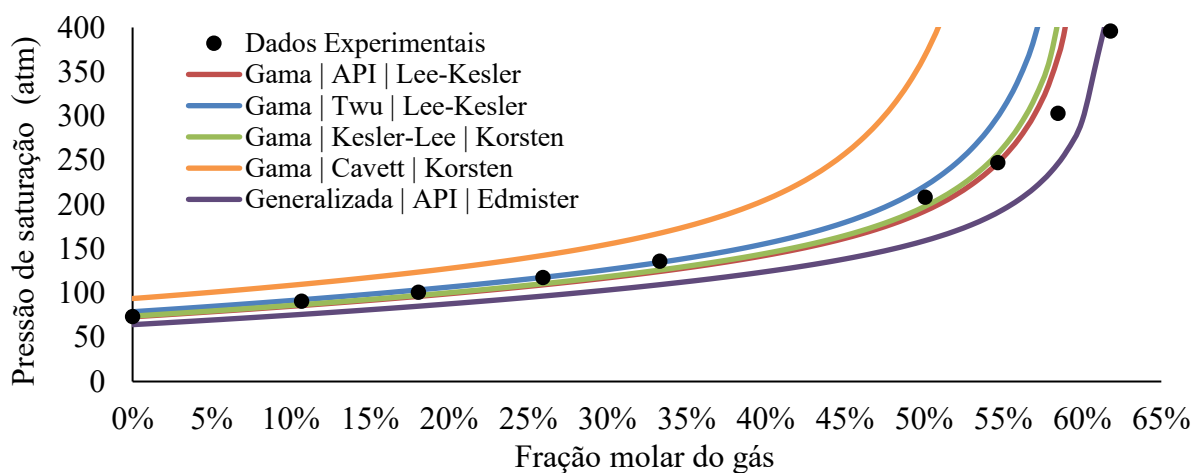
Semelhantemente ao realizado na seção anterior, o primeiro passo foi a análise da influência dos métodos de caracterização para o cálculo da pressão de saturação do óleo puro, com um modelo preditivo, utilizando os valores de k_{ij} fornecidos na literatura. Analisando-se os resultados mostrados na Figura 9, constata-se que o menor desvio para alguns óleos foi alcançado com as correlações de Twu ou Lee-Kesler associados à distribuição Gama. Também se percebe que a distribuição Gama consistentemente obteve menores desvios que a distribuição Generalizada ou a caracterização de Pedersen. No entanto, de forma geral, novamente constata-se que o desempenho de cada correlação é bastante variável, dada as diferentes características dos óleos testados. Outro fato relevante é que os desvios da caracterização de Pedersen para os óleos A7 e A8 são menores do que os desvios para o A9 e A10, que são óleos mais leves e com alta presença de metano na composição. Possivelmente isso se deve ao fato de que essas correlações e a distribuição foram desenvolvidas tendo como base fluidos de reservatório do Mar do Norte, sendo a maioria óleos leves e de baixo valor de MW_{C7+} , assim como o óleo A10 (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015). Isso demonstra a alta dependência da correlação em relação às características dos óleos estudados.

Método de Caracterização		Desvio Relativo (%)						
Distribuição	Correlação	A7	A8	A9	A10	A11	A12	
Gama	Kesler-Lee	Lee-Kesler	6,6	6,2	9,5	17,0	14,0	36,5
		Edmister	8,8	8,7	11,7	18,1	16,0	37,6
		Korsten	5,8	6,3	9,6	17,2	13,6	36,5
	API	Lee-Kesler	5,2	9,8	13,5	21,4	14,8	38,3
		Edmister	10,9	13,4	17,0	22,5	19,0	40,4
		Korsten	8,3	11,7	15,4	21,9	16,9	39,5
	Twu	Lee-Kesler	0,3	1,4	5,6	19,3	10,3	35,7
		Edmister	3,1	0,0	7,4	20,2	12,7	36,9
		Korsten	0,0	2,4	5,4	19,6	10,3	35,9
	Cavett	Lee-Kesler	10,7	1,2	1,1	9,3	0,9	30,5
		Edmister	36,6	2,0	5,7	6,8	19,0	24,6
		Korsten	42,9	5,3	9,2	5,2	24,0	22,7
Generalizada	Kesler-Lee	Lee-Kesler	5,3	6,0	9,5	15,4	14,9	36,4
		Edmister	7,6	8,4	11,5	16,5	16,5	37,4
		Korsten	4,6	6,1	9,4	15,7	14,1	36,3
	API	Lee-Kesler	4,8	9,6	12,7	20,6	14,5	38,7
		Edmister	9,4	12,2	16,1	21,2	18,1	40,1
		Korsten	6,8	10,5	14,5	20,7	16,0	39,2
	Twu	Lee-Kesler	1,7	1,6	5,1	18,2	10,2	35,6
		Edmister	0,5	0,7	6,5	19,1	12,2	36,6
		Korsten	2,6	3,0	4,5	18,5	9,8	35,6
	Cavett	Lee-Kesler	16,3	3,3	1,9	6,9	3,9	29,7
		Edmister	38,2	6,0	8,9	5,6	24,9	23,5
		Korsten	44,7	9,4	12,4	4,0	30,0	21,6
Exponencial	Pedersen	47,4	24,4	15,3	14,9	21,5	25,1	

Figura 9 – Efeitos dos métodos de caracterização para o cálculo da pressão de saturação de óleos puros.

Após a caracterização de cada óleo e o cálculo da pressão de saturação com o óleo puro, calculou-se a pressão de saturação da mistura, na temperatura do reservatório, para diferentes valores de fração molar de CO₂. Para efeito de comparação de resultados, foram selecionados somente os métodos de caracterização mais relevantes (melhores ou piores resultados) para cada óleo, segundo a análise anterior, e manteve-se o número de pseudocomponentes constante, determinado conforme análise prévia. Utilizou-se o mesmo valor do parâmetro de interação binária para todos os valores de fração molar de CO₂, à medida em que se aumentou a injeção de gás. Na sequência, foi ajustado o k_{ij} entre a fração mais pesada e o metano, estudando sua influência na curva de saturação com injeção de gás e foi realizado o levantamento do restante da curva de saturação com o gás para esse valor de k_{ij} ajustado.

Para a mistura óleo A7 e CO₂, os resultados mostrados na Figura 10a revelam que o melhor modelo para a pressão de saturação do óleo puro (Gama, Twu e Lee-Kesler) obteve um resultado razoável para a curva de saturação com CO₂. No entanto, pode-se perceber na Figura 10b que o ajuste do k_{ij} faz com que todos os métodos de caracterização obtenham um excelente resultado para baixas concentrações de CO₂. Isto fica evidente quando se analisam os métodos que não obtiveram boas previsões para pressão de saturação do óleo puro (Gama-Cavett-Korsten, Generalizada-API-Edmister), que fizeram uma translação vertical. É possível notar que um ajuste correto da pressão de saturação para o óleo puro, sem injeção de gás, não garante que o resto da curva de saturação será predito adequadamente. Entretanto, para pequenas frações do gás injetado, o ajuste do k_{ij} torna o início das curvas de pressão de saturação muito semelhantes, independentemente do método de caracterização utilizado.



(a)

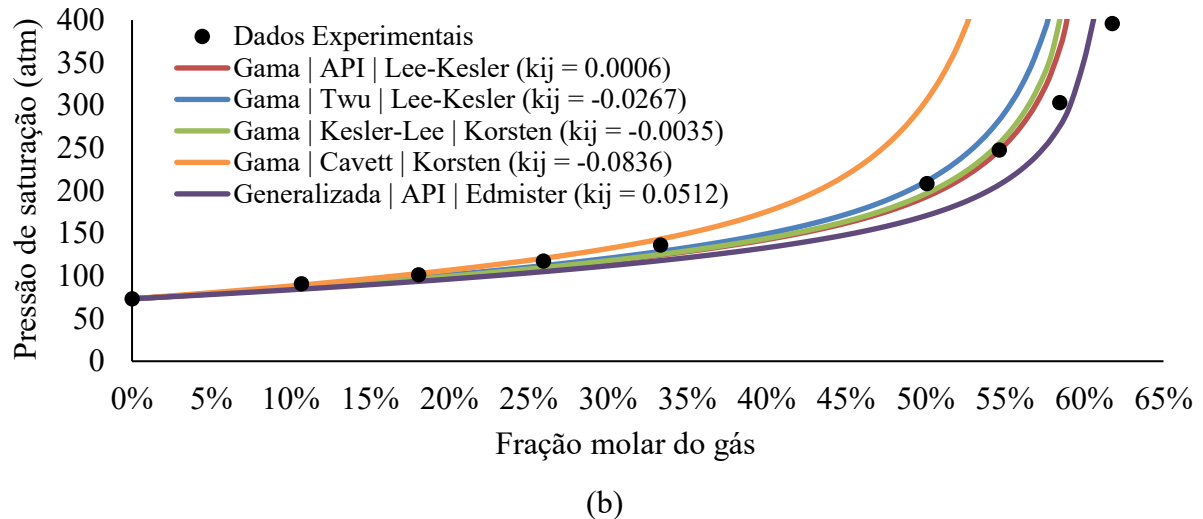
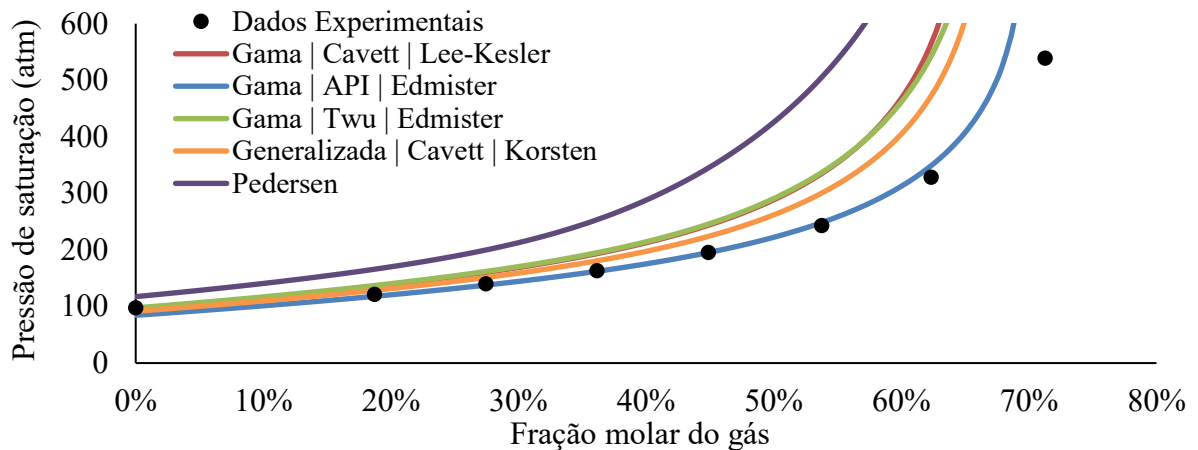
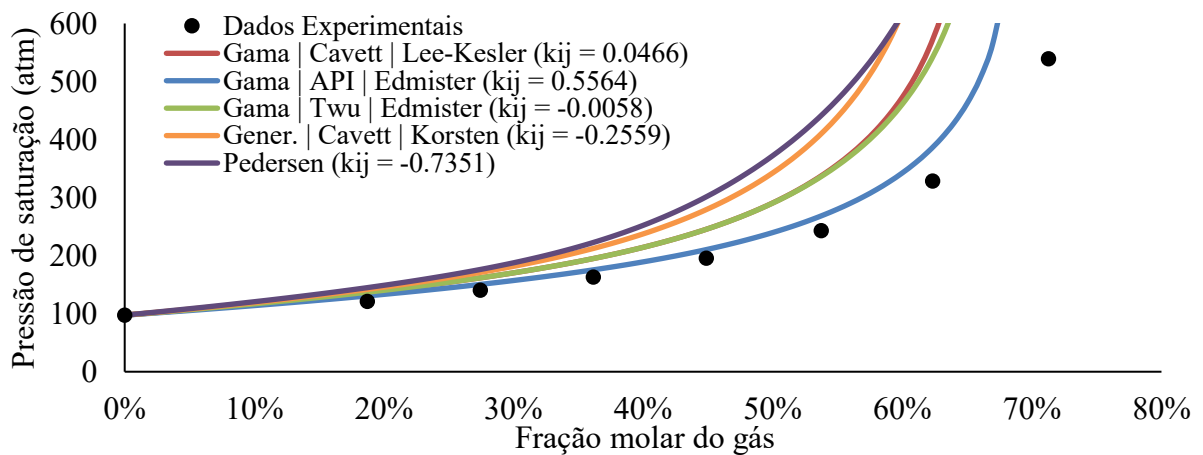


Figura 10 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A7-CO₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij} .

Para a curva de saturação do óleo A8 com injeção de CO₂, exibida na Figura 11a, percebe-se que o melhor modelo para a pressão de saturação do óleo puro (Gama, Twu e Edmister) obteve um resultado satisfatório para baixos teores de CO₂. Apesar de começar de um ponto próximo à pressão de saturação experimental do óleo puro, o formato e a inclinação da curva seguem diferentes dos dados experimentais. O melhor resultado foi obtido para o método de caracterização de Gama, API e Edmister, que levou a desvios de cerca de 13 % para a pressão de saturação do óleo puro. Os resultados mostram que o melhor modelo para a pressão de saturação do óleo puro nem sempre será o melhor para o cálculo da curva de saturação com o gás, confirmando o que foi dito anteriormente. Com o ajuste do k_{ij} , mostrado na Figura 11b, pode-se perceber que o melhor método (Gama, API e Edmister) para análise da curva teve seu resultado piorado com o ajuste do k_{ij} . O mesmo ocorreu no caso da caracterização com a distribuição Generalizada, Cavett e Korsten. As duas curvas sofreram uma translação vertical, fazendo com que o cálculo da pressão de saturação do óleo puro fosse preciso, mas não descrevendo corretamente o resto da curva. Isso evidencia que o ajuste do k_{ij} torna o início das curvas de pressão de saturação muito semelhantes, independentemente do desempenho do método de caracterização, sendo eficiente principalmente para baixos teores de gás.



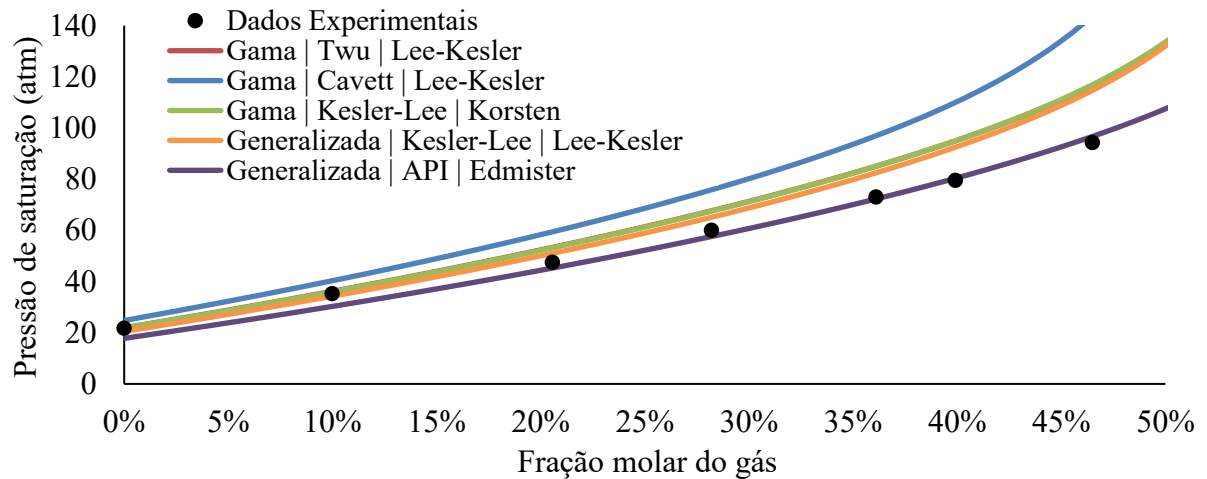
(a)



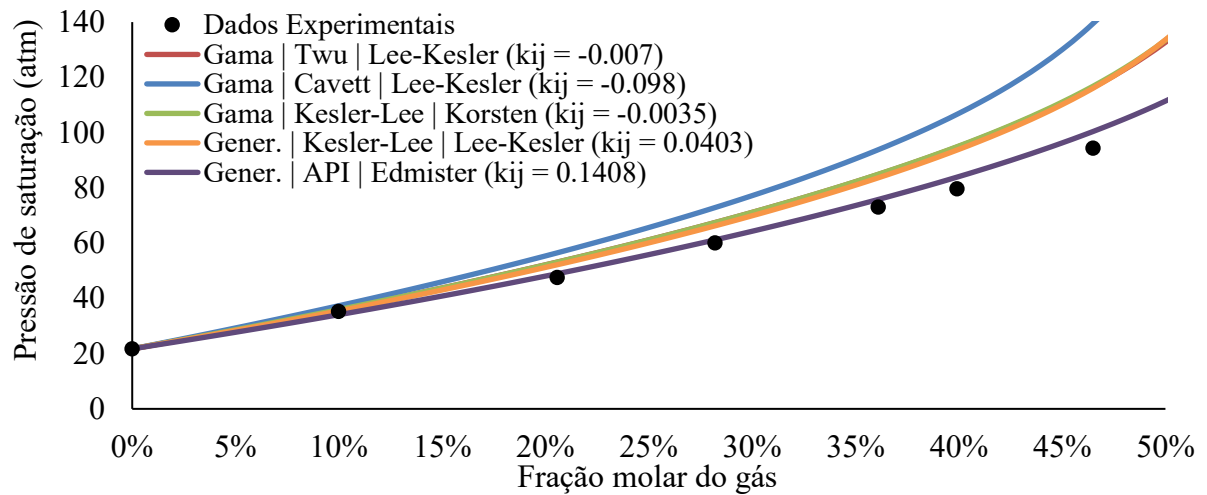
(b)

Figura 11 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A8-CO₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij} .

A análise do efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura óleo O9-CO₂, exibida na Figura 12a, revela que o melhor modelo para a pressão de saturação do óleo puro (Gama, Kesler-Lee e Korsten) obteve um resultado razoável para a curva de saturação com CO₂ somente nos casos em que a composição do gás é reduzida. Para casos onde a fração molar é maior que 20 %, todos os desvios são maiores. Já o efeito do ajuste visto na Figura 12b é positivo para todos os métodos de caracterização, reduzindo o desvio médio da curva de saturação. O melhor método (Generalizada, API e Edmister) para análise da curva sem ajuste teve seu resultado melhorado para o óleo puro, mas obteve um desvio elevado para o resto da curva de saturação.



(a)



(b)

Figura 12 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A9-CO₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij}

Para a curva de saturação do óleo A10 com injeção de CO₂, mostrada na Figura 13a, percebe-se que o melhor resultado foi obtido para o método de caracterização de Pedersen e o pior resultado foi para o método de Gama, API e Edmister, que não conseguiu prever a curva para baixas concentrações de CO₂, embora coincidentemente tenha previsto bem os pontos de elevada fração molar de CO₂. Na Figura 13b, percebe-se que o ajuste do k_{ij} faz com que todos os métodos de caracterização melhorem e obtenham resultados precisos para baixas concentrações de CO₂, de até 40 ou 50 %. O método Gama, API e Edmister teve a melhoria mais acentuada com o ajuste, mesmo sendo o método de caracterização que obteve o pior resultado para o óleo A10 puro.

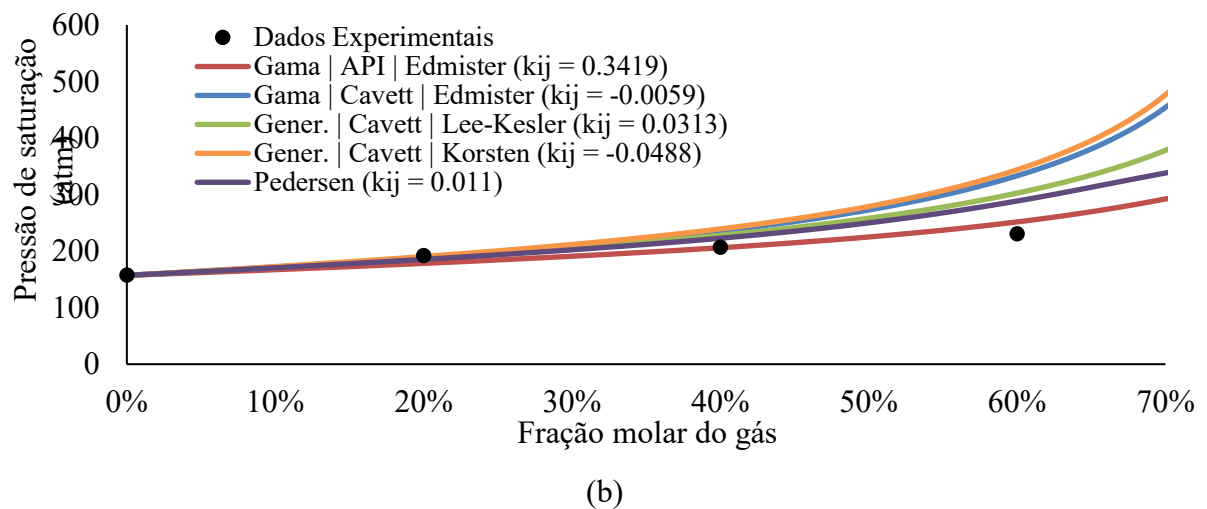
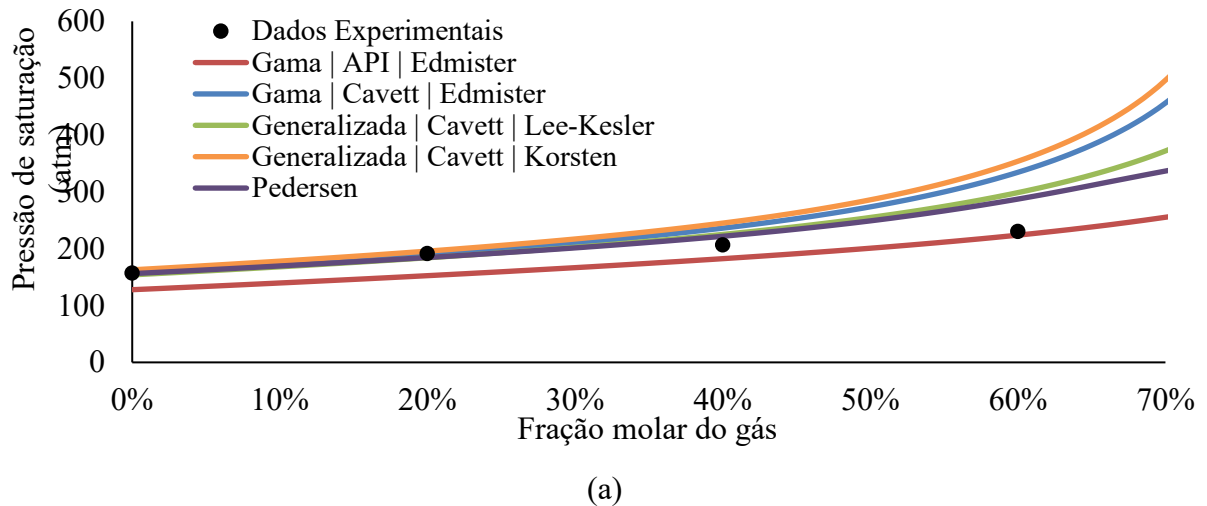


Figura 13 - Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A10-CO₂ sem (a) e com (b) ajuste do k_{ij} .

Além disso, avaliação análoga foi realizada com a injeção de gás impuro, predizendo a pressão de saturação da mistura dos óleos A11 e A12 para diferentes concentrações de gases impuros. Para comparar os resultados, foram selecionados os métodos de caracterização que obtiveram os resultados mais e menos precisos para os cálculos com o óleo puro, mantendo-se o número de pseudocomponentes constante e igual a 5, que foi o que obteve o melhor desempenho global para todos os métodos. Os resultados preditivos mostrados na Figura 14 reforçam o fato de que o melhor modelo para a pressão de saturação do óleo puro nem sempre será o melhor para o cálculo da curva de saturação com o gás, como a combinação Gama, Lee-Kesler e Cavett. No caso da mistura A11-G1, o melhor resultado foi obtido pela combinação Gama, Lee-Kesler e Twu, enquanto que para a mistura A11-G2, os resultados mais precisos foram da combinação Gama, Lee-Kesler e Cavett. Para os resultados com o ajuste, apresentados na Figura 15, novamente é possível notar que um ajuste correto da pressão de saturação para o

óleo puro não garante que o resto da curva de saturação será predito adequadamente, mas, para pequenas frações de gás, o ajuste do k_{ij} torna o início das curvas de saturação próximas.

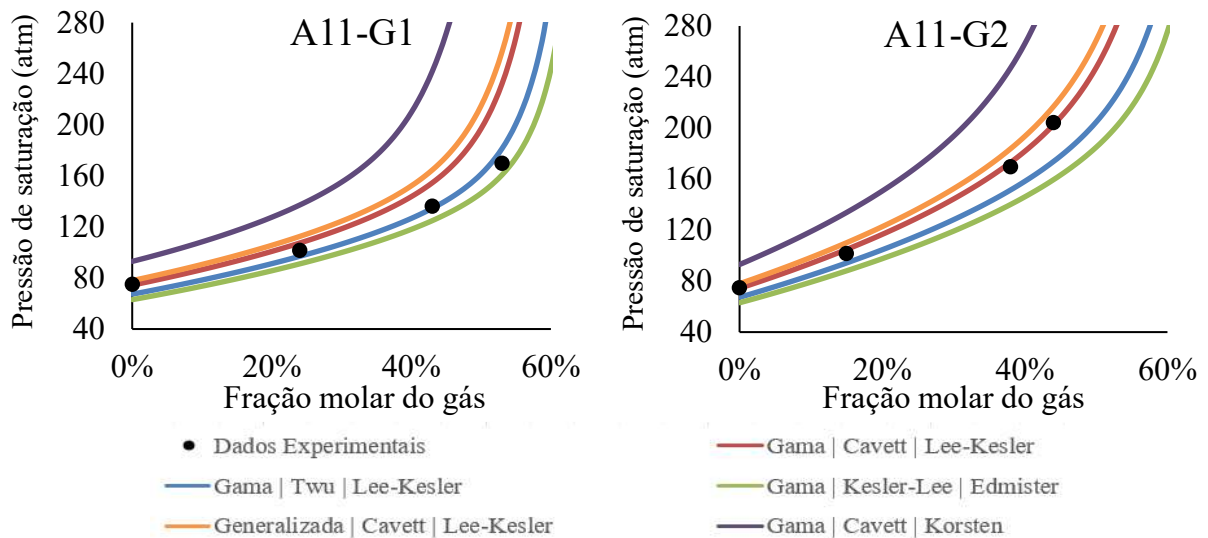


Figura 14 – Efeito da caracterização na curva de saturação das misturas A11-G1 e A12-G2.

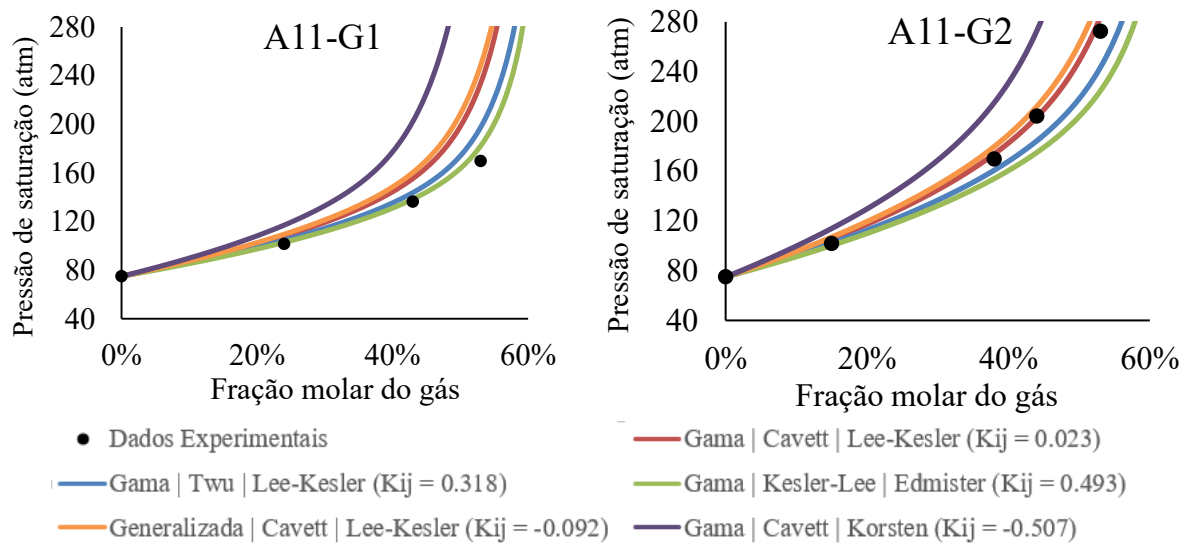


Figura 15 - Efeito da caracterização na curva de pressão de saturação das misturas A11-G1 e A11-G2 com ajuste do k_{ij} para igualar a pressão de saturação experimental do óleo puro.

A mesma avaliação foi feita para o óleo A12, calculando-se as pressões de saturação da mistura para diferentes concentrações de gás impuro, mantendo-se o número de pseudocomponentes constante e igual a 1. Os resultados são apresentados na Figura 16 e revelam que a caracterização de Pedersen, que obteve o melhor resultado para a pressão de saturação do óleo puro, não conseguiu descrever corretamente toda a curva. No entanto, duas combinações que apresentaram erros elevados para o óleo sem gás, foram capazes de representar bem a curva da mistura A12-G3. Também é possível observar que a inclinação da curva mudou de acordo com a composição das impurezas, de modo que os melhores métodos

para a mistura A12-G3 não foram os mesmos para a mistura A12-G4. Os efeitos do ajuste do k_{ij} entre a fração mais pesada e o metano foram também analisados, a fim de obter um resultado melhor para qualquer método de caracterização. Esses resultados são apresentados na Figura 17. As duas combinações produziram bons resultados para as misturas A12-G4 após o ajuste do k_{ij} , mas o desempenho para a mistura A12-G3 diminuiu ligeiramente.

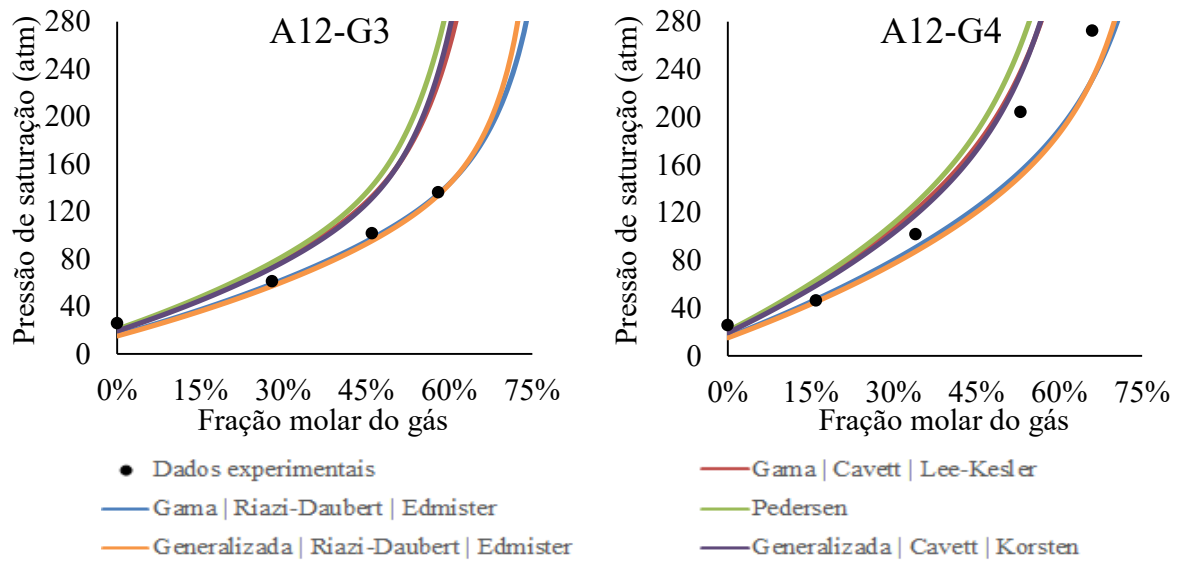


Figura 16 - Efeito da caracterização na curva de saturação das misturas A12-G3 e A12-G4.

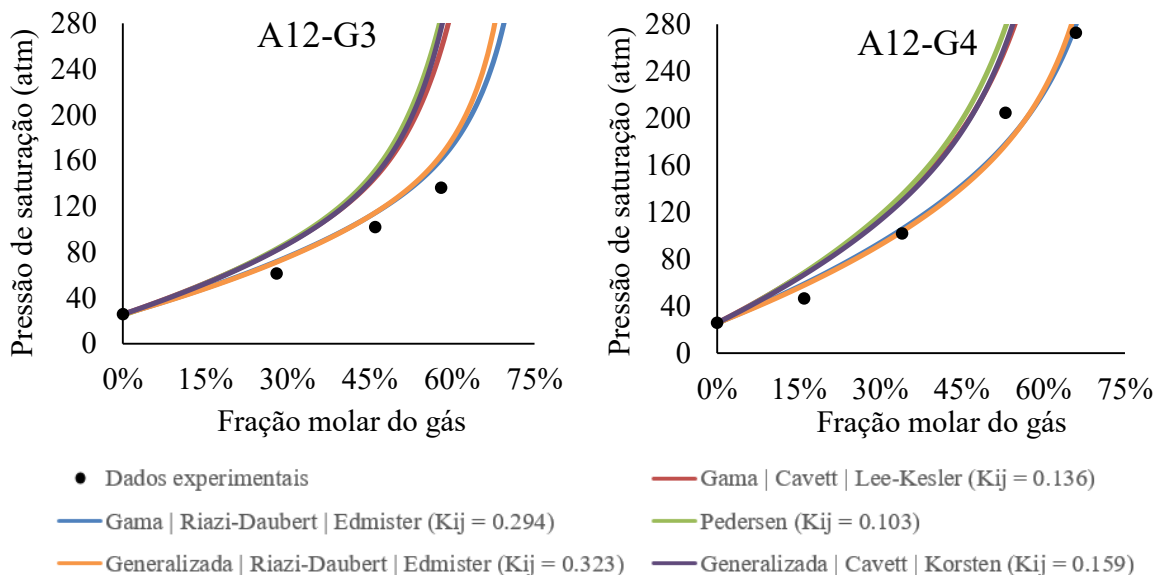


Figura 17 - Efeito da caracterização na curva de pressões de saturação das misturas A12-G3 e A12-G4 com ajuste do k_{ij} para igualar a pressão de saturação experimental do óleo puro.

3.4 Método de Ajuste de Parâmetros Proposto para a Injeção de Gás

Como visto anteriormente, pode-se inferir que alterações significativas na inclinação da curva estão associadas aos métodos de caracterização, que afetam indiretamente os parâmetros da equação de estado para os compostos pesados (através de T_c , P_c e ω). Além disso, o ajuste do parâmetro k_{ij} apenas realiza uma translação vertical da curva. Assim, para obter o ajuste perfeito da curva de saturação, é necessária uma modificação do parâmetro de co-volume, além do ajuste do k_{ij} , que afeta o parâmetro atrativo da EEC. Isso pode ser feito variando-se os métodos de caracterização, como feito anteriormente, ou através do ajuste dos parâmetros críticos dos pseudocomponentes. No entanto, o ajuste dos parâmetros críticos dos pseudocomponentes também altera o parâmetro atrativo da EEC, sendo necessário um ajuste do k_{ij} , como pode ser visto na sequência desse capítulo.

Na Figura 18, pode-se perceber o efeito do ajuste da temperatura crítica, fixando-se o método de caracterização para a mistura A8-CO₂. Percebe-se que a alteração da inclinação foi suficiente para fazer com que o desvio reduzisse bastante apenas com a redução da temperatura crítica em 10 %. No entanto, deve-se tomar cuidado com o ajuste da temperatura crítica para não tornar o modelo fisicamente inconsistente, como ocorre se a temperatura crítica for reduzida em 20%, já que o valor de T_c do primeiro pseudocomponente seria menor do que o valor de T_c de C₆, por exemplo. Na Figura 19 foi feito, além da modificação do fator de multiplicação da temperatura crítica, um ajuste do k_{ij} entre o metano e o pseudocomponente mais pesado para a pressão de saturação do óleo experimental, semelhante ao da seção anterior. Nessa figura fica evidente como o ajuste do k_{ij} provoca uma translação vertical na curva de saturação e a modificação da temperatura crítica altera a inclinação da curva. Com a combinação dos dois parâmetros de ajuste, é possível obter um ajuste excelente para a curva de saturação completa.

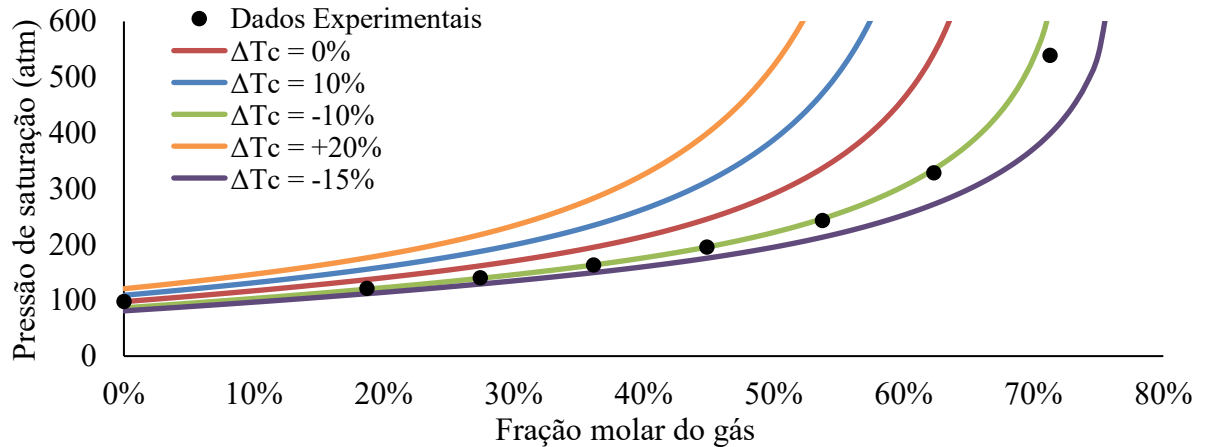


Figura 18 – Efeito do ajuste do multiplicador da temperatura crítica no método de caracterização de Gama, Twu e Edmister para o óleo A8.

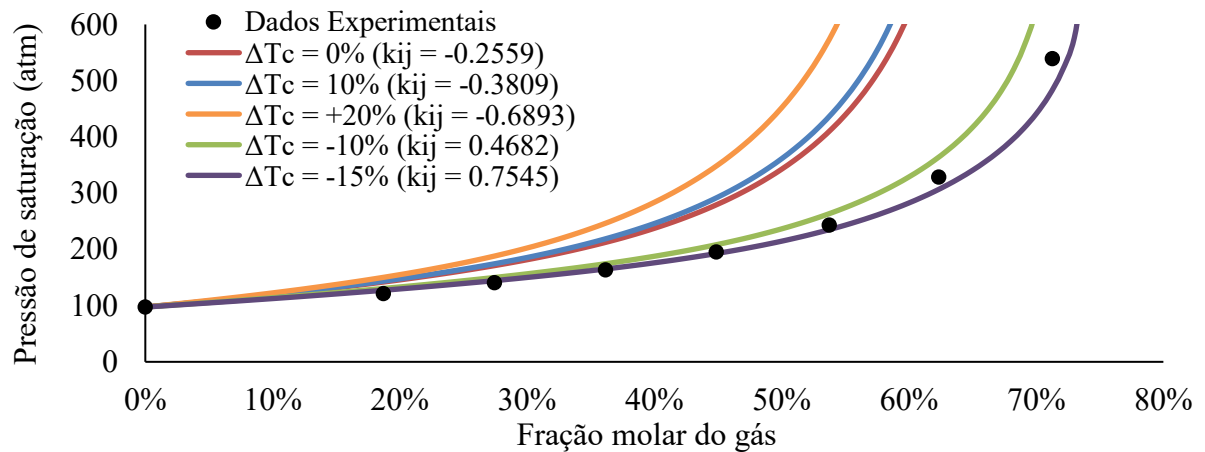


Figura 19 - Efeito do ajuste do multiplicador da temperatura crítica e do k_{ij} no método de caracterização de Gama, Twu e Edmister para o óleo A8.

Analisando-se as curvas de pressão de saturação para as misturas antes e após o ajuste do k_{ij} , é possível notar que o ajuste alterou a curva verticalmente no gráfico, mas não a inclinação e o formato da mesma. Em outras palavras, o ajuste do k_{ij} apenas faz uma translação vertical na curva. Entretanto, alterações significativas na inclinação da curva estão associadas aos métodos de caracterização, que alteram indiretamente os parâmetros da equação de estado para os compostos pesados (T_c , P_c e ω). Inclusive, existem métodos na literatura que sugerem ajustar a temperatura ou pressão crítica dos pseudocomponentes juntamente com o k_{ij} (WHITSON; BRULE, 2000). Assim, se houver mudanças na composição do gás injetado, por exemplo, devido a variação da concentração de impurezas, um método de caracterização inadequado poderia ser compensado por dados experimentais de P_{sat} e os ajustes necessários em T_c . Isso ocorre porque o formato e a inclinação da curva de saturação mudam com a presença de impurezas, sendo apenas possível descrevê-la exatamente se o formato for reajustado.

À primeira vista, ter que ajustar os parâmetros críticos da fração mais pesada do petróleo de acordo com a composição do gás injetado poderia parecer fisicamente incoerente. Contudo, é importante ressaltar que esses parâmetros críticos não são valores medidos, mas previstos pelos métodos de caracterização, que por sua vez são suscetíveis a muitas incertezas. Além disso, o ajuste do k_{ij} modifica apenas o parâmetro de energia a da EEC, enquanto o T_c altera também o parâmetro de co-volume b . Coats e Smart (1986) utilizaram uma abordagem similar, modificando diretamente as constantes no termo da fração pesada para o parâmetro de co-volume, em vez de alterar os parâmetros críticos dos pseudocomponentes. Estes resultados indicam que é necessária uma modificação do parâmetro de co-volume, por meio de temperatura crítica, por exemplo, para ajustar com a maior precisão possível as curvas de saturação de misturas de óleo com gases de composições diferentes. No entanto, o ajuste de T_c deve ser cauteloso, visto que em alguns casos pode implicar em uma variação irregular da curva de temperatura crítica em função do massa molar ou até mesmo na predição de uma falsa fase no fluido (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

Desse modo, foi proposto um ajuste simples da temperatura crítica do pseudocomponente mais pesado para melhorar a precisão do cálculo da pressão de saturação. O método de ajuste proposto consistiu em modificar a temperatura crítica dos pseudocomponentes através de um multiplicador (M_{tc}), de acordo com a equação (4), onde N é o número de pseudocomponentes que representam a fração pesada, $T_{c,i}$ é a temperatura crítica de cada componente pseudocomponente e $T_{c,i}^N$ é a temperatura crítica ajustada de cada pseudocomponente. O ajuste é feito com base na minimização do erro E , dado pela Equação (5), onde P_1 é a pressão de saturação do óleo bruto e P_2 é outra pressão de saturação para um maior teor de fração de gás molar adicionado ao óleo.

$$T_{c,i}^n = T_{c,i} * (M_{tc}) \quad i = 1,2,\dots, N \quad (4)$$

$$E_p = (P_1^{sat} - P_{1,exp}^{sat})^2 + (P_2^{sat} - P_{2,exp}^{sat})^2 \quad (5)$$

Os resultados do método proposto podem ser encontrados na Tabela 9 e mais detalhes de cada gráfico podem ser vistos no Apêndice D. É possível identificar os resultados de maior desvio, menor desvio e a média dos desvios de todos os métodos de caracterização diferentes. Percebe-se que em geral o método proposto propicia menores desvios para todos os métodos de caracterização que o ajuste somente do k_{ij} . É evidente a vantagem do método proposto, garantindo uma boa previsão da curva de saturação em todos os casos, independentemente do

método de caracterização, com a necessidade de apenas mais um dado experimental de pressão de saturação com alta concentração de gás.

Tabela 9 – Desvio relativo médio (%) para a curva de saturação com o método de ajuste proposto e comparação com os resultados anteriores.

Óleo-gás	Sem ajuste			Ajuste do k_{ij}			Ajuste proposto		
	Max.	Min.	Média	Max.	Min.	Média	Max.	Min.	Média
A7-CO₂	85,1	15,5	40,8	39,8	6,0	20,6	6,3	3,9	8,2
A8-CO₂	74,8	13,0	28,6	34,1	4,5	16,9	5,9	4,2	4,9
A9-CO₂	99,5	7,9	45,4	65,9	6,6	33,7	3,8	2,9	3,3
A10-CO₂	14,0	7,3	10,8	14,9	3,3	7,2	1,6	0,7	1,0
A11-G1	141,2	6,8	47,5	77,1	1,4	27,1	14,5	2,5	5,8
A11-G2	67,5	11,5	30,5	35,6	5,1	15,3	2,0	1,7	1,8
A12-G3	57,6	20,3	31,3	48,5	20,1	39,4	24,5	12,0	14,8
A12-G4	22,8	14,9	18,9	27,0	10,0	15,4	11,9	10,3	11,0

Esse ajuste é ainda mais relevante porque existem diversas consequências de uma modelagem do comportamento de fases imprecisa em aplicações reais. Por exemplo, em aplicações de recuperação avançada de petróleo com injeção de gás é importante saber se o sistema permanece miscibilizado em uma única fase, para otimizar o processo de recuperação. Se a curva de saturação predita está acima da curva de saturação real, o processo de recuperação não é o mais adequado, porque mais gás poderia ser injetado para melhorar a recuperação mantendo a miscibilidade. Por outro lado, se a curva de saturação prevista estiver abaixo da curva de saturação real, a injeção de gás planejada poderá ser excessiva e tornar o gás imiscível no sistema, reduzindo a performance do reservatório. Além disso, os impactos não se restringem aos processos de reservatórios, pois podem ter relevância também em termos de escoamento em tubulações. Recomenda-se manter o escoamento monofásico em tubulações, principalmente porque a perda de carga no escoamento bifásico é muito maior e muito mais complicada de se estimar do que em casos monofásicos. Se os limites de fase não forem adequadamente identificados, uma segunda fase pode surgir na tubulação, prejudicando os processos de transporte e escoamento de fluidos.

3.5 Efeitos no Cálculo de Flash

Por fim, fez-se uma breve análise da composição das fases através de um procedimento de *flash* com as misturas do óleo A12 para identificar o efeito dos métodos de caracterização. Os resultados experimentais e simulados estão presentes na Tabela 10 e ilustrados na Figura 20. Os métodos Gama, API e Edmister geraram resultados mais precisos do que a caracterização de Pedersen, de forma semelhante à observada na seção anterior para o óleo A12. A Figura 20 exhibe o efeito desses métodos de caracterização sobre o volume calculado para cada fase e mostra a importância da caracterização também no projeto de separadores óleo-gás. Por exemplo, se o óleo A12 fosse caracterizado com o método de Pedersen, obter-se-ia um desvio de quase 24 % na fração de volume de gás, o que poderia implicar em custos extras durante o projeto do separador. Este erro pode ser reduzido para 5% com o método Gama, API e Edmister.

Tabela 10 - Análise em *flash* da mistura de 20% de A12 e 80% de G4 a 344,3 K e 190,5 atm.

Componentes	Dados Experimentais		Pedersen		Gama Método API Edmister	
	Gás (%)	Líquido (%)	Gás (%)	Líquido (%)	Gás (%)	Líquido (%)
N ₂	10,80	3,50	10,40	2,90	10,80	4,60
CO ₂	79,70	60,00	81,10	45,60	80,80	55,90
C ₁	5,50	2,50	5,30	2,90	5,20	3,70
C ₂	0,70	0,40	0,60	0,60	0,60	0,70
C ₃	0,80	0,70	0,80	1,30	0,70	1,30
C ₄	0,80	0,90	0,70	1,80	0,70	1,60
C ₅	0,60	1,00	0,60	2,10	0,50	1,70
C ₆	0,40	1,30	0,40	2,30	0,40	1,80
C ₇₊	0,60	29,70	0,10	40,40	0,40	28,70%
Fração molar	0,467	0,533	0,656	0,344	0,522	0,478
MW (g/mol)	41,48	98,27	41,35	118,68	41,83	96,44
ρ (g/cm ³)	0,464	0,834	0,426	0,707	0,432	0,653

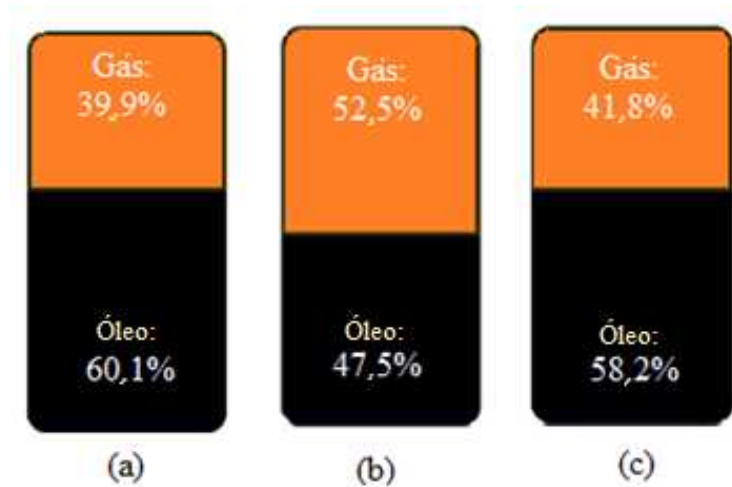


Figura 20 – Impacto no projeto do separador através da análise da fração de volume de cada fase para dados experimentais (a), Pedersen (b) e Gama, API e Edmister (c).

3.6 Considerações Finais

Este capítulo ilustrou a importância dos métodos de caracterização das frações pesada de petróleo e do procedimento de ajuste para a modelagem e simulação do comportamento de fases a alta pressão de óleos puros e misturas com CO₂ puro e impuro. A importância da caracterização é demonstrada, exibindo seus efeitos no diagrama pressão *versus* fração molar de gás. O ajuste do k_{ij} deve ser usado com cautela, pois pode fornecer bons resultados somente para baixas concentrações do gás de injeção, próximo ao intervalo onde o modelo foi ajustado. Estes resultados indicam que também é necessária uma alteração do parâmetro de co-volume, por meio do ajuste da temperatura crítica do pseudocomponente, por exemplo, para modelar as curvas de saturação de misturas com gases de composições diferentes. Os efeitos de um maior número de pseudocomponentes são limitados e desnecessários para esses cálculos, pois o melhor resultado foi alcançado com apenas alguns pseudocomponentes. Além disso, realizou-se um cálculo de *flash* para exibir a importância dos efeitos analisados neste trabalho em cálculos de processos, como o projeto do separador gás-óleo.

4 ANÁLISE DO EFEITO DA CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA DE ÓLEOS EM OUTRAS APLICAÇÕES

Obter valores confiáveis de propriedades dos óleos em diversas condições é fundamental em várias etapas de uma simulação de equilíbrio de fases ou do escoamento em reservatórios. Nos capítulos anteriores, foi analisado o efeito dos métodos de caracterização na modelagem e simulação do comportamento de fases dos fluidos, através do cálculo da pressão de saturação. No entanto, diversas outras propriedades das frações de petróleo também podem ser estimadas através de EEC e, conseqüentemente, são influenciadas pelos métodos de caracterização. Neste capítulo faz-se uma análise dos efeitos das técnicas de caracterização nos cálculos da densidade, viscosidade e pressão mínima de miscibilidade (PMM), propriedades cruciais no processo de produção e transporte de petróleo.

4.1 Densidade e Viscosidade

As propriedades volumétricas e de transporte dos fluidos de reservatórios são fundamentais em diversos projetos na indústria, como na avaliação do transporte em tubulações ou simulações de reservatórios. O monitoramento e o controle da densidade e viscosidade são fundamentais para se alcançar um melhor rendimento do reservatório, pois erros na predição dos valores dessas propriedades podem levar a taxas de produção incorretas (HERNANDEZ et al., 2002). Muitos métodos podem ser usados para determinação experimental dessas propriedades (ZHAO et al., 2016), tais como os modernos viscosímetros eletromagnéticos. No entanto, medições laboratoriais são custosas e lentas, principalmente quando os dados são necessários em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Neste caso, modelos matemáticos são usados para superar as limitações experimentais.

Para a viscosidade, os modelos puramente teóricos são mais utilizados para hidrocarbonetos gasosos simples, como os modelos baseados na teoria de Chapman-Enskog (CHUNG; LEE; STARLING, 1984). Alternativamente, correlações empíricas são comuns para modelar a viscosidade de óleos na fase líquida devido à sua simplicidade e precisão satisfatória dentro de pequenas faixas de temperatura e pressão (FREITAG; DOLTER, 2017; MACDONALD; MIADONYE, 2017; XIONG et al., 2016). As correlações mais conhecidas são LBC (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964), Little (LITTLE; KENNEDY, 1968), Andrade (ANDRADE, 1930), Walther (MACDONALD; MIADONYE, 2017; PUTTAGUNATA; SINGH; MIADONYE, 1993; RAMOS-PALLARES et al., 2017; YARRANTON et al., 2013)

e as baseadas em técnicas de inteligência artificial (GHORBANI; ZIABASHARHAGH; AMIDPOUR, 2014; HAJIREZAIE et al., 2017).

Nesse contexto, surgiram os modelos semi-empíricos de viscosidade, que são baseados em conceitos teóricos, mas também usam dados experimentais no desenvolvimento de algumas correlações adicionais. Parâmetros específicos são estimados para cada componente e os parâmetros finais do fluido, calculados a partir de regras de mistura, são usados para determinar a viscosidade final (RAMOS-PALLARES et al., 2016). Um exemplo dessa classe de modelos é o modelo *f-theory*, que expressa a viscosidade do sistema como a soma da viscosidade do gás diluído com um termo de fricção residual, além de usar um parâmetro ajustável na equação (KUMAR; HENNI; SHIRIF, 2011; QUIÑONES-CISNEROS et al., 2006). Outro modelo semi-empírico foi desenvolvido por Pedersen e colaboradores (PEDERSEN; FREDENSLUND, 1987) e melhorado por Lindeloff e colaboradores (LINDELOFF et al., 2003), com base no princípio dos estados correspondentes (modelo CSP). Além disso, Guo e colaboradores (GUO et al., 2001) e Bonyadi e Rostami (BONYADI; ROSTAMI, 2017) propuseram modelos com formato análogo a uma EEC para calcular a viscosidade dos hidrocarbonetos e dos fluidos de reservatórios. No entanto, as aplicações deste último tipo de modelo são limitadas, pois foram desenvolvidas somente para fluidos leves e sua precisão com óleos pesados não foi testada consistentemente (DE LA PORTE; ZIMMERMAN; KOSSACK, 2014).

Já o modelo de fluido expandido (*EF-model*), desenvolvido por Yarranton e Satyro é baseado na teoria do volume livre, isto é, à medida que o fluido se expande, a sua fluidez aumenta devido à maior distância entre as moléculas (SATYRO; YARRANTON, 2010; YARRANTON; SATYRO, 2009). O *EF-model* foi utilizado para prever a viscosidade de óleos pesados e betume, que era uma lacuna nos trabalhos da literatura. Este modelo já foi testado para simulação de processos para muitos sistemas (LORIA et al., 2014), mas, no presente capítulo, o *EF-model* é testado, analisado e estendido para uma ampla gama de óleos mais leves.

Alguns autores também afirmam que o *EF-model* apresenta uma forte dependência dos dados de densidade que são alimentados ao modelo (MOTAHHARI et al., 2013; RAMOS-PALLARES et al., 2016). Como dados experimentais de densidade nem sempre estão disponíveis, em alguns casos EECs podem ser usadas para calcular a densidade. Semelhantemente, a previsão da viscosidade com o *EF-model* também é afetada pelo método de caracterização da fração pesada. Motahhari e colaboradores relataram o alto impacto da caracterização do óleo em previsões de viscosidade com o modelo EF (MOTAHHARI et al., 2013). No entanto, a escolha da distribuição para caracterizar a fração de óleo mais pesada tem um impacto significativo na descrição dos comportamentos volumétrico e de fases (DUAN et

al., 2013; QUIÑONES-CISNEROS et al., 2005; RIAZI; AL-ADWANI; BISHARA, 2004) e esta questão deve ser bem abordada. Mesmo assim, observa-se na literatura que muitos estudos negligenciam o efeito do método de caracterização sobre a previsão da densidade e viscosidade (GUO et al., 2001; QUIÑONES-CISNEROS; ZÉBERG-MIKKELSEN; STENBY, 2001).

Embora o *EF-model* já tenha sido amplamente expandido (MOTAHHARI et al., 2013), os efeitos dos métodos de caracterização e da densidade sobre a viscosidade ainda não foram profundamente avaliados. No presente capítulo, faz-se a análise do efeito de várias funções de translação de volume (BALED et al., 2012; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015) e diversos métodos de caracterização na previsão da densidade e viscosidade. Adicionalmente, busca-se compreender se dados experimentais de densidade são realmente necessários e se uma caracterização inadequada pode ser compensada com um posterior ajuste fino do *EF-model*. Além disso, a curva completa de viscosidade, acima e abaixo da pressão de saturação, foi predita com o *EF-model* pela primeira vez.

4.1.1 Metodologia

O modelo de viscosidade investigado neste estudo baseia-se na abordagem desenvolvida por Motahhari e colaboradores, que estendeu o *EF-model* original para aplicação em óleos com dados de cromatografia gasosa (MOTAHHARI et al., 2013). Os autores usaram apenas uma distribuição exponencial com um número fixo de pseudocomponentes para caracterizar os óleos, seguida pelas correlações de Lee-Kesler e Kesler-Lee para calcular as propriedades críticas e o fator acêntrico dos pseudocomponentes. As equações (6) a (8) são usadas para calcular a viscosidade do fluido (μ), onde μ_o é a viscosidade do gás diluído, ρ é a densidade do fluido, ρ_s^* é a densidade do fluido no estado comprimido, β é um parâmetro calculado sem significado físico e c_2 é um parâmetro de ajuste específico para cada fluido (CHUNG; LEE; STARLING, 1984). O *EF-model* requer como dado de entrada a densidade do fluido (ρ) e a viscosidade do gás diluído (μ_o), e é dependente da temperatura e da pressão do sistema. Para fluidos multicomponentes, métodos preditivos com correlações são usados para calcular propriedades específicas dos componentes puros (c_2 , c_3 e ρ_s^o), que são variáveis independentes de temperatura, juntamente com as regras de mistura adequadas.

$$\mu - \mu_o = 0.165(\exp(c_2\beta) - 1) \quad (6)$$

$$\beta = \frac{1}{\exp\left\{\left(\frac{\rho_s^*}{\rho}\right)^{0.65} - 1\right\} - 1} \quad (7)$$

$$\rho_s^* = \frac{\rho_s^o}{\exp(-c_3 P)} \quad (8)$$

Um esquema simplificado para calcular a viscosidade do óleo usando o *EF-model* e uma explicação mais detalhada sobre como aplicar esse modelo aos óleos caracterizados encontra-se no Apêndice C. Outros modelos de viscosidade convencionais, como LBC, Little, Pedersen CSP e *f-theory* também foram testados neste trabalho e mais detalhes sobre os mesmos podem ser encontrados nos artigos listados nas referências.

Para o cálculo da viscosidade com o *EF-model* é necessário usar uma equação de estado para as predições volumétricas e também para calcular a composição da fase líquida abaixo da pressão de saturação, visto que a composição de cada componente afeta o cálculo da viscosidade. Nesse caso, foi utilizada a EEC SRK e os valores iniciais de k_{ij} foram os mesmos dos capítulos anteriores, retirados da literatura (WHITSON; BRULE, 2000). Apenas o k_{ij} entre o metano e o pseudocomponente mais pesado foi estimado para ajustar a pressão de saturação do óleo puro.

Considerando-se a simplicidade e consistência termodinâmica (YOUNG; PESSOA; AHÓN, 2017), várias abordagens para melhorar a previsão da densidade foram selecionadas na Tabela 11 para comparação. As translações de volume selecionadas não afetam a descrição do equilíbrio de fases líquido-vapor (PEDERSEN; MILTER; SØRENSEN, 2004), mas afetam a viscosidade calculada pelo *EF-model*. O volume corrigido (V_{COR}) é obtido com base em uma translação no volume calculado pela equação SRK (V_{EEC}), dada pela Equação (9), onde o parâmetro c é calculado por uma regra de mistura linear, conforme a Equação (10).

$$V_{COR} = V_{EEC} - c \quad (9)$$

$$c = \sum_i^n x_i c_i \quad (10)$$

Conforme indicado na Tabela 11, o método M1 utiliza uma translação de volume independente da temperatura, proposta por Peneloux. Essa abordagem requer a temperatura

crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator acentrico (ω) de cada componente, o massa molar (MW_{PSC}), a densidade (ρ_{PSC}) e o volume molar de cada pseudocomponente específico (V_{PSC}), nas mesmas condições, usando a equação SRK. O método M2 é muito semelhante ao M1, com a diferença de considerar o efeito de expansão térmica na correção de volume. Por esse motivo, insere uma translação dependente da temperatura linearmente para os pseudocomponentes, como mostrado na Equação (11). Os valores de γ_0 e γ_1 para os componentes definidos são calculados usando a equação SRK, conforme descrito no método original (MOTAHHARI et al., 2013), e para os pseudocomponentes são individualmente calculados para cada óleo usando a densidade líquida em duas temperaturas (288,75K e 423,15K).

$$c_i = \gamma_{0,i} + \gamma_{1,i}(T - 288.75) \quad (11)$$

Diferentemente, o método M3 pode ser aplicado somente para componentes definidos e a correção de volume para os pseudocomponentes é feita do mesmo modo que no método M2. O método M3 baseia-se em um método de correção de volume recentemente desenvolvido e com consistência termodinâmica, uma vez que não permite *crossovers* de isotermas, o que inviabilizaria fisicamente o modelo (BALED et al., 2012). O termo de translação de volume usa os mesmos dados de entradas que os métodos M1 e M2 e é expresso como uma função linear da temperatura reduzida (T_r), dada pela Equação (12). Os parâmetros A e B são dados por uma correlação do massa molar e fator acêntrico de cada componente, conforme encontrado no artigo original (BALED et al., 2012), e para aplicação em misturas é utilizada uma regra de mistura linear.

$$c_i = A_{b,i} + B_{b,i}T_{r,i} \quad (12)$$

No método M4, a translação de volume dos componentes definidos é determinada da mesma forma que no método M1, mas a correção de volume dos pseudocomponentes é calculada usando com dados experimentais e um termo multiplicador κ , conforme expresso na Equação (13), onde c^N é o novo termo de correção de volume (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH et al., 2015). Foram utilizados dados experimentais de densidade do óleo morto na pressão atmosférica ou na pressão de saturação para ajustar o parâmetro multiplicador κ .

$$c^N = c \times \kappa \quad (13)$$

Tabela 11 – Métodos de correção de volume utilizados neste capítulo.

Símbolo	Descrição do método
M0	Sem correção de volume
M1	Translação de volume independente da temperatura, proposta por Pénéloux (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015; PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982)
M2	Inclusão de uma translação de volume dependente da temperatura para os pseudocomponentes (PEDERSEN; MILTER; SØRENSEN, 2004)
M3	Translação de volume para fluidos em alta temperatura e alta pressão nos componentes definidos (BALED et al., 2012; BURGESS et al., 2013)
M4	Ajuste fino da translação de volume dos pseudocomponentes com dados experimentais de densidade (PEDERSEN; MILTER; SØRENSEN, 2004)

A caracterização da fração pesada pode ter grandes impactos tanto no cálculo da densidade quanto da viscosidade. Na caracterização da abordagem original (MOTAHHARI et al., 2013) apenas a metodologia de Whitson (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000) é utilizada. Os autores também não estudaram o efeito do número de pseudocomponentes nos resultados de densidade e viscosidade. O presente capítulo investiga os efeitos de diferentes métodos de caracterização no cálculo da densidade e da viscosidade, utilizando os esquemas de caracterização e sua respectiva nomenclatura, apresentados na Tabela 12. A fração pesada foi agrupada com base na igualdade das frações mássicas e as outras etapas da caracterização são as mesmas do capítulo anterior, detalhadas no Apêndice A e no Apêndice B.

Tabela 12 – Esquemas de caracterização utilizados.

Símbolo	Metodologia de <i>splitting</i> para MW e SG	Correlações	
		Parâmetros críticos (T_c e P_c)	Fator acêntrico (ω)
C1	Exponencial (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015))	(PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015)	(PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015)
C2*	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(KESLER; LEE, 1976)	(LEE; KESLER, 1975)
C3	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(KESLER; LEE, 1976)	(KORSTEN, 1998)

C4	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(CAVETT, 1962)	(KORSTEN, 1998)
C5	Exponencial (KREJBJERG; PEDERSEN, 2006)	Modificação para óleos pesados (KREJBJERG; PEDERSEN, 2006)	Modificação para óleos pesados (KREJBJERG; PEDERSEN, 2006)

* Caracterização usada na abordagem original por Mottahari *et al.* (2013)

4.1.2 Resultados e Discussões

Com o objetivo de melhorar as previsões da densidade da fase líquida com a equação SRK, os métodos de translação de volume da Tabela 11 foram avaliados e comparados. Diversos óleos com diferentes massas molares foram obtidos da literatura, como mostrado na Tabela 13, onde T_{med} representa a temperatura na qual os dados foram medidos e P_{sat} é a pressão de saturação do óleo na T_{med} . As curvas de densidade de óleo obtidas a partir de testes de liberação diferencial foram utilizadas para realizar um estudo preliminar sobre o impacto dos métodos de caracterização e translação de volume na densidade.

Tabela 13 – Propriedades dos óleos selecionados usadas para avaliação da densidade.

Componentes	O1	O2	O3
	Composição (% mol)		
N ₂	0,25	0,16	1,05
CO ₂	3,60	0,91	0,06
H ₂ S	2,32	0,00	0,00
C ₁	47,64	36,47	30,50
C ₂	6,50	9,67	0,03
C ₃	4,50	6,95	0,02
i-C ₄	1,17	1,44	0,01
n-C ₄	2,87	3,93	0,04
i-C ₅	1,40	1,44	0,03
n-C ₅	1,90	1,41	0,05
C ₆	2,74	4,33	0,33
C ₇₊	25,12	33,29	67,88
MW _{C7+} (g/gmol)	212,7	218,0	450,0
ρ_{C7+} (g/cm ³)	0,830	0,850	0,994
P _{sat} (atm)	269,1	179,3	105,9
T _{med} (K)	394	378	305

O1: (JAUBERT; AVAULLEE; SOUVAY, 2002); O2: (MCCAIN JR., 1989); O3: (PEDERSEN; MILTER; SØRENSEN, 2004)

A Figura 21 mostra o efeito do número de pseudocomponentes que representam a fração pesada (C₇₊) na curva de densidade. Como esperado, pode-se perceber uma inflexão da curva

na região da pressão de saturação. Embora haja proximidade entre os valores da densidade experimental e da densidade calculada no ponto de saturação, é importante que haja boas previsões de densidade para toda a faixa de pressão, para assim garantir cálculos precisos da viscosidade mesmo em pressões muito menores que a pressão da saturação. Observa-se que o efeito do número de pseudocomponentes (PSC) é mínimo, causando desvios inferiores a 0,3 %. Este resultado é coerente com os de Quinones-Cisneros e colaboradores (QUIÑONES-CISNEROS; ZÉBERG-MIKKELSEN; STENBY, 2001). Os desvios mais significativos ocorrem em condições perto da pressão atmosférica, provavelmente relacionados às limitações da EEC para descrever o comportamento de fases em uma pressão tão baixa, visto que o ajuste da mesma foi realizado somente na P_{sat} . Além disso, entende-se que utilizar somente um pseudocomponente pode não representar adequadamente mudanças da composição entre as fases líquida e vapor.

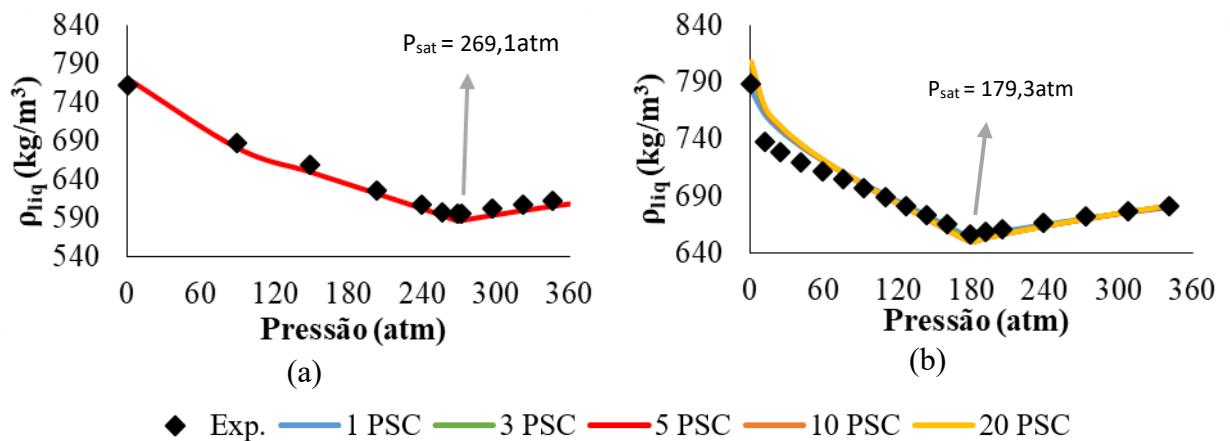


Figura 21 – Efeito do número de pseudocomponentes (PSC) na curva de densidade para os óleos O1(a) e O2(b).

A Figura 22 ilustra o efeito dos métodos de translação de volume na curva de densidade dos óleos O2 e O3. O maior desvio relativo médio (DR) ocorre sempre quando nenhuma correção de volume (M0) é adotada. Isso confirma a baixa capacidade da equação SRK para calcular propriedades volumétricas sem uma translação volumétrica adicional. Por outro lado, usando a translação de volume, o melhor método para o óleo O1 (M1), o óleo O2 (M2) e óleo O3 (M4) proporcionou menos de 0,8 % de desvio. Em geral, qualquer um dos métodos de correção de volume forneceu resultados precisos para esses três óleos quando comparados ao método M0.

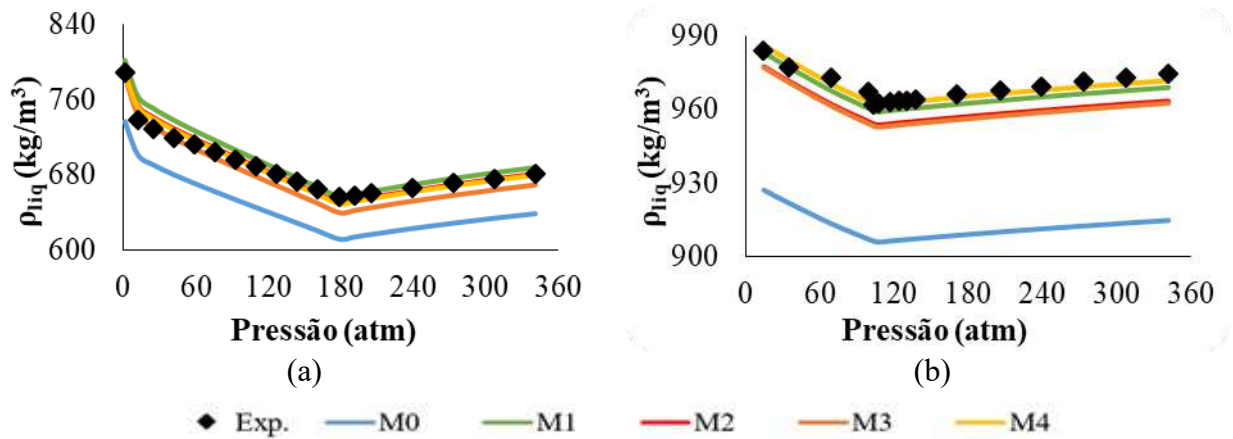


Figura 22 - Efeito dos métodos de correção de volume na curva de densidade para os óleos O2 (a) e O3 (b).

O efeito dos métodos de caracterização na curva de densidade para os óleos O1 e O3 é mostrado na Figura 23, com os mesmos métodos de correção de volume (M2 para os óleos O1 e O2 e M1 para o óleo O3). O efeito da caracterização não é tão elevado como para os métodos de correção de volume. Para os óleos O1 e O2, o procedimento de caracterização C4 proporcionou os desvios mais baixos (cerca de 0,5%) enquanto que para o óleo O3 o melhor foi o procedimento de caracterização C1, sendo que sua modificação para óleos mais pesados (C5) não melhorou os resultados.

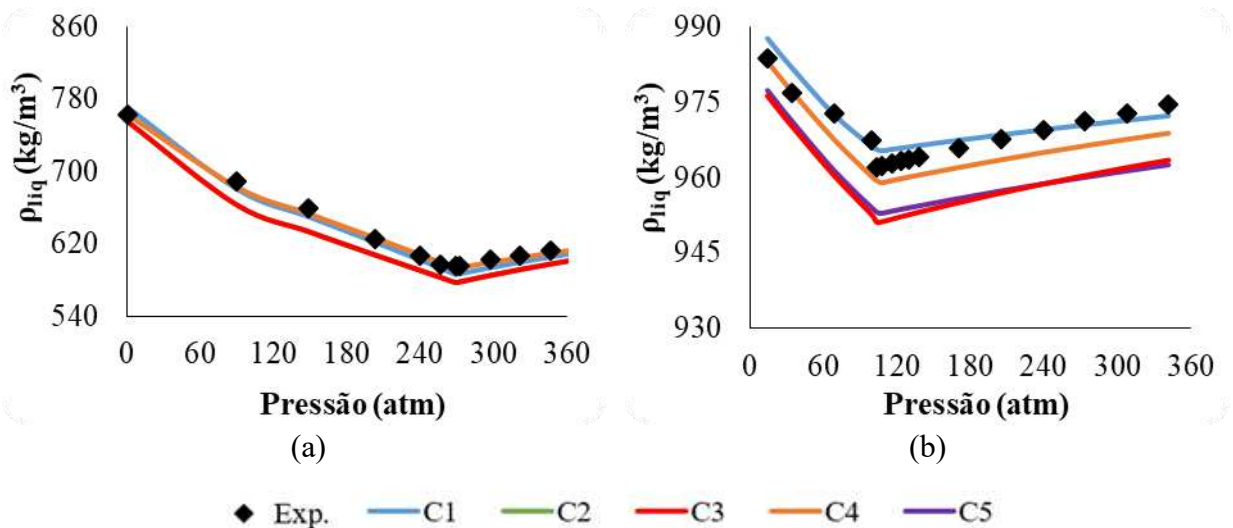


Figura 23 – Efeito da caracterização na curva de densidade dos óleos O1 (a) e O3 (b).

No entanto, a questão principal é saber se esses pequenos desvios na densidade podem levar a grandes desvios nos cálculos de viscosidade. Uma análise de sensibilidade adicional foi realizada para avaliar esses efeitos no cálculo da viscosidade usando o *EF-model*, como mostrado na Figura 24 para o óleo O2. Vale ressaltar que a curva de viscosidade foi avaliada

também abaixo da pressão da saturação, o que ainda não havia sido investigado usando o *EF-model*.

A Figura 24a exibe um grande efeito dos métodos de translação de volume nas curvas de viscosidade, como também se observa na Figura 22. A ausência de translação de volume (M0) implica em uma curva de viscosidade imprecisa (DR = 41,3 %), enquanto que os métodos de correção de volume (M2 e M4) fornecem boas previsões de viscosidade (DR_{C1-M2} = 9,5 % e DR_{C1-M4} = 8,5 %), mesmo sem qualquer ajuste adicional do modelo. Outra observação interessante é que usar os valores de densidade experimental (C1-ED) ao invés de usar a densidade predita pela equação SRK aumenta ligeiramente os erros de viscosidade, pois o DR para este caso é de 10,1 %. Isso é coerente ao se lembrar que os dados experimentais de densidade são suscetíveis a erros de medição e uma predição de densidade com uma equação SRK imprecisa (C1-M0) pode ser melhorada com o ajuste do modelo EF (C1-M0-Ajustado), que forneceu o DR mais baixo (2,2 %). O procedimento de ajuste é semelhante ao usado na abordagem Motahhari *et al.* (2013), onde um multiplicador (*m*) do parâmetro *c*₂ dos 5 pseudocomponentes foi ajustado para 1,42, para corresponder a viscosidade do óleo com a pressão mais alta. Este resultado preliminar é bastante relevante, pois mostra que, nesse caso, um ponto experimental de viscosidade para o ajuste do *EF-model* é mais importante do que se obter a curva de densidade experimental.

Na Figura 24b, é possível observar separadamente o efeito de alterar os métodos de caracterização nas curvas de viscosidade, para o óleo O2. Em geral, todos os resultados têm precisão aceitável, provavelmente devido à correção eficiente do volume. Além disso, os resultados mostram o pequeno efeito da correlação do fator acêntrico (a diferença entre C2 e C3) e um maior efeito da correlação dos parâmetros críticos. No entanto, é importante destacar os resultados dos métodos C1 e C4, que obtiveram 8,5 e 6,6 % de DR, respectivamente. Além disso, o efeito do número de pseudocomponentes utilizados para representar a fração pesada (resíduo) na viscosidade também foi avaliado. Os resultados para 5 e 10 pseudocomponentes foram muito semelhantes (cerca de 8 % de DR), mas o resultado com apenas 1 pseudocomponente forneceu um erro muito elevado, com mais de 18 % de DR. Esse desvio elevado era esperado, já que como constatado na seção anterior, a utilização de apenas 1 pseudocomponente causa limitações na descrição com os modelos baseados em EEC e conseqüentemente no modelo de viscosidade.

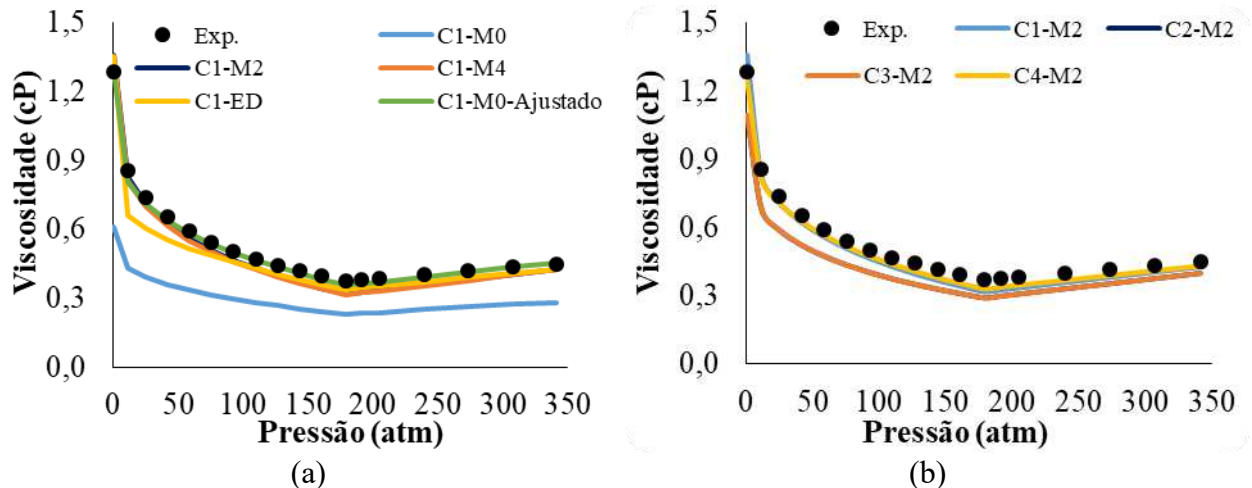


Figura 24 – Curvas de viscosidade em função da pressão usando diferentes dados de densidade (a) e métodos de caracterização (b) para o óleo O2.

O desempenho do *EF-model* para calcular a viscosidade é comparado com outros modelos disponíveis na literatura, para 5 óleos de reservatório, mostrados na Tabela 14. Foram utilizados os mesmos métodos de caracterização e técnicas de correção de volume em todos os modelos (C1-M1) e apenas dados até C_{7+} foram considerados para caracterizar o óleo. Os modelos CSP e *f-theory* foram testados usando o simulador termodinâmico SPECS (Universidade Técnica da Dinamarca - DTU). A Tabela 15 permite uma comparação do *EF-model* com estes modelos para os óleos O4 a O7. Importante ressaltar que o simulador não apresentou resultados coerentes com alguns modelos para a viscosidade do óleo O8, possivelmente por ser um óleo muito pesado e a caracterização utilizada não ser adequada.

Tabela 14 – Propriedades dos óleos selecionados para comparação do *EF-model* com outros modelos de viscosidade.

	O4	O5	O6	O7	O8
	(QUIÑONES-CISNEROS et al., 2001)		(LINDELOFF et al., 2003)		
Componentes	Composição (% mol)				
N ₂	0,34	0,33	0,07	0,42	0,04
CO ₂	0,84	0,19	0,44	0,35	1,21
C ₁	49,23	35,42	33,04	34,71	18,92
C ₂	6,32	3,36	4,56	0,19	0,04
C ₃	4,46	0,90	0,90	0,05	0,04
i-C ₄	0,86	0,69	0,86	0,03	0,03
n-C ₄	2,18	0,26	0,36	0,01	0,05
i-C ₅	0,93	0,26	0,50	0,01	0,05
n-C ₅	1,33	0,14	0,19	0,01	0,05

C ₆	2,06	0,72	3,10	0,01	0,23
C ₇₊	31,45	57,73	55,98	64,2	79,34
MW _{C7+} (g/gmol)	230,0	255,0	285,1	382,0	530,2
ρ_{C7+} (g/cm ³)	0,866	0,917	0,907	0,980	1,009
P _b (atm)	270,9	156,8	146,0	127,6	40,9
T _{med} (K)	366	344	345	314	311

Os resultados mostram o melhor desempenho preditivo do *EF-model*, sem qualquer ajuste adicional de parâmetros e usando apenas uma técnica de caracterização e correção de volume simples. Embora os desvios se tornem maiores à medida que o óleo fica mais pesado, a magnitude do desvio do *EF-model* é menor do que a de outros modelos. Isso mostra que o *EF-model* é uma ótima ferramenta preditiva quando comparado a outros modelos convencionais de viscosidade. Alternativamente, como mostrado nas próximas seções, esse resultado pode ser melhorado com um adequado ajuste de parâmetros e caracterização.

Tabela 15 – Desvio relativo médio da viscosidade (% ARD) para os óleos O4 a O7, usando a técnica C1-M1.

Óleos	<i>EF-model</i>	<i>f-theory</i>	<i>CSP</i>
O4	12,4	32,7	24,8
O5	27,7	51,8	47,0
O6	26,9	51,9	64,6
O7	43,1	93,1	85,8

Os resultados do *EF-model* para prever as curvas de viscosidade foram comparados aos melhores resultados obtidos na literatura. Para os óleos O4 e O5, os resultados que utilizaram o modelo da *f-theory* e o modelo LBC foram obtidos de Quinones-Cisneros *et al.* (2001) e a curva de viscosidade para os óleos O6 a O8 veio de Lindeloff *et al.* (2003), usando o modelo CSP. Os resultados preditivos para todos os óleos abaixo e acima da pressão de saturação são mostrados na Figura 25. O efeito dos métodos de correção de volume e caracterização do modelo EF pode ser identificado e indica que uma pequena alteração no valor da densidade tem um impacto relevante na previsão da viscosidade. Especialmente para óleos mais leves, a curva de viscosidade prevista com o *EF-model* é mais precisa do que a prevista nos modelos LBC e *f-theory*. Adicionalmente, observaram-se maiores desvios de viscosidade para todos os modelos com os óleos O6 a O8, o que pode ser corrigido com um ajuste de parâmetros apropriado.

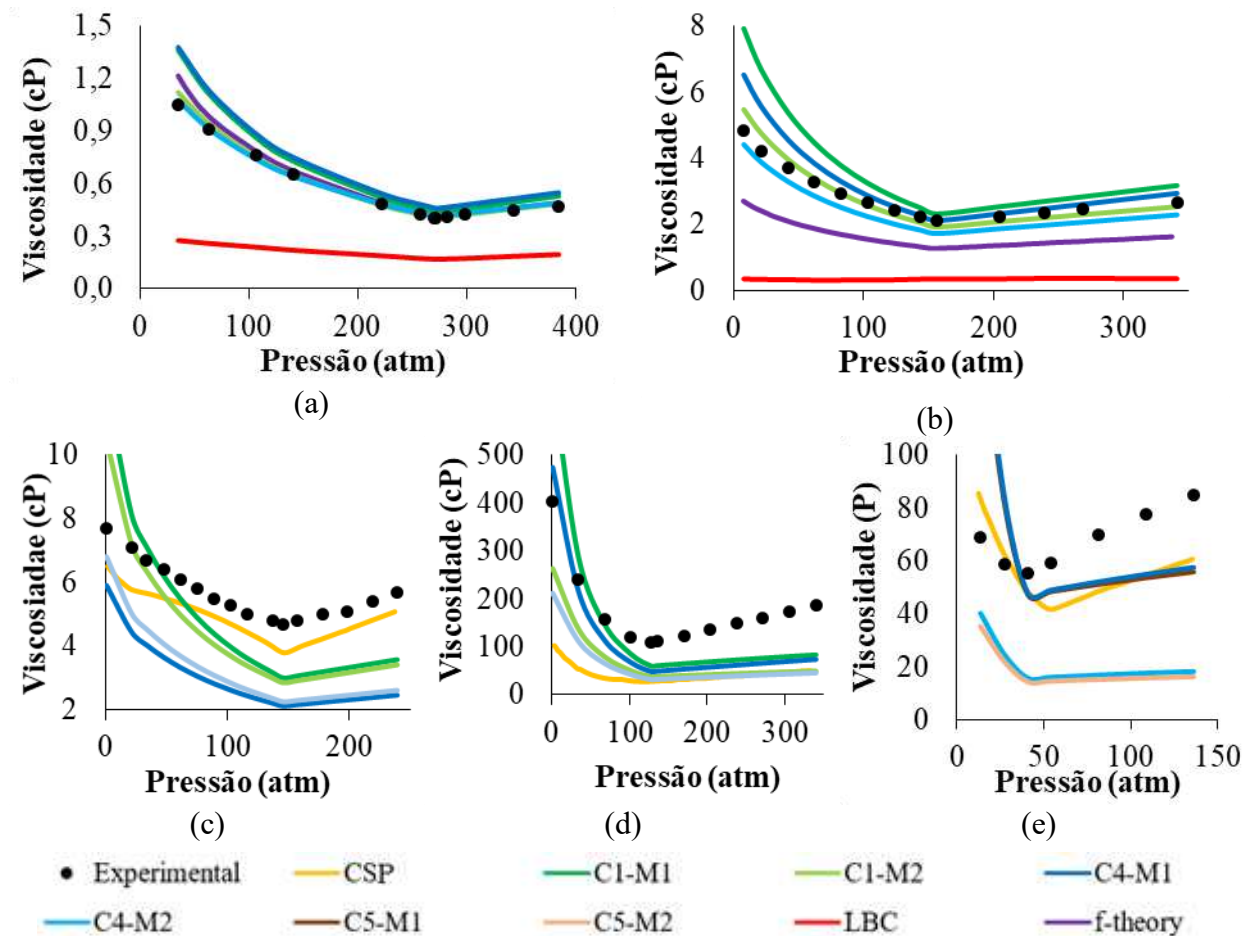


Figura 25 – Curva de viscosidade prevista para os óleos O4 (a), O5 (b), O6 (c), O7 (d) e O8 (e) com diferentes métodos de caracterização e correção de volume.

As curvas de viscosidade obtidas com os modelos ajustados para óleos O5, O6, O7 e O8 são mostradas na Figura 26. Não foi necessário ajustar os parâmetros dos modelos para calcular a viscosidade do óleo O4, porque os resultados sem ajuste já eram suficientemente bons (menos de 2 % de DR), e por isso esse resultado não foi mostrado. O modelo CSP foi ajustado em função da viscosidade do óleo morto, enquanto o modelo LBC e o modelo da *f-theory* foram ajustados usando os dados de viscosidade acima da pressão de saturação (QUIÑONES-CISNEROS; ZÉBERG-MIKKELSEN; STENBY, 2001). Ambos os resultados e dados foram obtidos dos artigos originais dos autores, para realizar uma comparação mais justa.

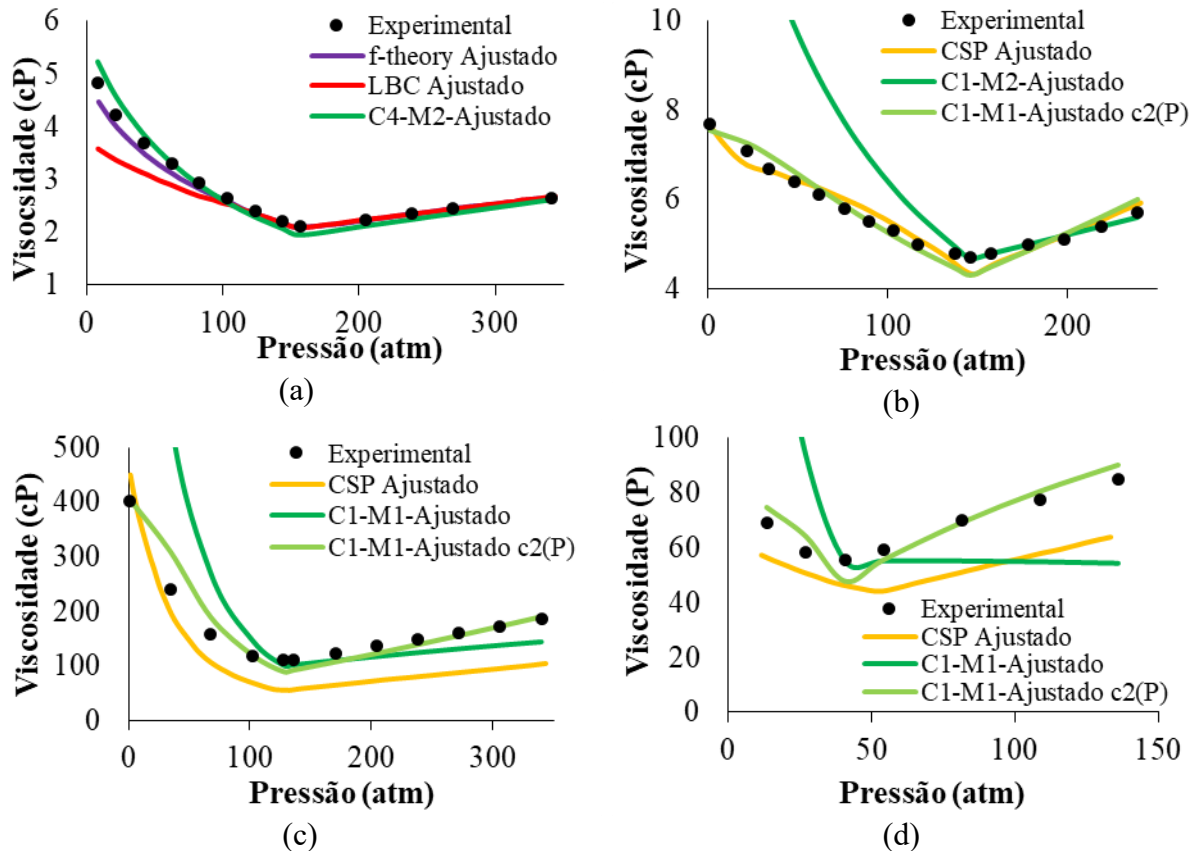


Figura 26 – Curva de viscosidade com modelos ajustados para os óleos O5 (a), O6 (b), O7 (c) e O8 (d).

O *EF-model* foi inicialmente ajustado com um multiplicador fixo em c_2 , presente na Equação (11) e rotulado pelo sufixo *Ajustado*. No entanto, para alguns óleos, a viscosidade foi superestimada abaixo da pressão de saturação. Para obter uma curva de viscosidade mais precisa, realizou-se um novo procedimento de sintonia, rotulado pelo sufixo *Ajustado c2 (P)*. Este procedimento baseou-se na abordagem de ajuste de parâmetros anterior, mas o multiplicador m do parâmetro c_2 para os 5 pseudocomponentes foi considerado como uma função da pressão e ajustado aos dados experimentais de viscosidade do óleo utilizando a Equação (14). Este procedimento garante um ajuste preciso da curva de viscosidade experimental, mas, em vez de usar somente um ponto experimental, são necessários pelo menos três dados de viscosidade para estimar os parâmetros A_v , B_v e C_v da equação. Essa abordagem é similar à aplicada por Kumar *et al.* (2011) com o modelo da *f-theory*, onde é utilizado um fator de correção que varia com a pressão. Essa técnica é justificada pelo maior efeito dos componentes pesados na viscosidade do óleo em pressões muito abaixo da pressão de saturação.

$$m = A_v \times P^{B_v} + C_v \quad (14)$$

Os resultados do *EF-model* para o óleo O5 são satisfatórios apenas ajustando-se com um multiplicador fixo o parâmetro c_2 e usando a viscosidade do óleo na pressão de saturação. No entanto, para os óleos O7 e O8, este procedimento não proporcionou resultados adequados. Sendo assim, utilizando 3 pontos de dados de viscosidade foi possível obter os parâmetros da Equação (14) e ajustar com precisão a curva. Para o óleo O6 foi necessário usar 5 pontos de dados de viscosidade para ajustar esses mesmos parâmetros, mas os resultados melhoraram significativamente.

Adicionalmente, o *EF-model* foi testado para um grande banco de dados de óleos coletado da literatura, com mais de 100 pontos de dados de viscosidade (ELSHARKAWY et al., 2003). Devido aos bons resultados alcançados para os óleos anteriores, o método C4-M2 foi aplicado com o modelo EF para este novo teste. Os valores de DR são mostrados na Tabela 16, incluindo os resultados de outros modelos de literatura, fornecidos por Elsharkawy e colegas (ELSHARKAWY et al., 2003). Diferente do *EF-model*, os outros métodos têm aplicações limitadas para óleos muito viscosos. Alguns são baseados em correlações empíricas (Lohrenz (LOHRENZ; BRAY; CLARK, 1964) e Little (LITTLE; KENNEDY, 1968)) e outros são modelos semi-empíricos (PR (ELSHARKAWY et al., 2003), MPR (ELSHARKAWY et al., 2003) e CSP). Somente os modelos preditivos citados por Elsharkawy e colaboradores (ELSHARKAWY et al., 2003) foram considerados para comparação no presente estudo. Os resultados a seguir mostram que, para óleos sem dados experimentais, o modelo EF representa uma ferramenta útil para a previsão da viscosidade, se for considerado que a incerteza experimental típica das medidas de viscosidade é de cerca de 30 % (MOTAHHARI et al., 2013).

O DR aumenta para valores menores de viscosidade, mas é distribuído aproximadamente aleatoriamente para toda a faixa de pressão. Isso provavelmente deve-se à imprecisão experimental que ocorre para baixas viscosidades, porque a medição de tais valores pequenos implica em desvios maiores. Outra possível explicação é que o modelo EF não foi desenvolvido para óleos muito leves, com viscosidades inferiores a 1 cP, causando mais erros para esses tipos de óleos. No entanto, os resultados têm precisão semelhante e são ainda melhores que os dos modelos clássicos encontrados na literatura.

Tabela 16 – Erro da viscosidade (DR %) do *EF-model* comparado com resultados da literatura* (ELSHARKAWY et al., 2003).

Dados de viscosidade	Faixa de μ_{exp} (cP)	PR* ($k_{ij}=0$)	MPR* ($k_{ij}=0$)	MPR* ($k_{ij}\neq 0$)	DR%			<i>EF-Model</i>
					CSP*	Little*	Lohrenz*	
49 (ELSHARKAWY et al., 2003)	0,25–3,52	73,4	35,8	36,1	38,7	30,8	43,8	32,8
14 (LAWAL, 1986)	0,11–2,62	59,0	17,7	17,7	28,0	26,0	29,4	27,8
53 (MOHARAM; FAHIM, 1995)	0,58–1,24	67,8	24,0	24,2	36,4	35,1	72,9	29,3

O *EF-model* (modelo de fluido expandido) é capaz de prever com sucesso a viscosidade de óleos pesados, conforme já mostrado na literatura. No entanto, é possível perceber que este modelo apresenta uma forte dependência dos dados de densidade e de uma caracterização adequada para obter resultados precisos. Os dados experimentais de densidade podem ser usados para selecionar o método de caracterização e correção de volume mais adequado, que é dependente de características dos óleos. No entanto, os dados experimentais de densidade nem sempre são necessários para modelar a viscosidade, porque os resultados com os valores de densidade obtidos por EECs são precisos para a maioria dos casos. Este estudo também expande e valida a aplicabilidade do *EF-model* para mais óleos com características distintas, obtendo resultados preditivos de viscosidade, abaixo e acima da pressão de saturação. Além disso, os resultados mostraram que qualquer método de caracterização e correção volumétrica pode ser usado, desde que uma boa estimativa de parâmetros do *EF-model* seja feita, principalmente o multiplicador do parâmetro c_2 para os pseudocomponentes. Se a estimativa do parâmetro c_2 não for suficiente para um bom ajuste da curva, uma nova abordagem de ajuste pode ser aplicada, modificando-se o multiplicador de c_2 em função da pressão.

4.2 Pressão Mínima de Miscibilidade

A Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) é definida como a pressão mais baixa para a qual um gás pode desenvolver miscibilidade com o óleo em uma dada temperatura. A PMM é um parâmetro fundamental durante a injeção de gás miscível em reservatório, pois a miscibilidade adequada do gás injetado com o óleo aumenta a eficiência de recuperação no reservatório. No entanto, como vimos nos capítulos anteriores, a presença de impurezas na

corrente de gás injetado é comum, devido principalmente à sua origem. Uma das consequências disso é que as impurezas, como CH_4 , N_2 e H_2S , afetam também a PMM.

Técnicas experimentais são comumente usadas para determinar a PMM, tais como *rising bubble apparatus* (RBA) ou *vanishing interfacial tension* (VIT). Por outro lado, a determinação da PMM usando modelos matemáticos, tais como equações de estado, correlações empíricas ou técnicas de inteligência artificial é uma alternativa comum para superar as limitações experimentais. As correlações empíricas são equações simples que exigem algumas propriedades físicas do sistema e podem calcular a PMM rapidamente. No entanto, a precisão da predição é muitas vezes reduzida e limitada a óleos com características semelhantes aos utilizados no desenvolvimento das equações. Algumas correlações para a injeção de CO_2 puro e impuro são relatadas na literatura (ALSTON; KOKOLIS; JAMES, 1985; EMERA; SARMA, 2005; HOLM; JOSENDAL, 1974; YELLIG; METCALFE, 1980). Alguns modelos empíricos mais complexos para prever a PMM da mistura CO_2 -óleo também foram desenvolvidos, com base em técnicas de inteligência artificial (SHOKROLLAHI et al., 2013; ZHONG; CARR, 2016), incluindo redes neurais (AYATOLLAHI et al., 2016; CHEN et al., 2013, 2014; HEMMATI-SARAPARDEH et al., 2016; HUANG et al., 2003; SAYYAD; MANSHAD; ROSTAMI, 2014; TATAR et al., 2013).

O uso de equações de estado para prever a PMM de misturas óleo- CO_2 é uma alternativa comum na literatura (WANG; ORR, 1997, 2000; ZICK, 1986), seja pelo uso do método da *tie-line* (JESSEN; MICHELSEN; STENBY, 1998), usando uma simulação de reservatório composicional unidimensional, ou outros métodos (KARIMAN MOGHADDAM; SAEEDI DEHAGHANI, 2017). O uso de equações de estado mais complexas vem crescendo (HAGHTALAB; KARIMAN MOGHADDAM, 2016), mas o modelo usando equações de estado cúbicas e a abordagem da *tie-line* são relativamente mais simples que os modelos com inteligência artificial e mais confiáveis do que as correlações empíricas, devido a sua base teórica já consolidada. No entanto, essa metodologia requer, além da composição do óleo, uma caracterização adequada, como já foi demonstrado por Kumar e Okono (2014) e outros (FAZLALI; NIKOOKAR; MOHAMMADI, 2013). Além disso, o modelo deve representar com precisão o comportamento de fases do fluido, principalmente na região crítica (AHMADI; JOHNS, 2011), sendo o ajuste fino (*tuning*) dos parâmetros da equação de estado crucial para garantir este desempenho (JAUBERT; AVAULLEE; PIERRE, 2002).

4.2.1 Metodologia

A abordagem da *tie-line* para cálculo da Pressão Mínima de Miscibilidade, proposta por Jessen, Michelsen e Stenby (1998), usa o conceito de diagramas ternários e considera somente a miscibilidade por vaporização ou condensação. No entanto, como apontado por Pedersen e colaboradores (2015), essa abordagem representa apenas uma aproximação, já que a miscibilidade de uma mistura multicomponente pode ser causada por múltiplos fatores combinados. Para aplicar a metodologia da *tie-line*, foi utilizado o software SPECS (Universidade Técnica da Dinamarca - DTU), juntamente com a equação de estado SRK com a correção de volume de Peneloux (PÉNELOUX; RAUZY; FRÉZE, 1982).

Como mencionado anteriormente, é necessário caracterizar o óleo de forma correta para uma representação termodinâmica adequada do fluido. Por essa razão, foi feito um estudo dos efeitos dos métodos de caracterização da fração pesada do óleo. O procedimento de caracterização padrão utilizado pelo software SPECS é baseado na metodologia de Pedersen e colaboradores (2015) e é referido nesse estudo como C1. Além desse método, utilizou-se também a distribuição Gama (WHITSON; BRULE, 2000) e outras correlações para as propriedades críticas e fator acêntrico, explicitadas na Tabela 17 e detalhadas nos apêndices. Semelhantemente, o agrupamento (*lumping*) da fração pesada foi realizado inicialmente para cinco pseudocomponentes, mas testaram-se variações com quantidades superiores e inferiores a esse valor para alguns óleos.

Tabela 17 - Esquemas de caracterização utilizados para cálculo da PMM.

Legenda	Distribuição de MW e SG	Correlações	
		Parâmetros Críticos (T_c e P_c)	Fator acêntrico (ω)
C1	Exponencial (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015))	(PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015)	
C2	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(KESLER; LEE, 1976)	(LEE; KESLER, 1975)
C3	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(CAVETT, 1962)	(LEE; KESLER, 1975)
C4	Gama (SOREIDE, 1989; WHITSON; BRULE, 2000)	(CAVETT, 1962)	(KORSTEN, 1998)

Além de uma caracterização adequada da fração pesada do óleo, deve-se garantir que o modelo represente com precisão o comportamento de fases na região crítica (AHMADI; JOHNS, 2011). Por isso, para melhorar os resultados, a pressão de saturação do óleo na temperatura do reservatório foi ajustada alterando-se o parâmetro de interação binária k_{ij} do

componente mais pesado com o metano. No entanto, é importante ressaltar que em alguns casos, apenas o ajuste do k_{ij} não é suficiente. Neste caso, é testada também outra técnica de ajuste fino, utilizando a pressão de saturação do óleo em mistura com grandes frações de CO_2 . Essa outra abordagem se baseia na modificação da temperatura crítica dos pseudocomponentes, explicada na seção 3.4 do capítulo anterior, para ajustar não apenas a pressão de saturação do óleo puro, mas também a pressão de saturação da mistura óleo- CO_2 para elevadas frações molares de CO_2 . Para realizar esse estudo, selecionaram-se na literatura os óleos com dados de PMM para injeção de CO_2 e, em alguns casos, impuro, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Composição dos óleos selecionados para avaliação da PMM.

Componente	O9	O10	O11
	Composição (% mol)		
CO_2	0,00	0,39	0,25
N_2	0,00	0,20	0,34
C_1	4,55	35,98	4,07
C_2	8,10	3,35	3,11
C_3	7,98	1,93	4,88
$i\text{C}_4$	1,69	0,60	2,09
$n\text{C}_4$	5,49	1,15	3,58
$i\text{C}_5$	2,71	0,60	2,45
$n\text{C}_5$	2,69	0,55	3,07
C_6	7,29	1,74	5,51
C_{7+}	59,50	53,51	70,67
$\text{MW}_{\text{C}_{7+}}$ (g/gmol)	226	228	228
$\rho_{\text{C}_{7+}}$ (g/cm ³)	0,878	0,870	0,860
P_{sat} (atm) na T_{res}	23,8	160,5	25,7
T_{res} (K)	310,9	349,8	344,3

O9: (TAYLOR; HINTERLONG; KUMAR, 1998); O10: (CHABACK, 1988); O11: (METCALFE, 1982)

4.2.2 Resultados e Discussões

Inicialmente, para os óleos O9 e O10, foi analisado o efeito do número de pseudocomponentes para representar a fração pesada assim como o efeito do ajuste do k_{ij} , apresentados na Figura 27 e Figura 28, respectivamente. O cálculo totalmente preditivo é representado pela legenda PMM_{sa} e o cálculo após o ajuste fino da pressão de saturação do óleo cru com o parâmetro de interação binária k_{ij} é representado por PMM_{ca} . É possível constatar que o efeito do ajuste da pressão de saturação para o óleo puro não é suficiente para uma melhora significativa dos resultados. No entanto, é importante ressaltar que as previsões da

PMM usando essa técnica são baseadas no comportamento do fluido com grande concentração de gases, próximas do ponto crítico. O procedimento de ajuste realizado nesse caso foi feito usando somente dados experimentais com pequenas concentrações de CO₂, o que justificaria o desvio elevado. Além disso, pode-se perceber que utilizar somente um pseudocomponente aumenta enormemente os desvios dessa abordagem, o que é possivelmente justificado pela representação inadequada dos componentes pesados no cálculo da PMM. Destaca-se ainda que há uma clara tendência de redução de desvios com o aumento do número de pseudocomponentes, apesar de implicar no aumento do tempo de cálculo e esforço computacional.

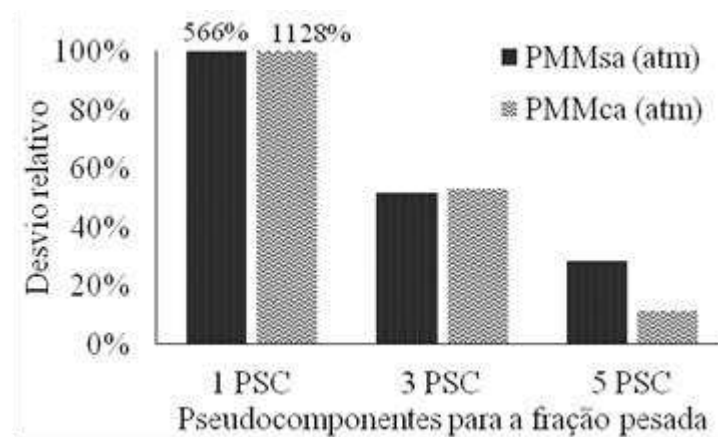


Figura 27 – Variação do desvio relativo com o número de pseudocomponentes na fração pesada para o óleo O9 com $PMM_{exp} = 79,3$ atm.

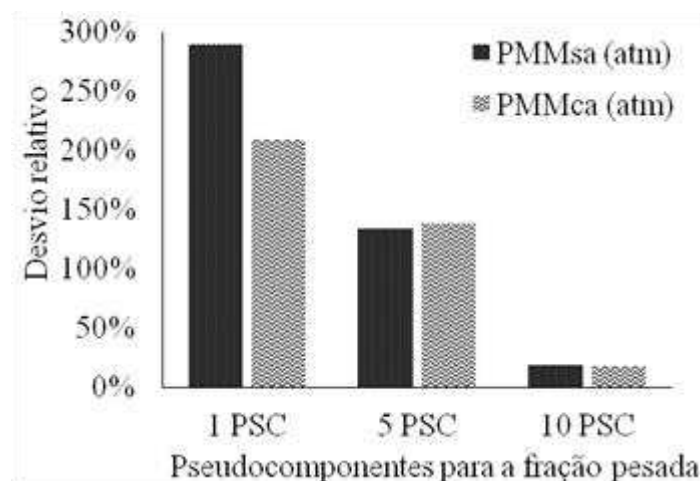


Figura 28 - Variação do desvio relativo em função do número de pseudocomponentes na fração pesada para o óleo O10, com $PMM_{exp} = 204,1$ atm.

Adicionalmente na Figura 29, o efeito do método de caracterização também pode ser visto em conjunto com o efeito do ajuste fino da pressão de saturação no k_{ij} para o óleo O10 com 5 pseudocomponentes. É possível perceber que o método de caracterização tem um efeito no

cálculo da PMM, independente do ajuste fino. O efeito de se alterar a correlação para os parâmetros críticos (C2 para C3) é semelhante ao efeito de se alterar a correlação para o fator acêntrico (C3 para C4). No entanto, pode-se considerar o efeito das correlações relativamente menor do que o efeito de alterar o número de pseudocomponentes. Por outro lado, o efeito do ajuste da pressão de saturação com o óleo puro é bem pequeno, o que não é suficiente para uma melhoria significativa dos resultados e em alguns casos até aumenta os desvios do modelo.

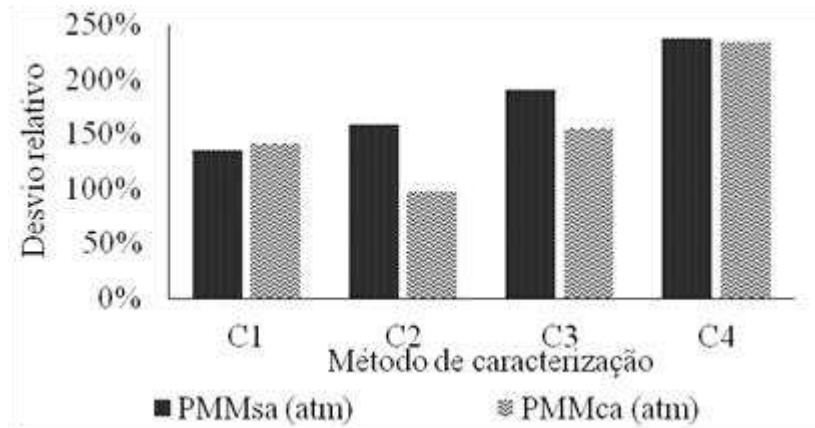


Figura 29 - Variação do desvio relativo em função do método de caracterização da fração pesada para o óleo O10, com $PMM_{exp} = 204,1$ atm.

Por fim, avaliou-se uma técnica alternativa de ajuste fino usando o óleo O11. Este óleo possui dados experimentais de pressão de saturação com grandes frações molares de CO_2 , como visto nos capítulos anteriores, o que torna possível ajustar o modelo também com a pressão da saturação para grandes frações de CO_2 . Alterou-se a temperatura crítica dos seus cinco pseudocomponentes juntamente com o k_{ij} , para ajustar não apenas a pressão de saturação de óleo puro, mas também a pressão de saturação da mistura do óleo com 58% de gás G1 (PMM_{caCO_2}). Os resultados, apresentados na Tabela 19 e na Figura 30, mostram o efeito relevante desse segundo ajuste fino nos resultados.

Na Figura 30, é possível perceber que o desvio é reduzido significativamente após o segundo ajuste fino do modelo, já que esse procedimento garante que o comportamento de fase das misturas óleo- CO_2 também seja bem representado pela equação de estado cúbica. Portanto, confirmando o que foi dito anteriormente, o modelo deve representar adequadamente não apenas o comportamento de fases do óleo bruto (JAUBERT; AVAULLEE; PIERRE, 2002), mas também o comportamento de fases de suas misturas com grandes frações molares de gás. O ajuste fino do modelo com base na pressão de saturação das misturas óleo- CO_2 , para elevadas frações molares de CO_2 , é suficiente nesse caso para torna-lo preciso.

Tabela 19 – Cálculo da PMM com a abordagem *tie-line* utilizando um ajuste fino adicional para dados do óleo em mistura com altas frações de CO₂.

Óleo	T _{res} (K)	Gás	PMM _{exp} (atm)	PMM _{sa} (atm)	PMM _{ca} (atm)	PMM _{caCO2} (atm)
O11	349,8	G1	143,1	244,5	217,9	165,4
		G2	207,3	309,8	284,1	212,9

G1: 0.1% N₂, 95% CO₂, 4.9% C₁; G2: 9.7 % N₂, 85.8% CO₂, 4.6% C₁

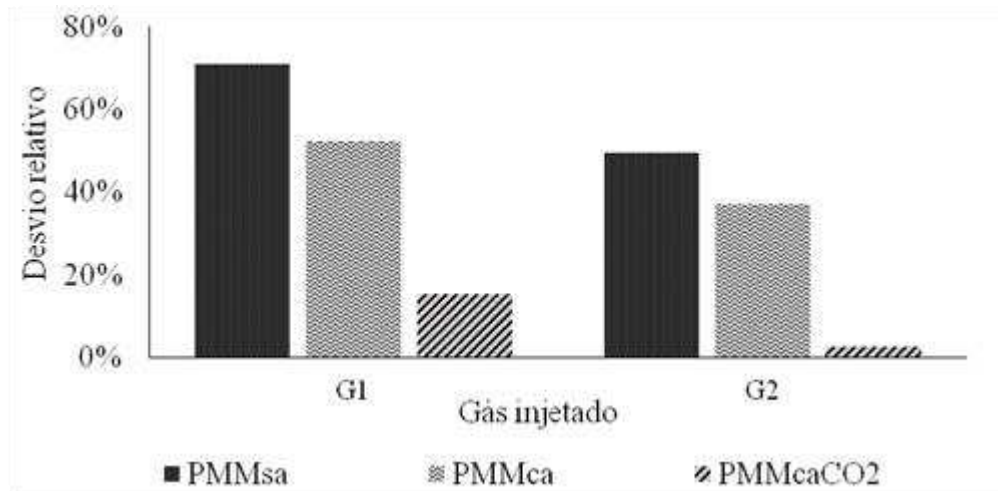


Figura 30 - Variação do desvio relativo com o gás injetado para o óleo O11 utilizando um ajuste fino adicional com altas frações de CO₂.

Embora a determinação da PMM através de equações de estado com a abordagem *tie-line* seja mais lenta e trabalhosa do que as correlações empíricas, os resultados obtidos fornecem baixos desvios, quando uma metodologia rigorosa é aplicada. Além disso, é possível constatar que o uso da abordagem *tie-line* é muito sensível à caracterização, principalmente a etapa de *lumping*, sendo dependente do número de pseudocomponentes usado para representar a fração pesada. Por fim, o ajuste fino do modelo deve garantir que o comportamento de fases das misturas óleo-CO₂ também seja bem representado pela equação de estado, para assim gerar resultados de PMM mais precisos.

5 DISTRIBUIÇÃO q -WEIBULL PARA EXTENSÃO DA FRAÇÃO PESADA

Apesar do desenvolvimento frequente de novas equações de estado, considerando o efeito de forças intermoleculares específicas, as equações de estado cúbicas (EEC) ainda são predominantes em aplicações industriais, devido à sua simplicidade e eficiência. No entanto, a maioria dos trabalhos recentes que tratam dos métodos de caracterização para essas equações é concentrada no desenvolvimento de correlações empíricas para obter as propriedades críticas e o fator acêntrico (HOSSEINIFAR; JAMSHIDI, 2014; VARZANDEH; STENBY; YAN, 2017) usando abordagens clássicas para estender a composição da fração pesada (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015; WHITSON; BRULE, 2000). A relação e a importância das diferentes etapas dos métodos de caracterização e como este processo afeta a performance da EEC são ainda pouco explorados, provavelmente devido à incerteza proveniente da limitação de dados experimentais.

Neste capítulo, é introduzido o uso da função de distribuição de q -Weibull (PICOLI; MENDES; MALACARNE, 2003) para estender a fração pesada com o intuito de melhorar a caracterização do óleo. A distribuição q -Weibull foi recentemente desenvolvida e aplicada com sucesso na engenharia de confiabilidade (ASSIS et al., 2015; ASSIS; BORGES; VIEIRA DE MELO, 2013) e engenharia mecânica (JOSE; NAIK, 2009). É uma generalização da distribuição Weibull baseada no formalismo da mecânica estatística não-extensiva de Tsallis. Este novo formalismo permitiu a definição de funções generalizadas, como o q -logaritmo e o q -exponencial (BORGES, 2004), que foram utilizadas para ampliar as fronteiras das aplicações termodinâmicas para novas regras de mistura das EECs (SOUZA; BORGES; PESSOA, 2015) ou modelagem da solubilidade de sólidos em fluidos supercríticos (TABERNERO et al., 2014). Em particular, a distribuição q -Weibull amplia a distribuição Weibull para modelar o comportamento de cauda estendida, com decaimento através de uma lei de potência, mais lento que a função exponencial original. A q -Weibull ainda não foi aplicada à caracterização de fluidos de reservatório. Além disso, sua utilização pode ser relevante não só para modelar a fração pesada do óleo, mas também para representar a distribuição do massa molar dos asfaltenos, devido à sua polidispersividade (ROGEL et al., 2015). O novo método de caracterização proposto no presente estudo, com base na distribuição de q -Weibull na etapa de *splitting*, é comparado com os métodos desenvolvidos por Whitson (WHITSON; BRULE, 2000) e Pedersen (PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2015) apresentados anteriormente. O seu desempenho para calcular as distribuições de massa molar e de gravidade

específica é avaliado criticamente e o efeito deste novo método de caracterização no cálculo da pressão de saturação para fluidos do reservatório é estudado usando a equação SRK.

5.1 Metodologia

Distribuições de probabilidade contínuas descrevem a frequência de uma variável e podem ser utilizadas no procedimento de caracterização para modelar a frequência de um determinado componente na fração pesada. A fração molar representa a frequência de cada componente na mistura e a variável correspondente usada para a modelagem é seu massa molar (MW). A distribuição de probabilidade de q -Weibull é uma generalização da função de distribuição de Weibull (DHULESIA, 1984), representada pela Equação (15), onde $\beta > 0$, $\eta > MW_0$ e $MW > MW_0$. A principal diferença entre a função q -Weibull e a função Weibull original é o uso da q -exponencial (\exp_q) em vez da função exponencial padrão.

$$f(MW) = \frac{\beta(2-q)}{\eta - MW_0} \left(\frac{MW - MW_0}{\eta - MW_0} \right)^{\beta-1} \exp_q \left[- \left(\frac{MW - MW_0}{\eta - MW_0} \right)^\beta \right] \quad (15)$$

O termo M_0 é o parâmetro de localização, teoricamente representando o menor valor de massa molar que pode ser encontrado na fração pesada do óleo. Além disso, o termo $(\eta - MW_0)$ é o parâmetro de escala, que é definido a partir da massa molar média da fração pesada. β é o parâmetro de forma, que depende de como a fração molar varia na distribuição. Se o valor de q for igual a 1, a função q -Weibull reduz-se à função Weibull. Os valores de q diferentes de 1 fazem com que a função q -exponencial se torne uma lei de potência, com decaimento mais lento que a função exponencial padrão, como expresso nas Equações (16) a (18).

$$\exp_q(a) = \begin{cases} \exp(a) & , \text{ se } q = 1 & (16) \\ (1 + (1 - q)a)^{\frac{1}{1-q}} & , \text{ se } q \neq 1 \wedge (1 + (1 - q)x) > 0 & (17) \\ 0 & , \text{ se } q \neq 1 \wedge (1 + (1 - q)x) < 0 & (18) \end{cases}$$

Através da distribuição de probabilidade da massa molar na fração pesada, é possível obter a fração molar e a massa molar média para cada fração de carbono. A quantidade molar de cada fração de carbono é definida pela Equação (19), usando as propriedades de uma distribuição cumulativa.

$$\begin{aligned} \frac{x_i}{x_{C_{7+}}} &= \int_{MW_{i-}}^{MW_{i+}} f(MW) dMW \\ &= \left\{ \exp_q \left[- \left(\frac{MW_{i-} - MW_0}{\eta - MW_0} \right)^\beta \right] \right\}^{2-q} \\ &\quad - \left\{ \exp_q \left[- \left(\frac{MW_{i+} - MW_0}{\eta - MW_0} \right)^\beta \right] \right\}^{2-q} \end{aligned} \quad (19)$$

Os termos MW_{i-} e MW_{i+} representam os limites de massa molar inferior e superior para cada fração de carbono, respectivamente. Eles podem ser estimados usando as equações (20) e (21). Alternativamente, se os dados experimentais de massa molar não estiverem disponíveis, a Equação (22) pode ser usada, onde C_N representa o número de carbonos na fração, dado por Pedersen, Christensen e Shaikh (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

$$MW_{i+} = \frac{MW_i + MW_{i+1}}{2} \quad (20)$$

$$MW_{i-} = MW_{i-1} \quad (21)$$

$$MW_N = 14C_N - 4 \quad (22)$$

O parâmetro MW_0 pode ser selecionado para representar o valor da menor massa molar presente na fração pesada. Além disso, pode-se definir a massa molar média ($MW_{C_{7+}}$) usando-se a Equação (23) e a solução desta integral é empregada como uma restrição no procedimento de estimação de parâmetros, onde o valor do parâmetro da escala é definido ao se impor que η satisfaça esta equação.

$$MW_{C_{7+}} = \int_{MW_0}^{\infty} MW f(MW) dMW \quad (23)$$

Frequentemente, uma parte da composição estendida da fração pesada é determinada experimentalmente, através de cromatografia gasosa, incluindo dados de C_7 a C_{20} , por exemplo. Assim, é possível estimar os parâmetros de distribuição formulando um problema de otimização, dado pela Equação (24). A fração molar calculada pela distribuição (x_i^{calc}) tem os

mesmos limites da integral definida pela massa molar experimental e as equações (20) e (21). Os valores de β e q são determinados pela Equação (24) e o valor de η é definido para satisfazer a restrição de que o valor de MW_{C7+} , calculado pela Equação (23), deve ser igual ao seu valor experimental. Quando não há dados experimentais para formular um problema de otimização e estimativa de parâmetros, os parâmetros β e q são arbitrariamente definidos para o valor recomendado de 1.

$$E_x(\beta, q) = \sum_i^N (x_i^{exp} - x_i^{calc})^2 \quad (24)$$

Após a obtenção dos parâmetros da distribuição, é possível calcular a massa molar médio e a fração molar para cada fração de carbono usando a Equação (19). Posteriormente, é possível estimar a distribuição de gravidade específica, utilizando os dados de massa molar calculados com a distribuição q -Weibull. Para calcular a gravidade específica (SG) de cada fração de carbono, a correlação de Soreide modificada (1989) é utilizada da equação (25), como sugerido na literatura (LIANG et al., 2014; WHITSON; BRULE, 2000). Os dados experimentais de SG podem ser usados para estimar os parâmetros de correlação de Soreide (s_1 e s_2) através de um processo de minimização do erro, de acordo com a Equação (26). O parâmetro C_f é obtido de modo que o valor de SG_{C7+} calculado pela Equação (27) seja igual ao valor experimental de SG_{C7+} . Quando não há dados experimentais de SG disponíveis, os parâmetros s_1 e s_2 são definidos como 0,2855 e 0,13, de acordo com a correlação Soreide original (1989) e recomendação de Whitson (WHITSON; BRULE, 2000), mas o parâmetro C_f é obtido da mesma maneira.

$$SG_i = s_1 + C_f(M_i - 66)^{s_2} \quad (25)$$

$$E_{sg}(s_1, s_2) = \sum_i^N (SG_i^{exp} - SG_i^{calc})^2 \quad (26)$$

$$SG_{C7+} = \frac{x_{C7+}M_{C7+}}{\sum_{i=7}^N \frac{x_i M_i}{SG_i}} \quad (27)$$

Neste trabalho, a equação SRK foi usada para modelagem termodinâmica e a caracterização do óleo é realizada seguindo o mesmo procedimento de três etapas dos capítulos anteriores e detalhada nos apêndices. No primeiro passo, chamado de *splitting*, a distribuição q -Weibull é testada e comparada com outras distribuições (Exponencial e Gama).

A validação cruzada *leave-one-out* (LOOCV) foi usada para comparar essas distribuições (ROSS; ET AL., 2009). Os dados experimentais foram ordenados em massa molar, arbitrariamente divididos em 2 conjuntos, e a parte inicial dos dados (de menor massa molar) foi utilizada para estimar os parâmetros da distribuição. A outra parte foi utilizada como um conjunto de testes, para validar a eficiência de cada distribuição. O desvio relativo médio (DRM) do conjunto de validação foi calculado pela Equação (28), onde p é o parâmetro a ser avaliado, isto é, a fração molar para avaliar a distribuição do massa molar e a gravidade específica para avaliar a distribuição da gravidade específica. A letra k é o número de pontos experimentais em cada conjunto de dados e n e m são, respectivamente, os pontos inicial e final do conjunto de validação, que não são utilizados para a estimativa dos parâmetros de distribuição.

$$DRM_{p,n/m} = \frac{\sum_{i=n}^m \frac{|p_{calc,i} - p_{exp,i}|}{p_{exp,i}}}{k} \quad (28)$$

Além disso, uma análise comparativa adicional foi realizada levando-se em consideração o número de parâmetros de cada distribuição, usando o Critério de Informação Akaike com correção (AIC_c) (AKAIKE, 1974; HURVICH; TSAI, 1989). Nesse caso, os parâmetros foram estimados utilizando-se todos os dados disponíveis para comparar as distribuições Gama e q -Weibull. A distribuição exponencial não pode ser avaliada pelo AIC_c , pois possui um formato discreto e um método diferente. O modelo mais preciso deve fornecer o AIC_c mais baixo, definido pelas equações (29) e (30), onde Θ é o número de parâmetros do modelo.

$$AIC_c = k \ln\left(\frac{SEQ}{k}\right) + 2p + \frac{2\Theta(\Theta + 1)}{n - \Theta - 1} \quad (29)$$

$$SEQ = \sum_{i=1}^m (p_{calc,i} - p_{exp,i})^2 \quad (30)$$

Nas outras etapas da caracterização, agrupou-se a fração pesada com base na igualdade das frações mássicas e deixaram-se os demais componentes (mais leves) não agrupados (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015). É importante ressaltar que a caracterização de Pedersen utiliza um procedimento de caracterização com base apenas na distribuição Exponencial e com as suas próprias correlações (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015) aplicadas antes do *lumping*. O método de caracterização de Whitson (WHITSON; BRULE, 2000) aplica as correlações Twu (TWU, 1984) e Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975), juntamente com a distribuição Gama para calcular o massa molar, e a correlação de Soreide (SOREIDE, 1989) para calcular a gravidade específica e ponto de ebulição. Com o método proposto testou-se também as correlações de Kesler-Lee (1976), API (1997), Twu (1984) e Cavett (1962) para T_c e P_c , Lee-Kesler (LEE; KESLER, 1975), Edmister (1958) e Korsten (1998) para ω . Os detalhes de cada correlação e distribuição podem ser encontrados nos Apêndice A e Apêndice B.

Para avaliar a distribuição q -Weibull e compará-la com outras distribuições utilizadas nos métodos de caracterização, 13 óleos com composição estendida foram selecionados da literatura. A composição de cada óleo é apresentada na Tabela 20. Os óleos F1 a F7 são de Jaubert, Avaullee e Souvay (2002), os óleos F8 e F9 de Krejberg e Pedersen (2006), os óleos F10 e F11 de Al-Meshari e McCain (2007), além dos óleos F12 e F13 de Amao (2014). Não há dados experimentais disponíveis de massa molar e gravidade específica para os óleos F10 a F13. Nestes casos, utilizaram-se dados de referência comumente aplicados na literatura (RIAZI, 2005) e a distribuição da gravidade específica não foi avaliada.

Tabela 20 – Composição dos óleos selecionados para análise das distribuições.

Comp.	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13
	Composição (% mol)												
N ₂	0,18	0,00	0,25	0,67	0,00	0,20	0,45	0,49	0,00	0,65	0,13	0,10	0,07
CO ₂	0,82	0,77	3,60	0,86	2,13	1,34	1,64	0,31	1,44	5,29	0,04	0,29	0,26
H ₂ S	0,00	0,00	2,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₁	22,92	36,20	47,64	6,63	31,28	23,64	45,85	44,01	18,72	57,13	61,75	44,20	50,63
C ₂	7,21	9,74	6,50	46,83	7,51	8,56	7,15	3,84	0,14	6,92	2,21	4,00	5,18
C ₃	7,37	6,75	4,50	6,21	6,93	6,68	6,74	1,12	0,03	4,67	2,63	0,94	2,01
i-C ₄	1,58	1,29	1,17	0,92	0,27	1,25	0,84	0,61	0,01	0,89	0,40	0,35	0,67
n-C ₄	5,23	3,67	2,87	3,33	5,99	4,05	3,11	0,72	0,01	2,10	1,47	0,26	0,82
i-C ₅	2,25	1,56	1,40	1,20	0,97	1,78	1,03	0,69	0,01	0,82	0,46	0,21	0,63
n-C ₅	3,60	2,34	1,90	1,93	3,77	2,67	1,65	0,35	0,27	1,13	0,42	0,22	0,41
C ₆	4,84	3,29	2,74	2,48	4,37	4,03	2,52	1,04	0,41	1,63	1,53	0,32	1,31
C ₇	4,72	3,51	2,92	4,03	4,50	4,57	3,77	2,87	0,32	2,63	1,63	0,62	2,18
C ₈	4,52	3,61	2,85	4,02	4,08	4,28	4,28	4,08	0,45	3,19	1,68	1,17	2,31
C ₉	4,07	3,33	2,35	2,85	3,96	3,88	2,70	3,51	0,90	2,14	1,33	1,36	2,07
C ₁₀	3,50	2,66	1,79	1,79	3,42	2,93	1,69	3,26	1,45	1,41	1,19	1,95	2,14
C ₁₁	2,91	2,48	1,78	1,62	2,79	3,15	1,81	2,51	1,97	1,13	1,29	2,00	2,07
C ₁₂	2,42	2,07	1,46	1,44	2,40	3,19	1,47	2,24	2,50	0,96	1,25	2,54	2,07
C ₁₃	1,99	1,92	1,28	1,45	2,04	3,05	1,45	2,18	2,57	0,92	1,41	4,65	2,04
C ₁₄	1,74	1,47	1,06	1,28	1,79	1,16	1,28	2,07	2,86	0,83	1,53	5,84	2,94
C ₁₅	2,02	1,22	0,99	1,08	1,46	1,98	1,15	2,03	2,91	0,64	1,48	6,13	2,15
C ₁₆	1,39	1,16	0,82	0,86	1,24	1,72	0,91	1,67	2,96	0,56	1,96	3,31	2,23
C ₁₇	1,21	0,99	0,67	0,79	1,04	1,60	0,82	1,38	2,99	0,47	1,04	1,94	1,68
C ₁₈	0,90	0,95	0,64	0,70	0,90	1,16	0,80	1,36	3,07	0,45	1,24	1,91	1,69
C ₁₉	1,17	0,90	0,50	0,48	0,83	1,10	0,71	1,19	2,72	0,41	0,82	1,73	1,37
C ₂₀	11,44 (+)	8,15 (+)	6,02 (+)	6,55 (+)	6,33 (+)	12,03 (+)	6,18 (+)	1,02	2,90	0,31	0,75	1,42	1,20
C ₂₁								0,89	2,20	0,28	0,74	1,22	1,00

C ₂₂								0,78	2,26	0,25	0,58	1,05	0,90
C ₂₃								0,72	2,14	0,22	0,57	0,99	0,84
C ₂₄								0,64	1,96	0,20	0,52	0,92	0,75
C ₂₅								0,56	1,77	0,17	0,61	0,86	0,67
C ₂₆								0,53	1,68	0,15	0,40	0,77	0,62
C ₂₇								0,48	1,82	0,13	0,53	0,42	0,55
C ₂₈								0,46	1,64	0,12	0,44	0,37	0,52
C ₂₉								0,45	1,63	0,12	0,43	0,24	0,48
C ₃₀								9,96 (+)	1,36	1,08 (+)	0,40	5,70 (+)	3,54 (+)
C ₃₁									1,33		0,40		
C ₃₂									1,12		0,33		
C ₃₃									1,19		0,23		
C ₃₄									1,00		0,39		
C ₃₅									25,17 (+)		0,25		
C ₃₆											0,25		
C ₃₇											0,24		
C ₃₈											0,18		
C ₃₉											0,23		
C ₄₀											0,19		
C ₄₁											0,22		
C ₄₂											0,19		
C ₄₃											0,14		
C ₄₄											0,15		
C ₄₅											1,75 (+)		
SG_{C11+}	0,905	0,888	0,855	0,889	0,867	0,902	0,902	0,909	1,005	0,879	0,974	0,892	0,924
MW_{C11+} (g/gmol)	349,4	286,5	277,9	300,7	269,9	327,8	327,8	298,6	537,6	265,7	464,1	294,2	283,7
SG_{C20+}	0,951	0,938	0,881	0,927	0,915	0,949	0,949	0,951	1,033	0,938	1,026	0,955	1,016
MW_{C20+} (g/gmol)	560,0	442,0	411,0	450,0	455,0	530,0	530,0	401,1	337,7	419,2	746,3	496,4	419,3

5.2 Análise de Extensão da Fração Pesada

Para avaliar quão precisas são as funções de distribuição para as massas molares da fração pesada dos óleos, inicialmente apenas os óleos com dados experimentais C_{20+} disponíveis (F1-F7) foram considerados usando a validação cruzada LOOCV para C_{11+} . Os desvios relativos médios da fração molar (DRM) calculados com dados C_{11+} são apresentados na Tabela 21. Esses resultados indicam que o método proposto, usando a distribuição q -Weibull, é o mais preciso em quase todos os casos, com o menor DRM da fração molar para a distribuição da massa molar.

Tabela 21 – Desvio relativo médio (% DRM) da fração molar para o conjunto de validação de C_{11+} .

Óleo	DRM (%) da fração molar		
	Pedersen	Whitson	q -Weibull
F1	18,4	13,5	10,4
F2	7,7	6	5,7
F3	11,4	12,6	8,4
F4	14,1	11,4	8
F5	9,9	7,7	4,4
F6	23,6	22,1	19,9
F7	7,8	9,1	10,2
Média	13,3	11,8	9,6

É importante dizer que as distribuições não foram avaliadas usando apenas dados C_{7+} , pois neste caso, os valores dos parâmetros de distribuição seriam constantes e a distribuição seguiria o comportamento exponencial.

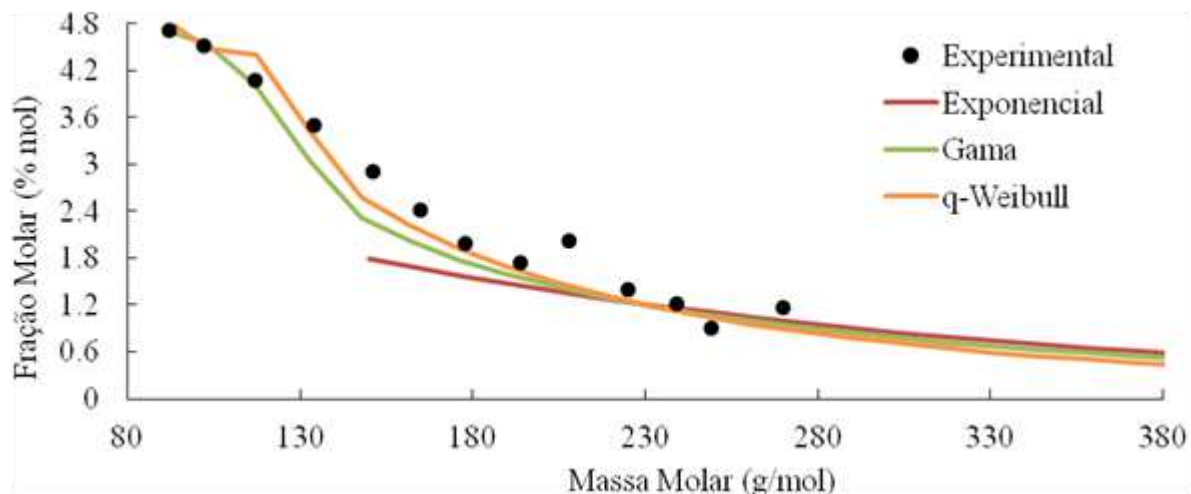
Os óleos com dados disponíveis além de C_{20} (F9-F14) também foram investigados usando a validação LOOCV para C_{20+} . Os resultados são apresentados na Tabela 22 e indicam que o método aqui proposto forneceu o menor DRM da fração molar para a maioria dos óleos. A distribuição exponencial proporcionou resultados melhores apenas para o óleo F10, o que pode ser relacionado à precisão dos dados iniciais, entre C_7 e C_{20} . No entanto, se houver mais dados disponíveis para a estimação dos parâmetros, a tendência é que os resultados da distribuição q -Weibull se tornem melhores que os da distribuição exponencial de Pedersen (PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH et al., 2015).

Tabela 22 – Desvio relativo médio (% DRM) da fração molar para o conjunto de validação de C₂₀₊.

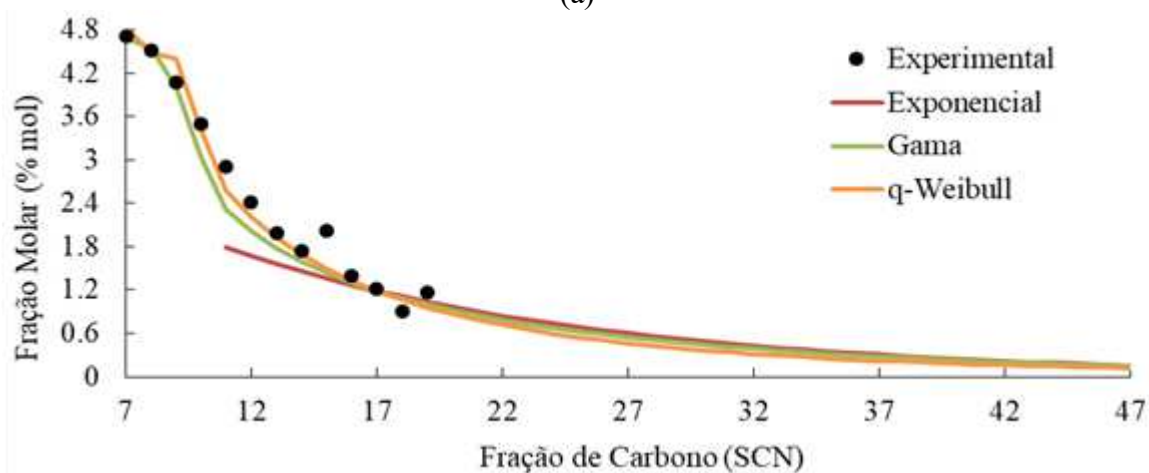
Óleo	DRM (%) da fração molar		
	Pedersen	Whitson	Nosso método
F8	64,3	31,6	31,6
F9	18	15,5	13,3
F10	6,4	12	22,5
F11	30,4	23	11,7
F12	38,3	112,9	35,5
F13	9,5	6,4	6,3
Média	27,8	33,6	20,2

As Figura 31, Figura 32 e Figura 33 mostram as curvas de massa molar e de SCN calculadas usando-se as distribuições de Pedersen, Whitson e q -Weibull, juntamente com os dados experimentais. Na Figura 31 é possível ver que as distribuições são muito similares e seguem uma forma exponencial em todos os casos. No entanto, a q -Weibull fornece o melhor resultado porque tem a flexibilidade de modelar o início da curva mantendo as propriedades em massa molar (MW_{C7+}) próximas aos valores experimentais, sem afetar o formato da curva. Como consequência, os pseudocomponentes são mais representativos da fração pesada do óleo, tanto para os componentes mais leves no início da distribuição quanto para os componentes pesados no final da distribuição.

As curvas de distribuição de massa molar para óleos F10 e F12 estão ilustradas nas Figura 32 e Figura 33. Os resultados mostram o efeito de se utilizar uma distribuição mais flexível em óleos mais pesados, com uma distribuição de massa molar incomum. A distribuição exponencial não possui a flexibilidade necessária para modelar a distribuição de massa molar incomum e respeitar as limitações próprias da fração pesada (MW_{C7+}). A distribuição Gama, devido às restrições do MW_{C7+} no seu parâmetro β , é muito simples para modelar a complexidade desses dados. Por outro lado, a distribuição de q -Weibull é capaz de satisfazer a restrição de MW_{C7+} e também de ajustar o resto da curva, incluindo a cauda final de distribuição.

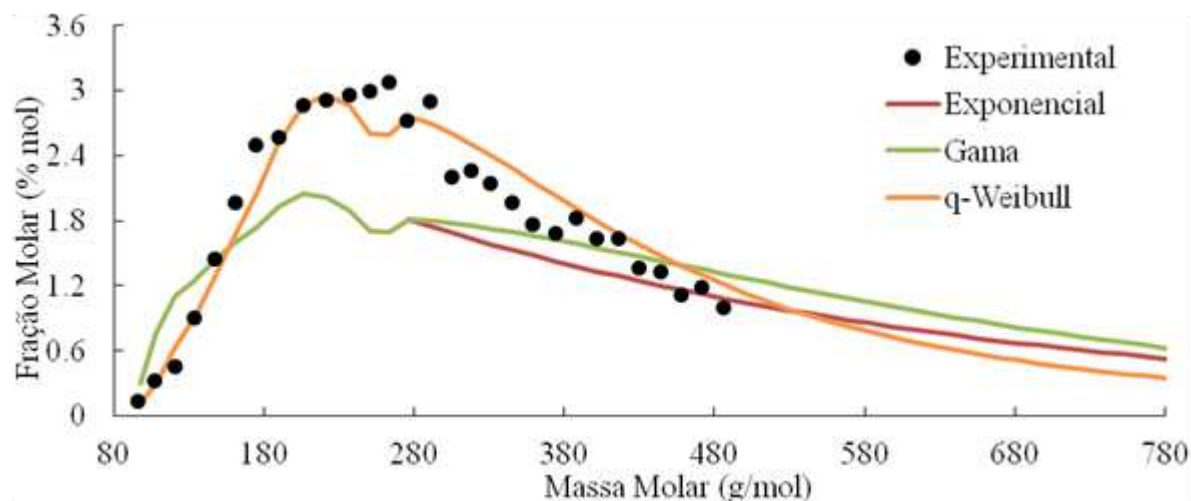


(a)



(b)

Figura 31 - Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F1 usando dados C₁₁₊.



(a)

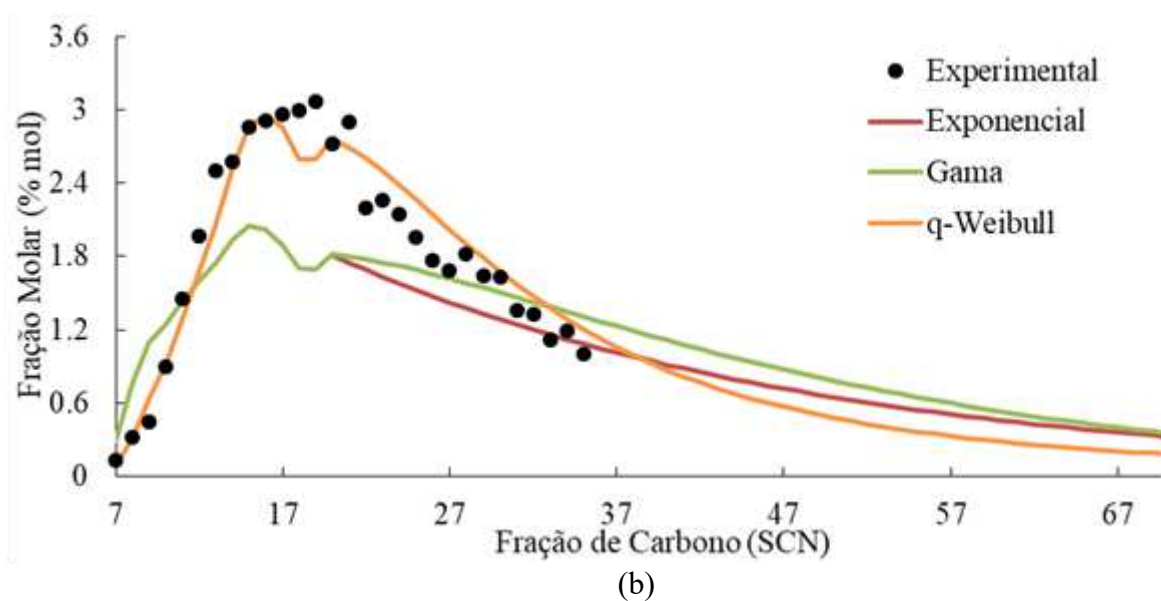


Figura 32 - Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F9 usando dados C_{20+} .

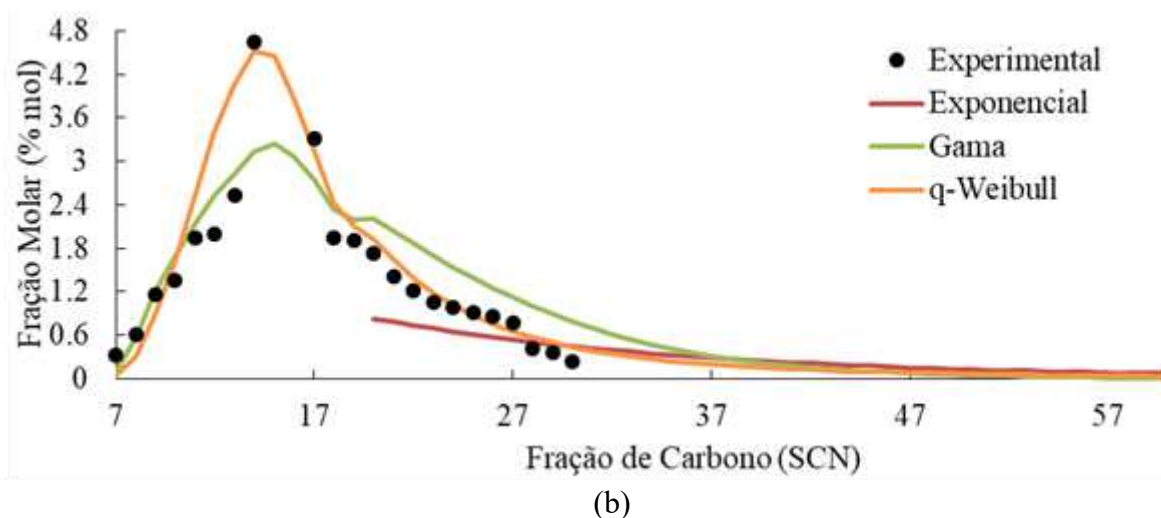
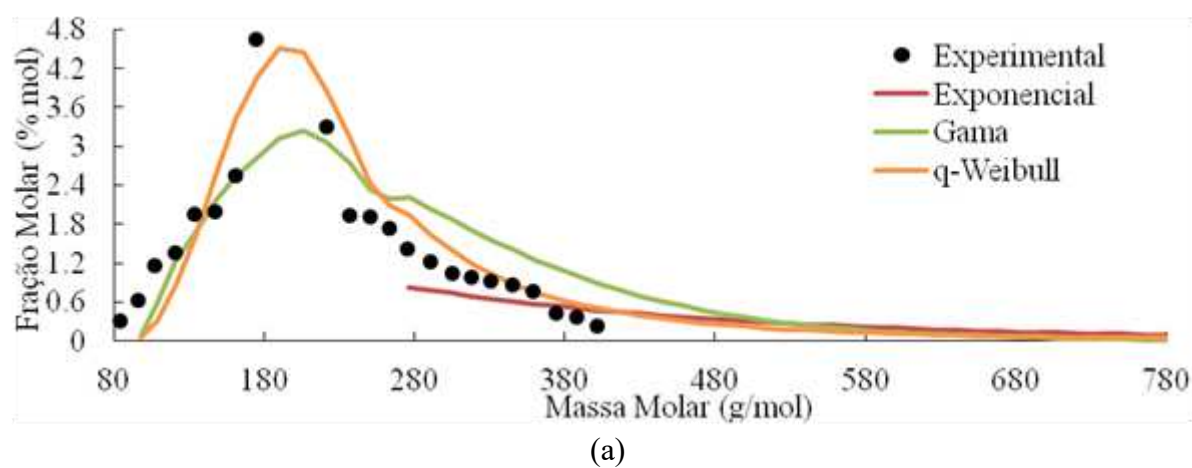


Figura 33 – Distribuição de MW (a) e SCN (b) para o óleo F12 usando dados C_{20+} .

No entanto, como o melhor desempenho da distribuição q -Weibull pode ser atribuído ao fato de possuir mais parâmetros do que as outras distribuições, o Critério de Informação Akaike com Correção (AIC_c) foi adicionalmente utilizado, pois esse critério permite uma comparação justa entre modelos que têm diferentes números de parâmetros. Vale ressaltar que a função exponencial, devido ao seu formato discreto e metodologia de aplicação diferente, não pôde ser avaliada pelo AIC_c . Uma comparação do método de Whitson e do método q -Weibull é apresentada na Tabela 23, onde o melhor modelo fornece os valores de AIC_c mais baixos (mais negativos). Os resultados indicam que a distribuição q -Weibull é melhor do que a distribuição Gama de Whitson. Isso pode ser explicado pela enorme flexibilidade que o parâmetro q introduz na distribuição de Weibull, com a capacidade de modelar distribuições incomuns, mas mantendo sua precisão para descrever comportamentos exponenciais simples. Também é importante dizer que a distribuição q -Weibull tem apenas mais um parâmetro do que a distribuição Gama.

Tabela 23 – AIC_c para fração molar usando os dados completos.

Óleo	Fração molar	
	Whitson	q -Weibull
F1	-32,7	-1171,2
F2	-18,5	-1029,9
F3	-34,0	-1193,3
F4	-15,6	-886,7
F5	-25,1	-1192,3
F6	-8,4	-871,3
F7	-33,1	-949,3
F8	-60,7	-3302,7
F9	-26,3	-6922,8
F10	-84,5	-4590,5
F11	-104,8	-14406,9
F12	3,2	-2808,7
F13	-64,6	-4280,2

A gravidade específica é outra propriedade muito útil e frequentemente usada como dado de entrada para calcular os parâmetros críticos, conforme mostrado anteriormente. Os óleos F1 a F9, que possuem dados específicos de gravidade específica e massa molar, foram investigados usando a validação LOOCV para C_{11+} . Os resultados são apresentados na Tabela 24 e mostram que o desempenho do método proposto é o melhor na maioria dos casos, mesmo que os desvios dos métodos, em geral, não sejam grandes. Isso ocorre porque a distribuição de gravidade

específica geralmente segue uma curva de distribuição simples e pode ser modelada por simples correlações (SOREIDE, 1989).

Tabela 24 – Desvio relativo médio (% DRM) da gravidade específica para o conjunto de validação de C_{20+} .

Óleo	DRM (%) da gravidade específica		
	Pedersen	Whitson	q -Weibull
F1	1,2	0,8	0,5
F2	0,4	0,7	0,8
F3	1,8	1,4	1,3
F4	1,4	1,3	0,5
F5	1	0,6	0,3
F6	1,6	0,9	0,4
F7	0,8	0,9	0,6
F8	2,5	3,2	2,6
F9	2,6	3,8	4,6
Média	1,5	1,5	1,3

5.3 Aplicação em Cálculos Termodinâmicos

A pressão de saturação do óleo é considerada uma das propriedades mais relevantes para uma boa compreensão do comportamento do fluido de reservatório, como visto no Capítulo 3. Assim, para investigar o efeito do novo método de caracterização proposto, a equação SRK foi utilizada para calcular a pressão de saturação dos óleos F1 a F9 e fazer a comparação com os dados experimentais apresentados Tabela 25. O óleo F4 não foi investigado devido ao seu conteúdo incomum de etano, o que poderia prejudicar o objetivo da presente análise.

Tabela 25 – Valores experimentais da pressão de saturação para os óleos F1 a F9.

	F1	F2	F3	F5	F6	F7	F8	F9
T_{med} (K)	374,9	383,2	394,3	393,2	372,1	387,4	347,2	325,2
P_{sat} (atm)	95,6	170,6	269	151,9	116,2	252,3	224,2	70,6

Da mesma forma feita anteriormente, utilizaram-se duas quantidades diferentes de dados experimentais para a fração pesada (C_{11+} e o conjunto de dados completo, ou seja, C_{20+} para F1 a F7, C_{30+} para F8 e C_{36+} para F9). Além disso, o número de pseudocomponentes (NPSC) também foi alterado para representar a fração pesada (3, 5, 10 e 20 pseudocomponentes) em cada caso. Com base em estudos anteriores (PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984), em primeiro lugar, as correlações de Cavett foram utilizadas para calcular as propriedades críticas e as de Lee-Kesler para calcular o fator acêntrico dos pseudocomponentes.

O desvio relativo (DR) na pressão da saturação para cada óleo é apresentado na Tabela 26. A última coluna mostra a média dos valores absolutos dos desvios (DAM) para todos os óleos.

Tabela 26 – Desvios relativos (DR %) na pressão da saturação dos óleos selecionados usando nosso método com as correlações de Cavett/Lee-Kesler.

Dados	NPSC	F1	F2	F3	F5	F6	F7	F8	F9	DAM
C ₁₁₊	3	-1,9	-3,7	-11,4	-6,6	-13,7	-10,0	-13,7	-24,1	10,6
	5	-1,6	-1,2	-11,4	-8,5	-13,9	-9,6	-13,9	-24,7	10,6
	10	-1,2	-1,8	-9,7	-7,5	-13,5	-9,3	-14,1	-24,2	10,2
	20	-1,7	-2,1	-10,4	-7,5	-13,8	-8,6	-13,9	-23,9	10,2
Todos os dados	3	-2,0	-3,8	-11,4	-7,1	-13,4	-10,2	-14,9	-25,6	11,0
	5	-1,8	-3,4	-10,9	-7,1	-13,9	-10,0	-14,4	-23,6	10,6
	10	-1,3	-2,2	-9,9	-8,0	-13,9	-8,3	-14,2	-24,6	10,3
	20	-1,7	-2,5	-10,2	-7,6	-13,8	-9,2	-13,9	-24,7	10,5

Em geral, é possível notar que os valores de DR para as pressões de saturação são bastante satisfatórios em todos os casos. É importante ressaltar que esse cálculo é totalmente preditivo, ou seja, não foi feito um *tuning* adicional da EEC, o que torna estes resultados ainda mais relevantes. Além disso, é possível notar que, variando-se o número de pseudocomponentes de 3 a 20, não há efeito significativo no cálculo da pressão de saturação. Isso indica que é preferível permanecer conservador quanto ao valor de NPSC, para reduzir o esforço computacional. Além disso, a quantidade de dados experimentais utilizados também não tem efeito relevante sobre o cálculo da pressão da saturação. Usar o C₁₁₊ ou o conjunto de dados completo fornece resultados semelhantes para todos os óleos, mesmo para aqueles com distribuições mais complexas, como o F9. Isso mostra que apenas os dados C₁₁₊ e 3 pseudocomponentes são suficientes para obter resultados preditivos satisfatórios usando o método proposto.

O método proposto também foi testado com diferentes correlações para propriedades críticas e fator acêntrico, a fim de investigar seus impactos no cálculo da pressão de saturação, como mostrado na Tabela 27. Todos os dados disponíveis da fração pesada foram utilizados, agrupando-se como 5 pseudocomponentes para todos os cálculos. Grandes variações do desvio relativo podem ser observadas dependendo da correlação utilizada. Esses resultados destacam o impacto não negligenciável dessas correlações na previsão da pressão de saturação. Isso é justificado porque esse é o passo final da caracterização, que afeta diretamente as propriedades (dados de entrada) necessárias para o uso da EEC (T_c , P_c e ω). No entanto, também reafirma as

melhorias fornecidas pelo método proposto, uma vez que as correlações são baseadas em propriedades estendidas (MW e SG), geradas com relativa precisão a partir do passo de *splitting* usando a distribuição q -Weibull. Em geral, os melhores resultados foram alcançados utilizando-se ambas as correlações de Cavett e Korsten precedidas pelo método aqui proposto e as piores foram com as correlações API e Edmister.

Vale ressaltar que correlações boas para um óleo podem fornecer grandes desvios se aplicadas a óleos de diferentes características. Isso faz sentido porque as correlações são de natureza empírica e dependem das características do conjunto de dados dos óleos usados para seu desenvolvimento. Uma possível maneira de abordar a variabilidade das correlações pode ser encontrada ajustando-se as propriedades do pseudocomponente a partir de dados experimentais.

Tabela 27 – Desvios relativos (DR %) na pressão da saturação dos óleos selecionados usando nosso método com variadas correlações.

	T_c e P_c	ω	F1	F2	F3	F5	F6	F7	F8	F9	DAM
Distribuição q -Weibull	Cavett	Lee-Kesler	-1,8	-3,4	-10,9	-7,1	-13,9	-10,0	-14,4	-23,6	10,6
	Kesler-Lee	Lee-Kesler	-9,8	-10,0	-19,5	-15,2	-22,0	-17,5	-22,5	-31,6	18,5
	Twu	Lee-Kesler	-8,0	-8,9	-19,1	-14,8	-20,9	-17,1	-20,0	-26,7	16,9
	API	Lee-Kesler	-12,8	-13,4	-21,8	-17,6	-24,7	-20,8	-26,6	-33,0	21,3
	Cavett	Korsten	9,0	6,2	5,3	0,6	-4,2	2,7	-3,4	-13,7	5,6
	Kesler-Lee	Korsten	-9,9	-10,2	-19,6	-15,3	-22,0	-17,6	-22,7	-31,7	18,6
	Twu	Edmister	-9,9	-10,7	-21,3	-16,5	-22,3	-19,0	-21,9	-28,5	18,8
	API	Edmister	-15,2	-16,8	-24,9	-20,5	-26,7	-23,8	-30,4	-37,0	24,4
Pedersen			11,3	8,8	2,0	-5,3	-3,4	-0,03	0,0	2,1	4,1
Whitson			-7,6	-11,2	-20,4	-15,3	-19,8	-16,1	-20,8	-2,7	14,2

A Figura 34 ilustra uma comparação do método proposto (q -Weibull-Cavett-Korsten) com relação à predição da curva de pressão de saturação do óleo F3. O método proposto alcançou cerca de 4% de DAM, enquanto os métodos de Pedersen e Whitson alcançaram cerca de 5,5 e 25%, respectivamente. Levando-se em consideração que os cálculos são preditivos, os resultados do método proposto são bastante satisfatórios. Isso demonstra que o efeito do método de caracterização no cálculo da pressão da saturação é relevante, como observado em capítulos anteriores, e o uso da distribuição q -Weibull pode melhorar a descrição da fração pesada para o cálculo da fração molar durante a etapa de *splitting*.

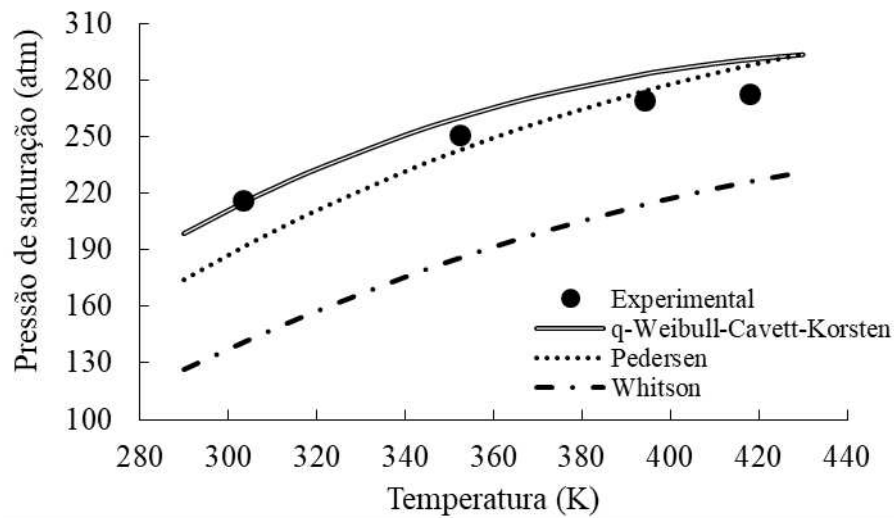


Figura 34 – Pressão de saturação como função da temperatura para o óleo F3.

5.4 Considerações Finais

O presente capítulo enfatizou a importância da etapa inicial dos métodos de caracterização para calcular com precisão a pressão de saturação de óleos. Foi proposto um novo método de *splitting* baseado na distribuição de *q*-Weibull para obter as curvas de distribuição de massa molar e de gravidade específica. Em comparação com os métodos que se baseiam nas distribuições Exponencial e Gama, o novo método possui uma melhor capacidade de previsão e ajuste, independentemente de haver ou não dados experimentais disponíveis. Isto é reforçado pelos resultados dos Critérios Akaike (AIC_c) que foram aplicados. Especialmente para as frações de óleo pesado, onde a parte final da distribuição é significativa, a distribuição de *q*-Weibull pode ser mais útil do que as distribuições Exponencial e Gama. A predição da pressão de saturação com a equação SRK foi investigada usando nosso método, juntamente com várias correlações para calcular as propriedades críticas e o fator acêntrico. Os resultados indicaram que a melhor opção para o método proposto é o uso das correlações de Cavett e Korsten. No entanto, a precisão do cálculo depende não apenas dessas correlações, mas também das características do óleo. É importante ressaltar que todos os cálculos foram realizados de forma totalmente preditiva usando valores de k_{ij} encontrados na literatura. Outras técnicas de ajuste das EEC também podem ser usadas, se houver dados experimentais disponíveis, para assim melhorar ainda mais a modelagem termodinâmica.

6 CONCLUSÕES

As equações de estado cúbicas (EEC) são predominantes em aplicações industriais, devido à sua simplicidade e eficiência. Para realizar cálculos de equilíbrio de fase com fluidos de reservatório, são necessários os parâmetros da EEC para cada componente da mistura, exigindo uma caracterização adequada da fração pesada. No entanto, os efeitos dos métodos de caracterização da fração pesada para as EEC muitas vezes são negligenciados. A relação e a importância das diferentes etapas dos métodos de caracterização e como isso afeta o desempenho da EEC é pouco explorada, devido à incerteza proveniente da ausência e limitação de dados experimentais. Esse trabalho consolidou e ampliou os conhecimentos a respeito dos métodos de caracterização da fração pesada, através das seguintes contribuições:

- a) Análise de sensibilidade de todas as etapas dos métodos de caracterização clássicos, com verificação do efeito de cada etapa no cálculo da pressão de saturação com EEC;
- b) Proposição de melhorias nas etapas de *tuning* (ajuste de parâmetros) das EEC a fim de superar a alta variabilidade provocada pela grande diversidade de métodos de caracterização, com ênfase na modelagem e simulação do comportamento de fases de misturas de CO₂ puro e impuro.
- c) Análise dos efeitos dos métodos de caracterização no cálculo de outras propriedades, como densidade (incluindo diversos métodos de correção de volume), viscosidade (usando o *EF-model*) e pressão mínima de miscibilidade (com a abordagem da *tie-line*). Foram obtidos resultados satisfatórios para os métodos propostos e sugeridas novas estratégias de cálculo para melhor utilizar os métodos de ajuste de parâmetros e obter resultados mais precisos.
- d) Desenvolvimento de um novo método de *splitting* baseado na distribuição *q-Weibull*, para obter as curvas de distribuição de massa molar e de gravidade específica com uma melhor capacidade de previsão e ajuste que as distribuições Exponencial e Gama. Os resultados demonstram um desempenho promissor para futuras aplicações na termodinâmica contínua e distribuição de asfaltos.

O grande número de recomendações e proposições de novas técnicas de ajuste pode auxiliar em diversas aplicações industriais que necessitam de alta precisão na modelagem das propriedades físico-químicas analisadas. Esse trabalho serve também como ponto de partida para diversas melhorias nessas técnicas. Como trabalhos futuros, sugerem-se:

- a) Aplicar fundamentos da termodinâmica continua com a distribuição q -Weibull, juntamente com q regras de mistura, para realizar cálculos termodinâmicos diretamente da distribuição, sem necessitar de discretização;
- b) Avaliação da incerteza associada com as determinações experimentais e suas consequências na caracterização, *tuning* e posterior incerteza nas propriedades calculadas com o modelo termodinâmico;
- c) Aplicação da análise para outras equações de estado, como PC-SAFT e CPA no caso de aplicações em que o uso de EEC não seja satisfatório (precipitação de asfaltenos, pressões muito elevadas, presença de água no reservatório), visto que o desenvolvimento dos métodos de caracterização para esses modelos é ainda incipiente;
- d) Análise das técnicas de caracterização e de ajuste para diversas propriedades do óleo simultaneamente, afim de discutir os efeitos que certos ajustes em algumas propriedades provocariam em outras propriedades analisadas. Para isso necessário uma análise experimental PVT completa de cada óleo, o que foge ao escopo desse trabalho e que também não está facilmente disponível na literatura;
- e) Análise dos impactos dos métodos de caracterização para outras aplicações termodinâmicas na indústria de petróleo, como efeito Joule-Thompson, simulação de reservatório e modelagem da precipitação de asfaltenos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEKUNLE, O. O.; HOFFMAN, B. T. **Minimum Miscibility Pressure Studies in the Bakken**. SPE Improved Oil Recovery Symposium. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 12 abr. 2014
- ADYANI, W. N. et al. **A Systematic Approach to Evaluate Asphaltene Precipitation During CO₂ Injection**. SPE Enhanced Oil Recovery Conference. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 4 abr. 2011
- AGARWAL, R.; LI, Y.-K.; NGHIEM, L. A Regression Technique With Dynamic Parameter Selection for Phase-Behavior Matching. *SPE Reservoir Engineering*, v. 5, n. 1, 1990.
- AGUILAR ZURITA, R. A.; MCCAIN, W. D. **An Efficient Tuning Strategy to Calibrate Cubic EOS for Compositional Simulation**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 4 abr. 2002
- AHMADI, K.; JOHNS, R. T. Multiple-Mixing-Cell Method for MMP Calculations. *SPE Journal*, n. December, p. 733–742, 2011.
- AHMED, T. H. et al. **An Accurate Method for Extending the Analysis of C₇₊**. SPE Rocky Mountain Regional Meeting. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 4 abr. 1984
- AHMED, T. H.; CADY, G. V.; STORY, A. L. **A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fractions**. Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, set. 1985
- AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, v. 19, n. 6, p. 716–723, dez. 1974.
- AL-MESHARI, A. A.; MCCAIN, W. **Validation of Splitting the Hydrocarbon plus Fraction First step in tuning Equation-of-State**. SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 4 abr. 2007
- AL-MESHARI, A.; AQUILAR-ZARITA, R.; MCCAIN, W. **Tuning an Equation of State-The Critical Importance of Correctly Grouping Composition into Pseudocomponents**. Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, out. 2005
- ALADWANI, H. A.; RIAZI, M. R. Some Guidelines for Choosing a Characterization Method for Petroleum Fractions in Process Simulators. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83, n. 2, p. 160–166, fev. 2005.
- AL GHAFRI, S. Z.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil+CO₂. *Fluid Phase Equilibria*, v. 365, n. 0, p. 20–40, mar. 2014.
- ALAVIAN, S. A.; WHITSON, C. H.; MARTINSEN, S. O. **Global Component Lumping for EOS Calculations**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Anais...Society of Petroleum Engineers*, 27 out. 2014
- ALI, M. T.; EL-BANBI, A. H. **EOS Tuning – Comparison between Several Valid**

Approaches and New Recommendations. SPE North Africa Technical Conference and Exhibition. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 14 set. 2015

ALMARRY, J. A.; AL-SAADON, F. T. **Prediction of Liquid Hydrocarbon Recovery From a Gas Condensate Reservoir.** Middle East Oil Technical Conference and Exhibition. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 4 abr. 1985

ALSTON, R. B.; KOKOLIS, G. P.; JAMES, C. F. CO₂ Minimum Miscibility Pressure: A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 25, n. 2, p. 268–274, 1 abr. 1985.

AMAO, T. O.; AMAO, A. M. **Fluid Characterization and EoS Modelling of PVT Experiments.** SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 5 ago. 2014

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Technical Data Book- Petroleum Refining. 1997.

ANDERKO, A. Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 61, n. 1–2, p. 145–225, jan. 1990.

ANDRADE, E. N. DA C. The Viscosity of Liquids. **Nature**, v. 125, n. 3148, p. 309–310, 1 mar. 1930.

ARYA, A.; VON SOLMS, N.; KONTOGEORGIS, G. M. Investigation of the Gas Injection Effect on Asphaltene Onset Precipitation Using the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3560–3574, 19 maio 2016.

ASSAREH, M. et al. PC-SAFT modeling of petroleum reservoir fluid phase behavior using new correlations for petroleum cuts and plus fractions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 273–283, jan. 2016.

ASSIS, E. M. et al. Modeling failure rate of a robotic welding station using generalized q-distributions. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 32, n. 2, p. 156–166, 2 fev. 2015.

ASSIS, E. M.; BORGES, E. P.; VIEIRA DE MELO, S. A. B. Generalized q-Weibull model and the bathtub curve. **International Journal of Quality & Reliability Management**, v. 30, n. 7, p. 720–736, 26 jul. 2013.

AVAULLEE, L. et al. Thermodynamic modeling for petroleum fluids I. Equation of state and group contribution for the estimation of thermodynamic parameters of heavy hydrocarbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1–2, p. 155–170, 1997.

AVAULLEE, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J.-N. Thermodynamic modeling for petroleum fluids II. Prediction of PVT properties of oils and gases by fitting one or two parameters to the saturation pressures of reservoir fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1–2, p. 171–203, dez. 1997a.

AVAULLEE, L.; NEAU, E.; JAUBERT, J. N. Thermodynamic modeling for petroleum fluid III. Reservoir fluid saturation pressures. A complete PVT property estimation. Application to swelling test. **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, n. 1–2, p. 87–104, 1997b.

AYATOLLAHI, S. et al. A rigorous approach for determining interfacial tension and minimum miscibility pressure in paraffin-CO₂ systems: Application to gas injection processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 107–115, 2016.

BAHRAMI, P. et al. Prediction of the Gas Injection Effect on the Asphaltene Phase Envelope. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, v. 70, n. 6, p. 1075–1086, 19 nov. 2015.

BALED, H. et al. Prediction of hydrocarbon densities at extreme conditions using volume-translated SRK and PR equations of state fit to high temperature, high pressure PVT data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 65–76, 2012.

BEHRENS, R.; SANDLER, S. The use of semicontinuous description to model the C₇₊ fraction in equation of state calculations. **SPE reservoir engineering**, v. 3, n. 3, p. 1041–1047, 1988.

BONYADI, M.; ROSTAMI, M. A new viscosity model based on Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 451, p. 40–47, nov. 2017.

BORGES, E. P. A possible deformed algebra and calculus inspired in nonextensive thermostatics. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 340, n. 1–3, p. 95–101, 2004.

BURGESS, W. A. et al. Volume-translated cubic EoS and PC-SAFT density models and a free volume-based viscosity model for hydrocarbons at extreme temperature and pressure conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 359, p. 38–44, 2013.

CARREÓN-CALDERÓN, B. et al. Thermodynamic Characterization of Undefined Petroleum Fractions using Group Contribution Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 43, p. 14188–14198, 31 out. 2012.

CARREÓN-CALDERÓN, B. et al. Thermodynamic Characterization of Heavy Petroleum Fluids Using Group Contribution Methods. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5598–5607, 2 abr. 2014.

CAVETT, R. H. **Physical Data for Distillation Calculations, Vapor-Liquid Equilibria**. Proceeding of 27th API Meeting, API Division of Refining. **Anais...**1962

CHABACK, J. J. **Phase Equilibria for Enhanced Oil Recovery in an n-Butane Enriched Carbon Dioxide + Black Oil System**. International Meeting on Petroleum Engineering. **Anais...**Society of Petroleum Engineers, 4 abr. 1988

CHAPMAN, W. G. et al. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, ago. 1990.

CHEN, G. et al. Simulation of CO₂-oil minimum miscibility pressure (MMP) for CO₂ enhanced oil recovery (EOR) using neural networks. **Energy Procedia**, v. 37, p. 6877–6884, 2013.

CHEN, G. et al. The genetic algorithm based back propagation neural network for MMP prediction in CO₂-EOR process. **Fuel**, v. 126, p. 202–212, 2014.

CHRISTENSEN, P. L. Regression to Experimental PVT Data. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 38, n. 13, p. 57, 1 dez. 1999.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 13, n. 6, p. 1099–1107, nov. 1967.

CHUNG, T. H.; LEE, L. L.; STARLING, K. E. Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n. 1, p. 8–13, fev. 1984.

COATS, K. H. Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance. **Journal of Petroleum Technology**, v. 37, n. 10, p. 1870–1886, 1 out. 1985.

COATS, K. H.; SMART, G. T. Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. **SPE Reservoir Engineering**, v. 1, n. May, p. 277–299, 1986.

COUSIKOS, P.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 108, n. 1–2, p. 59–78, jul. 1995.

DA SILVA, M. B.; RODRIGUEZ, F. **Automatic Fitting of Equations of State for Phase Behavior Matching**. SPE Latin America Petroleum Engineering Conference. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1992.

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

DANESH, A.; XU, D.; TODD, A. C. A Grouping Method To Optimize Oil Description for Compositional Simulation of Gas-Injection Processes. **SPE Reservoir Engineering**, v. 7, n. 3, p. 343–348, 1 ago. 1992.

DE HEMPTINNE, J. C.; BÉHAR, E. Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 61, n. 3, p. 303–317, maio 2006.

DE LA PORTE, J. J.; ZIMMERMAN, R. W.; KOSSACK, C. A. **Modelling Heavy Oil Viscosity during Thermal Stimulation using the Free Volume Theory**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 27 out. 2014.

DHULESIA, H. Equation fits ASTM distillations. **Hydrocarbon processing**, v. 6, n. 294, p. 179–180, 1984.

DUAN, J. et al. Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function. **Fluid Phase Equilibria**, v. 345, p. 1–10, 2013.

ECKERT, E.; VANĚK, T. New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 343–356, dez. 2005.

EDMISTER, W. C. Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Part 4, Compressibility Factors and Equations of State. **Petroleum Refiner**, v. 37, p. 173–179, 1958.

ELSHARKAWY, A. M. et al. New compositional models for calculating the viscosity of

crude oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 4132–4142, 2003.

EMERA, M. K.; SARMA, H. K. Use of genetic algorithm to estimate CO₂–oil minimum miscibility pressure—a key parameter in design of CO₂ miscible flood. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 46, n. 1–2, p. 37–52, fev. 2005.

FAZLALI, A.; NIKOOKAR, M.; MOHAMMADI, A. H. Computational procedure for determination of minimum miscibility pressure of reservoir oil. **Fuel**, v. 106, p. 707–711, 2013.

FLEMING, G.; WONG, T. **Efficient Compositional Simulation with Locally Lumped EOS Characterization**. SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 14 set. 2015. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/175566-MS>>

FREITAG, N. P.; DOLTER, A. E. **Simple Calculation of the Effect of Volatile Solvents and Dissolved Gases on the Viscosity of Heavy Oils and Bitumens**. SPE Canada Heavy Oil Technical Conference. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 15 fev. 2017. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/185003-MS>>

FRIMODIG, J. P.; REESE, N. A.; WILLIAMS, C. A. Carbon Dioxide Flooding Evaluation of High Pour-Point, Paraffinic Red Wash Reservoir Oil. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 23, n. 4, p. 587–594, 1 ago. 1983.

GANI, R.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons: an expert tuning system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 7, p. 1304–1312, 1987.

GHAFFAR, A. **Role of Impurities in CO₂ Stream During CO₂ Injection Process in Heavy Oil Systems**. [s.l.] University of Regina, 2016.

GHORBANI, B.; ZIABASHARHAGH, M.; AMIDPOUR, M. A hybrid artificial neural network and genetic algorithm for predicting viscosity of Iranian crude oils. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 18, p. 312–323, maio 2014.

GOMEZPRADO, J.; ZHANG, N.; THEODOROPOULOS, C. Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation. **Energy**, v. 33, n. 6, p. 974–987, jun. 2008.

GRAUE, D. J.; ZANA, E. T. Study of a Possible CO₂ Flood in Rangely Field. **Journal of Petroleum Technology**, v. 33, n. 7, p. 1312–1318, 1 jul. 1981.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, fev. 2001.

GUO, X. Q. et al. Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 30, n. 1, p. 15–27, 2001.

HAGHTALAB, A.; KARIMAN MOGHADDAM, A. Prediction of Minimum Miscibility Pressure Using the UNIFAC Group Contribution Activity Coefficient Model and the LCVM

- Mixing Rule. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 10, p. 2840–2851, 2016.
- HAIJIREZAIE, S. et al. Development of a robust model for prediction of under-saturated reservoir oil viscosity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 89–97, 2017.
- HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. Vapor-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 9, p. 2327–2367, 1988.
- HEMMATI-SARAPARDEH, A. et al. Accurate determination of the CO₂-crude oil minimum miscibility pressure of pure and impure CO₂ streams: A robust modelling approach. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 2, p. 253–261, fev. 2016.
- HERNANDEZ, J. C. et al. Sensitivity of Reservoir Simulations to Uncertainties in Viscosity. **Society of Petroleum Engineers**, 2002.
- HOLM, L. W.; JOSENDAL, V. A. Mechanisms of Oil Displacement By Carbon Dioxide. **Journal of Petroleum Technology**, v. 26, n. 12, p. 1427–1438, 1 dez. 1974.
- HOLTZ, M. H.; NANCE, P. K.; FINLEY, R. J. Reduction of Greenhouse Gas Emissions through CO₂ EOR in Texas. **Environmental Geosciences**, v. 8, n. 1, p. 187–199, set. 2001.
- HONG, K. C. Lumped-component characterization of crude oils for compositional simulation. **SPE Enhanced Oil Recovery Recovery Symposium**, p. 241–245, 1982.
- HOSEIN, R.; DAWE, R. A Parametric Methodology in Tuning the Peng-Robinson (PR) Equation of State for Gas Condensate Systems. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 662–672, 19 mar. 2014.
- HOSEIN, R.; MCCAIN, W. D. Extended Analysis for Gas Condensate Systems. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 12, n. 1, p. 159–166, 1 fev. 2009.
- HOSEIN, R.; MCCAIN, W. D.; JAGAI, T. A four coefficient model for extending the heptanes-plus fraction for gas condensate systems. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 100, p. 59–70, dez. 2012.
- HOSSEINIFAR, P.; JAMSHIDI, S. Development of a new generalized correlation to characterize physical properties of pure components and petroleum fractions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 363, n. 1–4, p. 189–198, fev. 2014.
- HOSSEINIFAR, P.; JAMSHIDI, S. An evolved cubic equation of state with a new attractive term. **Fluid Phase Equilibria**, v. 408, p. 58–71, 2016.
- HU, Y. F. et al. Measurement and corresponding states modeling of asphaltene precipitation in Jilin reservoir oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 41, n. 1–3, p. 169–182, 2004.
- HUANG, Y. F. et al. Development of an artificial neural network model for predicting minimum miscibility pressure in CO₂ flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 37, n. 1–2, p. 83–95, fev. 2003.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing

vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. 4, p. 255–271, jan. 1979.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Regression and time series model selection in small samples. **Biometrika**, v. 76, n. 2, p. 297–307, 1989.

JAMIALAHMADI, M.; ZANGENEH, H.; HOSSEINI, S. S. A generalized set of correlations for plus fraction characterization. **Petroleum Science**, v. 9, n. 3, p. 370–378, 2012.

JAUBERT, J.-N. et al. Use of Distribution Functions: A Useful Tool To Calculate the Properties of Condensate Gases. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 12, p. 5029–5036, 2000.

JAUBERT, J.-N.; AVAULLEE, L.; PIERRE, C. Is It Still Necessary to Measure the Minimum Miscibility Pressure? **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 2, p. 303–310, 2002.

JAUBERT, J.-N.; AVAULLEE, L.; SOUVAY, J.-F. A crude oil data bank containing more than 5000 PVT and gas injection data. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 34, n. 1–4, p. 65–107, jun. 2002.

JESSEN, K.; MICHELSEN, M. L.; STENBY, E. H. Global approach for calculation of minimum miscibility pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 153, n. 2, p. 251–263, 1998.

JHAVERI, B. S.; YOUNGREN, G. K. Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predictions. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1033–1040, 1 ago. 1988.

JL, W.-R.; LEMPE, D. . Density improvement of the SRK equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 130, n. 1–2, p. 49–63, 1997.

JOERGENSEN, M.; STENBY, E. H. **Optimization of Pseudo-component Selection for Compositional Studies of Reservoir Fluids**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1995. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/30789-MS>>

JOSE, K. K.; NAIK, S. R. On the q-Weibull distribution and its applications. **Communications in Statistics - Theory and Methods**, v. 38, n. 6, p. 912–926, 2009.

KARIMAN MOGHADDAM, A.; SAEEDI DEHAGHANI, A. H. Modeling of Asphaltene Precipitation in Calculation of Minimum Miscibility Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 25, p. 7375–7383, 28 jun. 2017.

KATZ, D. L. Overview of Phase Behavior in Oil and Gas Production. **Journal of Petroleum Technology**, v. 35, n. 6, p. 1205–1214, 1 jun. 1983.

KATZ, D. L.; BROWN, G. G. Vapor Pressure and Vaporization of Petroleum Fractions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1373–1384, dez. 1933.

KATZ, D. L.; FIROOZABADI, A. Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. **Journal of Petroleum Technology**, v. 30, n. 11, p. 1649–1655, 1 nov. 1978.

KAY, W. Gases and Vapors At High Temperature and Pressure - Density of Hydrocarbon. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1014–1019, set. 1936.

KESLER, M. G.; LEE, B. I. Improve prediction of enthalpy of fractions. **Hydrocarbon processing**, v. 55, n. 3, p. 153–158, 1976.

KHAN, S. A.; POPE, G. A.; SEPEHRNOORI, K. **Fluid Characterization of Three-Phase CO₂/Oil Mixtures**. SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1992. Disponível em:
<<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/24130-MS>>

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

KORSTEN, H. Critical Properties of Hydrocarbon Systems. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 3, p. 229–244, mar. 1998.

KREJBJERG, K.; PEDERSEN, K. S. Controlling VLLE Equilibrium with a Cubic EoS in Heavy Oil Modeling. **Canadian International Petroleum Conference**, p. 1–15, 2006.

KUMAR, A.; HENNI, A.; SHIRIF, E. Heavy oil viscosity modeling with friction theory. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 2, p. 493–498, 2011.

KUMAR, A.; OKUNO, R. Critical parameters optimized for accurate phase behavior modeling for heavy n-alkanes up to C100 using the Peng–Robinson equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 335, n. 1–4, p. 46–59, dez. 2012.

KUMAR, A.; OKUNO, R. Characterization of reservoir fluids using an EOS based on perturbation from n-alkanes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 358, n. 1–4, p. 250–271, nov. 2013.

KUMAR, A.; OKUNO, R. Reservoir oil characterization for compositional simulation of solvent injection processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 1, p. 440–455, 2014.

KUMAR, A.; OKUNO, R. Direct perturbation of the Peng–Robinson attraction and covolume parameters for reservoir fluid characterization. **Chemical Engineering Science**, v. 127, n. 1–4, p. 293–309, maio 2015.

KUMAR, A.; OKUNO, R. A New Algorithm for Multiphase-Fluid Characterization for Solvent Injection. **SPE Journal**, n. V, p. 1–28, 1 abr. 2016.

LAWAL, A. S. **Prediction of Vapor and Liquid Viscosities From the Lawal-Lake-Silberberg Equation of State**. SPE Enhanced Oil Recovery Symposium. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1986. Disponível em:
<<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/14926-MS>>

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, maio 1975.

LEE, S. T. et al. Experimental and Theoretical Studies on the Fluid Properties Required for Simulation of Thermal Processes. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 21, n. 5, p. 535–550, 1 out. 1981.

LEIBOVICI, C. F. A consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 87, n. 2, p. 189–197, ago. 1993.

LI, H. et al. PVTxy properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage: Review of available experimental data and theoretical models. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3567–3579, nov. 2011.

LI, Y.-K.; NGHIEM, L. X.; SIU, A. Phase Behaviour Computations For Reservoir Fluids: Effect Of Pseudo-Components On Phase Diagrams And Simulation Results. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 24, n. 6, p. 29–36, 1 nov. 1985.

LIANG, X. et al. On petroleum fluid characterization with the PC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, p. 254–268, 2014.

LIN, B.; LEIBOVICI, C. F.; JØRGENSEN, S. B. Optimal component lumping: Problem formulation and solution techniques. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 6, p. 1167–1172, jun. 2008.

LINDELOFF, N. et al. **The Corresponding States Viscosity Model Applied to Heavy Oil Systems**. Canadian International Petroleum Conference. **Anais...Petroleum Society of Canada**, 5 abr. 2003. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/2003-150>>

LITTLE, J. E.; KENNEDY, H. T. A Correlation of the Viscosity of Hydrocarbon Systems With Pressure, Temperature and Composition. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p. 157–162, 1968.

LIU, K. **Fully Automatic Procedure for Efficient Reservoir Fluid Characterization**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1999

LIU, K. **Reduce the Number of Components for Compositional Reservoir Simulation**. SPE Reservoir Simulation Symposium. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2001. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/66363-MS>>

LOHRENZ, J.; BRAY, B. G.; CLARK, C. R. Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions. **Journal of Petroleum Technology**, v. 16, n. 10, p. 1171–1176, 1 out. 1964.

LOMELAND, F.; HARSTAD, O. Simplifying the Task of Grouping Fluid Components in Compositional Reservoir Simulation. **SPE Computer Applications**, v. 7, n. 2, p. 38–43, 1 mar. 1995.

LORIA, H. et al. Process simulation using the expanded fluid model for viscosity calculations. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2083–2095, 2014.

MACDONALD, B. A.; MIADONYE, A. Improvement on the Viscosity Models for the Effects of Temperature and Pressure on the Viscosity of Heavy Crude Oils. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 3, p. 924–930, 2017.

MAHMUDI, M.; SADEGHI, M. T. A novel three pseudo-component approach (ThPCA) for thermodynamic description of hydrocarbon-water systems. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 4, n. 3, p. 281–289, 2014.

MCCAIN JR., W. D. **The Properties of Petroleum Fluids**. 2nd. ed. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books, 1989.

MEHRA, R. K. et al. **A Statistical Approach for Combining Reservoir Fluids Into Pseudo Components for Compositional Model Studies**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1982. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/11201-MS>>

MELLO, S. F.; LIGERO, E. L.; SCHIOZER, D. J. **Influence of Lumping and Equation of State Tuning Methods on the Sub-Salt Reservoirs Simulation**. SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2011. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/143041-MS>>

MERRILL, R. C.; HARTMAN, K. J. **A Comparison of Equation of State Tuning Methods**. Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, set. 1994

METCALFE, R. . Effects of Impurities on Minimum Miscibility Pressures and Minimum Enrichment Levels for CO₂ and Rich-Gas Displacements. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 22, n. 2, p. 219–225, 1 abr. 1982.

MICHELSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 60, n. 1–2, p. 213–219, out. 1990.

MOHARAM, H. M.; FAHIM, M. A. Prediction of Viscosity of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils Using a Corresponding States Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 4140–4144, 1995.

MORADI, G.; NAZARI, M.; SAHRAEI, S. Investigation of various characterization methods using generalized distribution model and artificial neural network. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 127, n. 1–4, p. 286–296, mar. 2015.

MORADI, G. R.; KHOSHMARAM, A. A.; RIAZI, M. R. Estimation of properties distribution of C₇₊ by using artificial neural networks. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 76, n. 1–2, p. 57–62, 2011.

MOTAHHARI, H. et al. Extension of the expanded fluid viscosity model to characterized oils. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 4, p. 1881–1898, 2013.

MOTAHHARI, H.; SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. W. Viscosity prediction for natural gas processing applications. **Fluid Phase Equilibria**, v. 322–323, p. 56–65, 2012.

NAJI, H. S. A polynomial fit to the continuous distribution function for C₇₊ characterization. **Emirates Journal for Engineering Research**, v. 11, n. 2, p. 73–79, 2006.

NEAU, E. et al. The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 2, p. 87–93, fev. 2009.

NEWLEY, T. M. J.; MERRILL, R. C. Pseudocomponent Selection for Compositional Simulation. **SPE Reservoir Engineering**, v. 6, n. 4, p. 490–496, 1 nov. 1991.

NICHITA, D. V. et al. Pseudocomponent Delumping for Multiphase Systems with Waxy

Solid Phase Precipitation †. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 775–783, mar. 2008.

NICHITA, D. V.; BROSETA, D.; LEIBOVICI, C. F. Reservoir fluid applications of a pseudo-component delumping new analytical procedure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 59, n. 1–2, p. 59–72, 2007.

NICHITA, D. V.; LEIBOVICI, C. F. An analytical consistent pseudo-component delumping procedure for equations of state with non-zero binary interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, n. 1, p. 71–82, 2006.

NOVOSAD, Z.; COSTAIN, T. G. **Experimental and Modeling Studies of Asphaltene Equilibria for a Reservoir Under CO₂ Injection**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1990

ORBEY, H.; SANDLER, S. I. A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 132, n. 1–2, p. 1–14, maio 1997.

ORR, F. M.; JENSEN, C. M. Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagrams for CO₂/Crude-Oil Systems. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 5, p. 485–497, 1 out. 1984.

PEDERSEN, K.S. ; CHRISTENSEN, P.L. ; SHAIKH, J. A. et al. **Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids**. 2nd. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Inc, 2015. v. 2

PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A. An improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 1, p. 182–186, 1987.

PEDERSEN, K. S.; MILTER, J.; SØRENSEN, H. Cubic Equations of State Applied to HT/HP and Highly Aromatic Fluids. **SPE Journal**, v. 9, n. 2, p. 186–192, 1 jun. 2004.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 1, p. 163–170, jan. 1984.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. On the dangers of “tuning” equation of state parameters. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 2, p. 269–278, 1988.

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

PETITFRERE, M.; NICHITA, D. V.; MONTEL, F. Multiphase equilibrium calculations using the semi-continuous thermodynamics of hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 365–378, 2014.

PICOLI, S.; MENDES, R. S.; MALACARNE, L. C. q-exponential, Weibull, and q-Weibull distributions: an empirical analysis. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 324, n. 3–4, p. 678–688, jun. 2003.

PING, H.; THIÉRY, R.; CHEN, H. Thermodynamic modeling of petroleum inclusions: The

prediction of the saturation pressure of crude oils. **Geofluids**, v. 11, n. 3, p. 328–340, 2011.

PRIVAT, R. et al. Analysis and prediction of the alpha-function parameters used in cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 126, p. 584–603, 2015.

PRIVAT, R.; JAUBERT, J.-N.; LE GUENNEC, Y. Incorporation of a volume translation in an equation of state for fluid mixtures: which combining rule? which effect on properties of mixing? **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 414–420, nov. 2016.

PUNNAPALA, S.; VARGAS, F. M. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction. **Fuel**, v. 108, p. 417–429, jun. 2013.

PUTTAGUNATA, V. R.; SINGH, B.; MIADONYE, A. Correlation of bitumen viscosity with temperature and pressure. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 3, p. 447–450, jun. 1993.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E. et al. Viscosity Modeling and Prediction of Reservoir Fluids: From Natural Gas to Heavy Oils. **International Journal of Thermophysics**, v. 25, n. 5, p. 1353–1366, set. 2004.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E. et al. Density and Viscosity Modeling and Characterization of Heavy Oils. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 8, p. 1314–1318, jul. 2005.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E. et al. General friction theory viscosity model for the PC-SAFT equation of state. **AIChE Journal**, v. 52, n. 4, p. 1600–1610, abr. 2006.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. The friction theory for viscosity modeling: Extension to crude oil systems. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 24, p. 7007–7015, 2001.

QUIÑONES-CISNEROS, S. E.; ZÉBERG-MIKKELSEN, C. K.; STENBY, E. H. Friction theory prediction of crude oil viscosity at reservoir conditions based on dead oil properties. **Fluid Phase Equilibria**, v. 212, n. 1–2, p. 233–243, set. 2003.

RAMOS-PALLARES, F. et al. Prediction of viscosity for characterized oils and their fractions using the expanded fluid model. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 9, p. 7134–7157, 2016.

RAMOS-PALLARES, F. et al. Prediction of the Liquid Viscosity of Characterized Crude Oils by Use of the Generalized Walther Model. **SPE Journal**, n. October 2016, 1 jun. 2017.

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

RIAZI, M. ; AL-ADWANI, H. ; BISHARA, A. The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 42, n. 2–4, p. 195–207, abr. 2004.

RIAZI, M. R. A Continuous Model for C 7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 10, p. 4299–4307, out. 1997.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. West Conshohocken: ASTM, 2005.

- RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1–2, p. 217–224, mar. 1996.
- RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. A.; AL-SHAMMARI, M. A. A generalized method for estimation of critical constants. **Fluid Phase Equilibria**, v. 147, n. 1–2, p. 1–6, 1998.
- RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E. Characterization parameters for petroleum fractions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 4, p. 755–759, abr. 1987.
- RODRIGUES, R. C.; AHÓN, V. R. R.; LAGE, P. L. C. An adaptive characterization scheme for the simulation of multistage separation of continuous mixtures using the quadrature method of moments. **Fluid Phase Equilibria**, v. 318, p. 1–12, 2012.
- RODRIGUEZ, I.; HAMOUDA, A. A. An Approach for Characterization and Lumping of Plus Fractions of Heavy Oil. **International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium This**, n. October, p. 1–20, 2008.
- RODRIGUEZ, I.; HAMOUDA, A. A. An Approach for Characterization and Lumping of Plus Fractions of Heavy Oil. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 13, n. 2, p. 283–295, 1 abr. 2010.
- ROGEL, E. et al. Characterization of Asphaltene Fractions: Distribution, Chemical Characteristics, and Solubility Behavior. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2143–2152, 16 abr. 2015.
- ROSS, K. A.; ET AL. Cross-Validation. In: **Encyclopedia of Database Systems**. Boston, MA: Springer US, 2009. p. 532–538.
- SANCET, G. F. **Heavy Fraction C7+ Characterization for PR-EOS**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2007.
- SÁNCHEZ, S.; ANCHEYTA, J.; MCCAFFREY, W. C. Comparison of Probability Distribution Functions for Fitting Distillation Curves of Petroleum. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 5, p. 2955–2963, set. 2007.
- SARVESTANI, M. T.; SOLA, B. S.; RASHIDI, F. Genetic algorithm application for matching ordinary black oil PVT data. **Petroleum Science**, v. 9, n. 2, p. 199–211, 2012.
- SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. W. Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons using an equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 298, n. 1, p. 1–11, 2010.
- SAYYAD, H.; MANSHAD, A. K.; ROSTAMI, H. Application of hybrid neural particle swarm optimization algorithm for prediction of MMP. **Fuel**, v. 116, p. 625–633, 2014.
- SCHLIJPER, A. G.; DROHM, J. K. Inverse Lumping: Estimating Compositional Data From Lumped Information. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1083–1089, 1 ago. 1988.
- SHIBATA, S. K.; SANDLER, S. I.; BEHRENS, R. A. Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 8, p. 1977–1988, 1987.
- SHOKROLLAHI, A. et al. Intelligent model for prediction of CO₂ - Reservoir oil minimum

miscibility pressure. **Fuel**, v. 112, p. 375–384, 2013.

SINAYUC, C.; GUMRAH, F. **Predicting the Critical Properties of Heptanes-Plus in Gas Condensates: Genetic Algorithms as an Optimization Tool**. Canadian International Petroleum Conference. **Anais...Petroleum Society of Canada**, 5 abr. 2004.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun. 1972.

SOREIDE, I. **Improved Phase Behavior Predictions of Petroleum Reservoir Fluids from a Cubic Equation of State**. [s.l.] Norwegian Institute of Technology, 1989.

SOUZA, L. S.; BORGES, E. P.; PESSOA, F. L. P. q-Quadratic mixing rule for cubic equations of state. **Chemical Engineering Science**, v. 132, p. 150–158, ago. 2015.

SPORTISSE, M.; BARREAU, A.; UNGERER, P. Modeling of gas condensates properties using continuous distribution functions for the characterisation of the heavy fraction. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1–2, p. 255–276, 1997.

STRATIEV, D. S. et al. An Investigation on the Feasibility of Simulating the Distribution of the Boiling Point and Molecular Weight of Heavy Oils. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 527–541, 2015.

SUN, C. Y. et al. Experiments and modeling of volumetric properties and phase behavior for condensate gas under ultra-high-pressure conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6916–6925, 2012.

TABATABAEI-NEJAD, S. A.; KHODAPANAH, E. Application of Gaussian quadrature method to characterize heavy ends of hydrocarbon fluids for modeling wax precipitation. **Applied Mathematical Modelling**, v. 35, n. 1, p. 109–122, 2011.

TABERNERO, A. et al. Modelling solubility of solid active principle ingredients in sc-CO₂ with and without cosolvents: A comparative assessment of semiempirical models based on Chrastil's equation and its modifications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 91–102, set. 2014.

TATAR, A. et al. Implementing Radial Basis Function Networks for modeling CO₂-reservoir oil minimum miscibility pressure. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 15, p. 82–92, nov. 2013.

TAYLOR, A. .; HINTERLONG, G. H.; KUMAR, K. H. **West Welch CO₂ Flood Simulation with an Equation of State and Mixed Wettability**. SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1998

TSONOPOULOS, C.; HEIDMAN, J. L.; HWENG, S.-C. **Thermodynamic and transport properties of coal liquids, An Exxon Monograph**. John Wiley & Sons Inc, 1986. v. 3

TWU, C. H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 16, n. 2, p. 137–150, jan. 1984.

URIBE-VARGAS, V. et al. Thermodynamic Characterization of Undefined Petroleum

Fractions of Gas Condensate using Group Contribution. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**, p. 1–12, 2014.

VALBUENA, E.; BARRUFET, M.; FALCONE, G. **Analytical Estimation of CO₂ Storage Capacity in Depleted Oil and Gas Reservoirs Based on Thermodynamic State Functions**. SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2012

VALDERRAMA, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1603–1618, 2003.

VAN DER WAALS, J. **The equation of state for gases and liquids**. Amsterdam: Elsevier, 1873.

VARZANDEH, F.; STENBY, E. H.; YAN, W. General approach to characterizing reservoir fluids for EoS models using a large PVT database. **Fluid Phase Equilibria**, v. 433, p. 97–111, 2017.

WANG, Y.; ORR, F. M. Analytical calculation of minimum miscibility pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 139, n. 1–2, p. 101–124, dez. 1997.

WANG, Y.; ORR, F. M. Calculation of minimum miscibility pressure. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 27, n. 3–4, p. 151–164, 2000.

WHITSON, C. H. Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 23, n. 4, p. 683–694, 1 ago. 1983.

WHITSON, C. H. Effect of C₇₊ Properties on Equation-of-State Predictions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 6, p. 685–696, 1 dez. 1984.

WHITSON, C. H.; ANDERSON, T. F.; SOREIDE, I. Application of the Gamma Distribution Model to Molecular Weight and Boiling Point Data for Petroleum Fractions. **Chemical Engineering Communications**, v. 96, n. 1, p. 259–278, out. 1990.

WHITSON, C. H.; BRULE, M. R. **Phase Behavior**. Texas: Society of Petroleum Engineers, 2000.

WILKE, C. R. A Viscosity Equation for Gas Mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 517–519, abr. 1950.

WINN, E. W. Physical Properties by Nomogram. **Petroleum Refiners**, v. 36, n. 21, p. 157–159, 1957.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 671–680, maio 1992.

WU, R. S.; BATYCKY, J. P. Pseudocomponent Characterization for Hydrocarbon Miscible Displacement. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 3, p. 875–883, 1 ago. 1988.

XIONG, Y. et al. A Simple Method to Calculate the Viscosity of Heavy Oil Saturated with Supercritical CO₂ Using Correlations. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 4, p. 2805–2812, 2016.

XU, X. et al. Phase equilibrium of CCS mixtures: Equation of state modeling and Monte Carlo simulation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 169–202, 2016.

YAN, W.; VARZANDEH, F.; STENBY, E. H. PVT modeling of reservoir fluids using PC-SAFT EoS and Soave-BWR EoS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 386, n. 1–4, p. 96–124, jan. 2015.

YARRANTON, H. et al. Wanted Dead or Live: Crude-Cocktail Viscosity--A Pseudocomponent Method to Predict the Viscosity of Dead Oils, Live Oils, and Mixtures. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 52, n. 3, p. 176–191, 1 maio 2013.

YARRANTON, H. W.; SATYRO, M. A. Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 7, p. 3640–3648, 2009.

YAWS, C. L.; GOMES, J. A. Viscosity of Gas – Inorganic Compounds. In: **Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 93–100.

YELLIG, W. F.; METCALFE, R. S. Determination and Prediction of CO₂ Minimum Miscibility Pressures. **Journal of Petroleum Technology**, v. 32, n. 1, p. 160–168, 1 jan. 1980.

YEVTUSHENKO, O. et al. Corrosion of CO₂ transport and injection pipeline steels due to the condensation effects caused by SO₂ and NO₂ impurities. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 4, p. 334–341, abr. 2015.

YIN, D. D.; LI, Y. Q.; ZHAO, D. F. Utilization of produced gas of CO₂ flooding to improve oil recovery. **Journal of the Energy Institute**, v. 87, n. 4, p. 289–296, 2014.

YOUNG, A. F.; PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections. **Fluid Phase Equilibria**, v. 435, p. 73–87, 2017.

ZHANG, P. Y. et al. **Effect of CO₂ Impurities on Gas-Injection EOR Processes**. SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2004.

ZHAO, H. et al. Heavy Oil Viscosity Measurements: Best Practices and Guidelines. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5277–5290, 21 jul. 2016.

ZHONG, Z.; CARR, T. R. Application of mixed kernels function (MKF) based support vector regression model (SVR) for CO₂ – Reservoir oil minimum miscibility pressure prediction. **Fuel**, v. 184, p. 590–603, nov. 2016.

ZICK, A. A. **A Combined Condensing/Vaporizing Mechanism in the Displacement of Oil by Enriched Gases**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 1986

Apêndice A. EXTENSÃO E AGRUPAMENTO DA FRAÇÃO PESADA

A.1. Distribuição Exponencial

Atualmente, utiliza-se a forma proposta por Pedersen (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH et al., 2015). Essa abordagem de extensão da fração pesada se baseia na hipótese que a fração molar (x_N) varia exponencialmente com o número de carbonos (SCN) através de uma função dos parâmetros a e b , segundo a equação (31) e (32).

$$SCN = a_e + b_e \ln(x_N) \quad (31)$$

$$MW_N = 14SCN - 4 \quad (32)$$

Logo, a distribuição de massa molar da fração pesada pode ser resumida na equação (33). Vale ressaltar, que diferente de outras distribuições, esta possui uma forma discreta.

$$x_N = \exp(A_e + B_e MW_N) \quad (33)$$

No caso de haver dados da fração pesada, é possível estimar os parâmetros A e B através de uma regressão linear. Caso não haja tais dados, é possível utilizar a equação (32) ou dados da literatura (KATZ; FIROOZABADI, 1978; RIAZI; AL-SAHHAF; AL-SHAMMARI, 1998) para estimar os valores de massa molar (MW_N) com o número de carbonos (SCN).

Para óleos pesados, a distribuição exponencial possui uma clara limitação proveniente da falta de flexibilidade de seu formato. No entanto, vale ressaltar esse ponto foi explorado por Krejbjerg e Pedersen (2006), onde a sugestão é de que a equação exponencial seja aplicada somente a frações de carbonos mais pesadas que C_{7+} , onde o comportamento se torna somente decrescente e pode ser representado pela função exponencial. Os autores também sugerem uma hipótese de que a diferença na fração pesada de óleos pesados seja proveniente de uma miscibilidade limitada entre os componentes líquidos e haja comportamento de separação líquido-líquido nesses óleos. No entanto, essa hipótese não foi ainda amplamente comprovada e aceita pela literatura.

A.2. Distribuição Gama

O método da distribuição Gama foi proposta por Whitson (1983) e é bastante explorado e testado por Whitson (1984) e Whitson e Brulé (2000). Ela se baseia em uma distribuição de

probabilidade do massa molar (MW) através da dependência de três parâmetros (α , β_g e η_g) e da função gama $\Gamma(x)$. É uma distribuição contínua e sua forma é representada na equação (34), sendo a função gama definida pela equação (35).

$$F(MW) = \left[\frac{(MW - \eta_g)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta_g}{\beta_g}\right)}{\beta_g^\alpha \Gamma(\alpha)} \right] \quad (34)$$

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad (35)$$

Na ausência de dados experimentais para regressão da curva, Whitson e Brulé (2000) recomendam que o parâmetro α seja assumido como 1, onde essa distribuição é reduzida para a forma exponencial. O valor de η pode ser calculado a partir do valor de α segundo a equação (36). O significado teórico do parâmetro η é representar o menor valor de MW que seria possível encontrar na fração pesada, indicando o ponto inicial da distribuição. O valor de β é calculado a partir dos valores de MW_{C7+} , α e η , de forma a garantir que o valor de massa molar média para a fração pesada seja igual ao valor experimental (MW_{C7+}), a partir da equação (37):

$$\eta_g \approx \frac{110}{1 - \left(1 + \frac{4,043}{\alpha^{0,723}}\right)} \quad (36)$$

$$\beta_g = \frac{MW_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad (37)$$

O processo de *splitting* com a distribuição Gama, se baseia em aplicar a distribuição para a massa molar (MW) e utilizar a correlação de Soreide (1989) para estimar a distribuição da gravidade específica (SG) e temperatura de ebulição (T_b). A partir da curva pode se estimar os valores de massa molar média e fração molar para qualquer grupamento de carbonos, da seguinte forma:

$$x_i = \int_{MW_i^-}^{MW_i^+} F(MW) dMW = \int_{MW_i^-}^{MW_i^+} \frac{(MW - \eta_g)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta_g}{\beta_g}\right)}{\beta_g^\alpha \Gamma(\alpha)} dMW \quad (38)$$

Resolvendo a integral, temos:

$$x_i = \left[\frac{\Gamma_{inc} \left(\alpha, \frac{MW - \eta_g}{\beta_g} \right)}{\Gamma(\alpha)} \right] \Bigg|_{MW_i^-}^{MW_i^+} \quad (39)$$

Onde Γ_{inc} é a função gama incompleta superior definida por:

$$\Gamma_{inc}(a, q) = \int_q^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (40)$$

Similarmente, para a massa molar média (MW_{av}):

$$MW_{av} = \frac{\int_{MW_i^-}^{MW_i^+} MW * F(MW) dMW}{\int_{MW_i^-}^{MW_i^+} F(MW) dMW} = \frac{\int_{MW_i^-}^{MW_i^+} \frac{MW(MW - \eta_g)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta_g}{\beta_g}\right)}{\beta_g^{\alpha} \Gamma(\alpha)} dMW}{\int_{MW_i^-}^{MW_i^+} \frac{MW(MW - \eta_g)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{MW - \eta_g}{\beta_g}\right)}{\beta_g^{\alpha} \Gamma(\alpha)} dMW} \quad (41)$$

Resolvendo as integrais, temos:

$$MW_{av} = \frac{\left[\frac{\beta_g * \Gamma_{inc} \left(\alpha + 1, \frac{MW - \eta_g}{\beta_g} \right)}{\Gamma(\alpha)} \right] \Bigg|_{MW_i^-}^{MW_i^+}}{x_i} \quad (42)$$

Os termos MW_i^+ e MW_i^- representam os limites de massa molar para cada fração de grupo de carbonos, podendo ser estimadas pelas seguintes equações, onde os valores de MW, quando não disponíveis de forma experimental, são estimados a partir da equação (32).

$$MW_i^+ = \frac{MW_i + MW_{i+1}}{2} \quad (43)$$

$$MW_i^- = MW_{i-1}^+ \quad (44)$$

Dessa forma é possível calcular a massa molar média e a quantidade molar para cada fração de carbono. Com esses dados, é possível utilizar a correlação de Soreide (1989) para estimar a os valores da gravidade específica (SG) com a equação (45), onde o parâmetro C_f deve ser ajustado de forma que o valor de SG_{C7+} calculado pela equação (46), seja igual ao valor experimental.

$$SG_i = 0,2855 + C_f(MW_i - 66)^{0,13} \quad (45)$$

$$SG_{C7+} = \frac{x_{C7+}MW_{C7+}}{\sum_{i=7}^N \frac{x_i MW_i}{SG_i}} \quad (46)$$

Para o cálculo da temperatura de ebulição (T_b), Soreide (1989) sugere a equação (47). Como a precisão dessa equação é limitada para valores de massa molar acima de 300 g/mol, a correlação de Riazi-Daubert (RIAZI; DAUBERT, 1987), dada pela equação (48), é usada alternativamente para $MW > 300\text{g/mol}$.

$$T_{bi} = 1071,28 - 9,417 * 10^4 \exp(-4,922 * 10^{-3} MW_i - 4,7685 * SG_i + 3,462 * 10^{-3} * MW_i SG_i) MW_i^{-0,03522} SG_i^{3,266} \quad (47)$$

$$T_{bi} = 9,33369 * \exp(1,6514 * 10^{-4} MW_i + 1,4103 * SG_i - 7,5152 * 10^{-4} MW_i SG_i) * MW_i^{0,5369} * SG_i^{-0,7276} \quad (48)$$

Quando os dados estendidos (além de C_{7+}) estão disponíveis, é possível estimar os parâmetros da distribuição, sendo basicamente um problema de minimização do erro quadrático segundo a Eq. (49). Os valores de α e η são estimados através do problema de minimização e o valor de β continua sendo definido pela equação original, afim de manter o valor de MW_{C7+} igual ao experimental.

$$E_x(\alpha, \eta) = \sum_i^N (x_i^{exp} - x_i^{calc})^2 \quad (49)$$

A.3. Distribuição Generalizada

Segundo Riazi (2005), a distribuição Gama não fornece distribuições de gravidade específica (SG) precisas para uma grande fração C_{7+} de alto massa molar e o modelo exponencial não é adequado para óleo pesados, devido a sua distribuição simplificada. Sendo assim, Riazi (1997) propôs uma correlação simples e versátil aplicável para várias propriedades, dada pela equação (50) baseado na distribuição Weibull (DHULESIA, 1984).

$$P_i = P_o + P_o \left[\frac{A_{gp}}{B_{gp}} \ln \left(\frac{1}{1 - x_i} \right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad (50)$$

Onde P_i é a propriedade avaliada, x_i é a fração acumulada do componente (molar, mássica ou volumétrica, a depender de qual propriedade seja avaliada) e P_o , A_{gp} e B_{gp} são os parâmetros a serem regredidos, específicos para cada propriedade e fluido. Essa correlação pode ser convertida ao formato linear e também possui um formato de distribuição contínua, dada pela equação (51). O processo de *splitting* com a distribuição Generalizada é descrito no livro de Riazi (2005), incluindo as etapas de estimação de parâmetros, quando necessário.

$$P = \left(\frac{1}{P_o} \right) \left(\frac{B^2}{A_{gp}} \right) \left(\frac{P - P_o}{P_o} \right)^{B_{gp}-1} \exp \left[- \frac{B_{gp}}{A_{gp}} \left(\frac{P - P_o}{P_o} \right)^{B_{gp}} \right] \quad (51)$$

A propriedade P pode ser avaliada como a massa molar (MW), gravidade específica (SG), ponto de ebulição normal (T_b) e índice de refração (I). No entanto, a probabilidade acumulada (P) representará diferentes frações (molar, mássica ou volumétrica) para cada propriedade. Para MW, ela representa a fração molar, para SG e T_b ela representa a fração mássica e para I é uma representação da fração volumétrica.

O parâmetro P_o , semelhantemente ao parâmetro η da distribuição Gama, representa uma o menor valor da propriedade que seria possível encontrar nessa fração pesada, representando o ponto inicial da distribuição. O parâmetro B_{gp} é semelhante ao parâmetro α da distribuição Gama, que é o parâmetro de forma da distribuição. Caso seu valor seja a unidade ($B_{gp} = 1$), a distribuição generalizada se reduz a distribuição Gama. O parâmetro A_{gp} é o parâmetro de escala e pode ser relacionado ao alongamento da distribuição

O autor também desenvolveu recomendações e algoritmos para diferentes tipos de dados de entrada, separando-os em métodos:

- **Método A:** MW_{C7+} , SG_{C7+} e I_{C7+} são conhecidos
- **Método B:** MW_{C7+} , SG_{C7+} e T_{bC7+} são conhecidos
- **Método C:** MW_{C7+} , SG_{C7+} são conhecidos
- **Método D:** Distribuição de uma propriedade (MW, SG, I, T_b) é conhecida
- **Método E:** Uma propriedade agrupada (MW_{C7+} , SG_{C7+} , I_{C7+} , T_{bC7+}) é conhecida

A partir da curva de distribuição de massa molar pode se estimar os valores de massa molar média e fração molar para qualquer grupamento de carbonos:

$$x_i = \int_{MW_i^{*-}}^{MW_i^{*+}} F(MW^*) dMW^* = \int_{MW_i^{*-}}^{MW_i^{*+}} \frac{B_{gm}^2}{A_{gm}} MW^{*B-1} \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} MW^{*B_{gm}}\right) dMW^* \quad (52)$$

Resolvendo a integral, temos:

$$x_i = \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} MW_i^{*-B_{gm}}\right) - \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} MW_i^{*+B_{gm}}\right) \quad (53)$$

Similarmente, para a massa molar média:

$$MW_{av}^* = \frac{\int_{M_i^{*-}}^{M_i^{*+}} MW^* F(M^*) dM^*}{\int_{M_i^{*-}}^{M_i^{*+}} F(M^*) dM^*} = \frac{\int_{M_i^{*-}}^{M_i^{*+}} M^* \frac{B_{gm}^2}{A} M^{*B_{gm}-1} \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A} M^{*B_{gm}}\right) dM^*}{\int_{M_i^{*-}}^{M_i^{*+}} \frac{B_{gm}^2}{A_{gm}} M^{*B_{gm}-1} \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} M^{*B_{gm}}\right) dM^*} \quad (54)$$

Resolvendo as integrais, temos:

$$MW_{av}^* = \frac{\left(\frac{A_{gm}}{B_{gm}}\right)^{\frac{1}{B_{gm}}} \left[\Gamma_{inc}\left(1 + \frac{1}{B_{gm}}, \frac{B_{gm}}{A_{gm}} P_{i-1}^{*B_{gm}}\right) - \Gamma_{inc}\left(1 + \frac{1}{B_{gm}}, \frac{B_{gm}}{A_{gm}} P_i^{*B_{gm}}\right) \right]}{x_i} \quad (55)$$

Onde Γ_{inc} é a função gama incompleta superior, definida pela equação (40). Os termos M_i^+ e M_i^- representam os limites de massa molar para cada fração de grupo de carbonos, calculados pelas equações (43) e (44), dadas anteriormente. A distribuição generalizada pode ser convertida facilmente para o formato discreto da seguinte forma, onde P é a propriedade avaliada e x_c representa a fração (molar, mássica ou volumétrica) acumulada. Para obter a fração acumulada em um determinado ponto, é utilizada a equação (56).

$$x_c = \int_0^{P^*} F(P^*) dP^* = \int_0^{P^*} \frac{B_{gm}^2}{A_{gm}} P^{*B_{gm}-1} \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} P^{*B_{gm}}\right) dP^* \quad (56)$$

Integrando a equação, obtemos:

$$x_c = 1 - \exp\left(-\frac{B_{gm}}{A_{gm}} P^{*B_{gm}}\right) \quad (57)$$

Isolando P^* , obtemos a mesma forma da equação (50):

$$P^* = \left[\frac{A_{gm}}{B_{gm}} \ln\left(\frac{1}{1-x_c}\right)\right]^{1/B_{gm}} \quad (58)$$

Além disso, a distribuição generalizada pode ser convertida ao formato linear, da seguinte forma:

$$Y = C_1 + C_2 * X \quad (59)$$

Onde:

$$Y = \ln(P^*) \quad (60)$$

$$X = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{x^*}\right)\right) \quad (61)$$

As constantes C_1 e C_2 são definidas como:

$$C_1 = \frac{\ln\left(\frac{A_{gp}}{B_{gp}}\right)}{B_{gp}} \quad (62)$$

$$C_2 = \frac{1}{B_{gp}} \quad (63)$$

Além de poder ser convertida ao formato discreto e linear de forma simples, a distribuição generalizada pode ser aplicada para mais propriedades, diferentemente da distribuição Gama. A propriedade média da fração pesada é dada por:

$$P_{av}^* = \frac{\int_0^\infty P^* F(P^*) dP^*}{\int_0^\infty F(P^*) dP^*} = \frac{\int_0^\infty P^* \frac{B_{gp}^2}{A_{gp}} P^{*B_{gp}-1} \exp\left(-\frac{B_{gp}}{A_{gp}} P^{*B_{gp}}\right) dP^*}{x_c} \quad (64)$$

Integrando e sabendo que o valor de x_c para toda distribuição será igual a unidade:

$$P_{av}^* = \left(\frac{A_{gp}}{B_{gp}} \right)^{\frac{1}{B_{gp}}} \Gamma \left(1 + \frac{1}{B_{gp}} \right) \quad (65)$$

Na ausência de dados experimentais para regressão da curva, caso tenhamos somente as informações de MW_{C7+} e de SG_{7+} , o método A é utilizado, estimando-se I_{C7+} através de correlações, com $B_{gm} = 1$ e $M_O = 72$. O valor do parâmetro A_{gm} é definido afim de atingir o valor experimental de MW_{C7+} pela equação de P_{av}^* . Após isso, a fração mássica é dividida em 20 cortes de fração molar igual, calcula-se o M_i através da distribuição e por consequência os valores de x_{wi} . O próximo passo é assumir os valores de $SG_O = 0.59$ e calcular A_{SG} através de correlações, de forma que a distribuição de SG possua o mesmo valor médio de SG_{C7+} . Para valores de $A_{SG} > 0.05$, usa se a equação (66). Alternativamente, se $A_{SG} \leq 0.05$, a equação (67) é usada.

$$SG_{C7+} = SG_O(1.3818 + 0.3503A_{gs} - 0.1932A_{gs}^2 + 0.059 \ln A_{gs}) \quad (66)$$

$$SG_{C7+} = SG_O(1.25355 + 1.44886A_{gs} - 5.9777A_{gs}^2 + 0.02951 \ln A_{gs}) \quad (67)$$

Assumindo $B_{gs} = 3$, calcula-se os valores de SG_i através da distribuição e por consequência os valores de x_{vi} . Em sequência, através de correlações empíricas, calcula-se cada T_{Bi} e I_i para cada corte. A distribuição de I (A_I , B_I e I_O) é estimada através dos dados de I_i e o I_{C7+} calculado no início é comparado com o I_{C7+} calculado com os dados da distribuição, ajustando-se o M_O do início e repetindo o processo até que esses valores sejam próximos. Por fim calcula-se a distribuição de T_B (A_{Tb} , B_{Tb} e T_{BO}) é através dos dados de T_{Bi} .

O ajuste da curva de distribuição a partir de dados P_i mencionado para o método A é realizado na forma linear, através da regressão de seus parâmetros por minimização da função:

$$E_{gp}(A_P, B_P, P_O) = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i^{calc} - P_i^{exp})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (68)$$

Os dados da fração acumulada (x_{ci}) são estimados da seguinte forma aproximada, sabendo que $x_{c0} = x_0 = 0$. Essa formula é uma aproximação, pois segundo a distribuição de probabilidade, o valor de x_{ci} deve ser estimado conforme a integral dada anteriormente.

$$x_{c,i} = x_{c,i-1} + \frac{x_{i-1} + x_i}{2} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (69)$$

Quando os dados estendidos estão disponíveis, é possível estimar os parâmetros de todas as distribuições, semelhante ao método descrito anteriormente. O método aplicado é o método D, onde se conhece uma distribuição somente. O método se baseia em estimar os valores das propriedades com base na fórmula de Riazi e Al-Sahhaf (1996), dada na equação (70), e na Tabela 28. Utiliza-se os dados de MW_i (ou sua forma reversa, caso a distribuição de outra propriedade esteja disponível) e realizar a estimação de parâmetros das outras distribuições.

$$\theta = \theta_{\infty} - \exp(a - bMW^c) \quad (70)$$

Tabela 28 – Dados para a correlação de Riazi e Al-Sahhaf (1996).

θ	θ_{∞}	a	b	c
T_B	1080	6,979996	0,01964	2/3
SG	1,07	3,56073	2,93886	0,1
I	0,34	2,30884	2,96508	0,1

A.4. Técnicas de Agrupamento (Lumping)

Após a etapa de *splitting*, o agrupamento (ou *lumping*) pode ser realizado de várias formas. As formas descritas aqui são por igualdade de fração mássica ou por igualdade de fração molar. O agrupamento por igualdade fração mássica se baseia em agrupar as frações de carbonos em um determinado número de pseudocomponentes de forma que cada pseudocomponente tenha a mesma fração mássica (w_j), utilizando as seguintes fórmulas para calcular as propriedades de cada pseudocomponente:

$$x_j = \sum_{i=n}^N x_i \quad (71)$$

$$w_j = \sum_{i=n}^N w_i = \sum_{i=n}^N \frac{x_i MW_i}{\sum_{i=1}^N x_i MW_i} \quad (72)$$

$$MW_j = \frac{\sum_{i=n}^N x_i MW_i}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (73)$$

$$SG_j = \frac{\sum_{i=n}^N x_i MW_i}{\sum_{i=n}^N \frac{x_i MW_i}{SG_i}} \quad (74)$$

$$T_{cj} = \frac{\sum_{i=n}^N x_i MW_i T_{ci}}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (75)$$

$$P_{cj} = \frac{\sum_{i=n}^N x_i MW_i P_{ci}}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (76)$$

$$\omega_j = \frac{\sum_{i=n}^N x_i MW_i \omega_i}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (77)$$

Onde os parâmetros n e N representam o início e fim da fração de carbonos para cada pseudocomponente agrupado (por exemplo, $n = 1$ e $N = 3$ para $j = 1$, depois $n = 4$ e $N = 9$ para $j = 2$, e assim por diante) em um número total de frações pesadas que foram previamente definidas. Da mesma forma, o agrupamento por fração molar baseia-se na hipótese de que cada pseudocomponente deve ter a mesma fração molar (z_i), modificando somente as seguintes fórmulas (KAY, 1936; NEWLEY; MERRILL, 1991):

$$T_{cj} = \frac{\sum_{i=n}^N x_i T_{ci}}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (78)$$

$$P_{cj} = \frac{\sum_{i=n}^N x_i P_{ci}}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (79)$$

$$\omega_j = \frac{\sum_{i=n}^N x_i \omega_i}{\sum_{i=n}^N x_i} \quad (80)$$

Apêndice B. CÁLCULO DE PROPRIEDADES DO PETRÓLEO

As correlações para cálculo de propriedades críticas e fator acêntrico utilizadas nesse trabalho estão detalhadas nos seguintes itens, sendo as unidades de temperatura em Kelvin e as unidades de pressão em bar, exceto quando indicado explicitamente.

B.1. Lee-Kesler

Se referem as equações propostas por Lee e Kesler (LEE; KESLER, 1975) para cálculo do fator acêntrico para casos em que $T_b/T_c < 0.8$, dadas por:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{1.01325}\right) - 5.92714 + 6.09648 * \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{-1} + 1.28862 * \ln\left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0.169347 * \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6}{15.2518 - 15.6875 * \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{-1} - 13.4721 * \log\left(\frac{T_b}{T_c}\right) + 0.43577 * \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6} \quad (81)$$

B.2. Kesler-Lee

As correlações referidas como Kesler-Lee foram introduzidas no trabalho de Kesler e Lee (1976) e são um aprimoramento de algumas das equações propostas anteriormente (LEE; KESLER, 1975), dadas por:

$$T_c = 189.8 + 450.6 * SG + (0.4244 + 0.1174 * SG) * T_b + \frac{(0.1441 - 1.0069 * SG) * 10^5}{T_b} \quad (82)$$

$$P_c = \exp\left[5.689 - \frac{0.0566}{SG} - \left(0.43639 + \frac{4.1216}{SG} + \frac{0.21343}{SG^2}\right) T_b 10^{-3} + \left(0.47579 + \frac{1.182}{SG} + \frac{0.15302}{SG^2}\right) T_b^2 10^{-6} - \left(2.4505 + \frac{9.9099}{SG^2}\right) T_b^3 10^{-10}\right] \quad (83)$$

B.3. Cavett

As correlações referidas como Cavett são equações para parâmetros críticos introduzidas no trabalho de Cavett (1962). Somente no caso dessa equação, as unidades de T_c e P_c são respectivamente psia e °R, tendo a seguinte forma:

$$T_c = 768.07121 + 1.7133693 * T_b - 0.10834003 * 10^{-2} * T_b^2 + 0.38890584 * 10^{-6} * T_b^3 - 0.89212579 * 10^{-2} * T_b * API + 0.5309492 * 10^{-6} * T_b^2 * API + 0.327116 * 10^{-7} * T_b^2 * API^2 \quad (84)$$

$$\begin{aligned} \log(P_c) = & 2.829 + 0.9412 \times 10^{-3} \times T_b - 0.30475 \times 10^{-5} \times T_b^2 + 0.15141 \times 10^{-8} \times T_b^3 - 0.20876 \times 10^{-4} \\ & \times T_b \times API + 0.11048 \times 10^{-7} \times T_b^2 \times API + 0.1395 \times 10^{-9} \times T_b^2 \times API^2 - 0.4827 \\ & \times 10^{-7} \times T_b \times API^2 \end{aligned} \quad (85)$$

Onde API é a densidade em graus API definida por:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (86)$$

B.4. Twu

A correlação de Twu (1984) é baseada na estimação das propriedades críticas a partir da expansão de propriedades estimadas para as n-parafinas de referência, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} T_{c,0} = & T_b * (0.533272 + 0.34383T_b \times 10^{-3} + 2.52617T_b^2 * 10^{-7} - 1.658481T_b^3 \times 10^{-10} \\ & + 4.60773T_b^{-13} \times 10^{28})^{-1} \end{aligned} \quad (87)$$

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{c,0}} \quad (88)$$

$$P_{c,0} = (1.00661 + 0.31412\alpha^{0.5} + 9.16106\alpha + 9.50413\alpha^2 + 27.35886\alpha^4)^2 \quad (89)$$

$$SG_0 = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (90)$$

$$V_{c,0} = (0.34602 + 0.301710\alpha + 0.93307\alpha^3 + 5655.414\alpha^{14})^{-8} \quad (91)$$

Após isso, é realizado o cálculo de propriedades do óleo a partir da expansão e perturbação segundo as seguintes equações:

$$\Delta SG_v = \exp(4(SG_0^2 - SG^2) - 1) \quad (92)$$

$$f_v = \Delta SG_v(0.347776/(T_b^{0.5}) + (-0.182421 + 2.248896/(T_b^{0.5}))\Delta SG_v) \quad (93)$$

$$V_c = V_{c,0} \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (94)$$

$$\Delta SG_t = \exp(5(SG_0 - SG) - 1) \quad (95)$$

$$f_t = \Delta SG_t(-0.27016/(T_b^{0.5}) + (0.0398285 - 0.706691/(T_b^{0.5}))\Delta SG_v) \quad (96)$$

$$T_c = T_{c,0} \left(\frac{1 + 2f_t}{1 - 2f_t} \right)^2 \quad (97)$$

$$\Delta SG_p = \exp(0.5(SG_0 - SG) - 1) \quad (98)$$

$$\begin{aligned} f_p = & \Delta SG_p((2.53262 - 34.4321/(T_b^{0.5}) - 0.00230193T_b) + (-11.4277 + 187.934/(T_b^{0.5})) \\ & + 0.00411963T_b)\Delta SG_p \end{aligned} \quad (99)$$

$$P_c = P_{c,0} \left(\frac{T_c}{T_{c,0}} * \frac{V_c}{V_{c,0}} \right) \left(\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2 \quad (100)$$

B.5. API

As correlações do API, são também chamadas de correlações de Riazi-Daubert pois foram equações propostas por Riazi e Daubert (1987) e adotadas pelo API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1997) para frações de carbono com MW entre 70 e 300 g/gmol, tendo a seguinte forma:

$$T_c = 9.5233[\exp(-9.314 \times 10^{-4} \times T_b - 0.544442 \times SG + 6.4791 \times 10^{-4} \times T_b * SG)]T_b^{0.81067}SG^{0.53691} \quad (101)$$

$$P_c = 3.1958 \times 10^5[\exp(-8.505 \times 10^{-3} \times T_b - 4.8014 \times SG + 5.749 \times 10^{-3} \times T_b * SG)]T_b^{-0.4844}SG^{4.0846} \quad (102)$$

Para hidrocarbonetos com número de carbonos acima de 20 são substituídas por:

$$T_c = 35.9413[\exp(-6.9 \times 10^{-4} \times T_b - 1.4442 * SG + 4.91 \times 10^{-4} * T_b * SG)]T_b^{0.7293}SG^{1.2771} \quad (103)$$

$$P_c = 6.9575[\exp(-1.35 \times 10^{-2} \times T_b - 0.3129 * SG + 9.174 \times 10^{-3} * T_b * SG)]T_b^{0.6791}SG^{-0.6807} \quad (104)$$

B.6. Pedersen

Pedersen e colegas (PEDERSEN; THOMASSEN; FREDENSLUND, 1984) também desenvolveram uma correlação para ser usada em conjunto com a distribuição exponencial. Utiliza se a massa molar (MW) e a densidade (ρ) da fração com as seguintes equações:

$$T_c = c_1\rho + c_2 \ln(M) + c_3M + \frac{c_4}{M} \quad (105)$$

$$\ln(P_c) = d_1 + d_2\rho^{d_5} + \frac{d_3}{M} + \frac{d_4}{M^2} \quad (106)$$

Além disso, é possível se calcular o fator acêntrico através das seguintes equações:

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (107)$$

$$m_i = e_1 + e_2MW_i + e_3\rho + e_4MW_i^2 \quad (108)$$

Os coeficientes c e d foram determinados experimentalmente a partir dos dados de equilíbrio PVT e podem ser encontrados no livro de Pedersen e colegas (PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH et al., 2015).

B.7. Edmister

A correlação referida como Edmister é uma equação para o fator acêntrico desenvolvida por Edmister (1958), expressa na equação abaixo:

$$\omega = \frac{\left(\frac{3}{7}\right) \log\left(\frac{P_c}{1.01325}\right)}{\frac{T_c}{T_b} - 1} - 1 \quad (109)$$

B.8. Korsten

A correlação referida como Korsten é uma equação para o fator acêntrico desenvolvida por Korsten (1998), sendo expressa na equação abaixo:

$$\omega = 0.5899 \frac{\left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{1.3}}{1 - \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^{1.3}} \log\left(\frac{P_c}{1.01325}\right) - 1 \quad (110)$$

Apêndice C. CÁLCULO DE VISCOSIDADE COM O *EF-MODEL*

O *EF-model* foi originalmente desenvolvido por Yarranton e Satyro (SATYRO; YARRANTON, 2010; YARRANTON; SATYRO, 2009) e a abordagem descrita aqui é uma extensão, descrita em mais detalhes no artigo original dos autores (MOTAHHARI et al., 2013). Um breve fluxograma, incluindo os dados necessários, é apresentado na Figura 35.

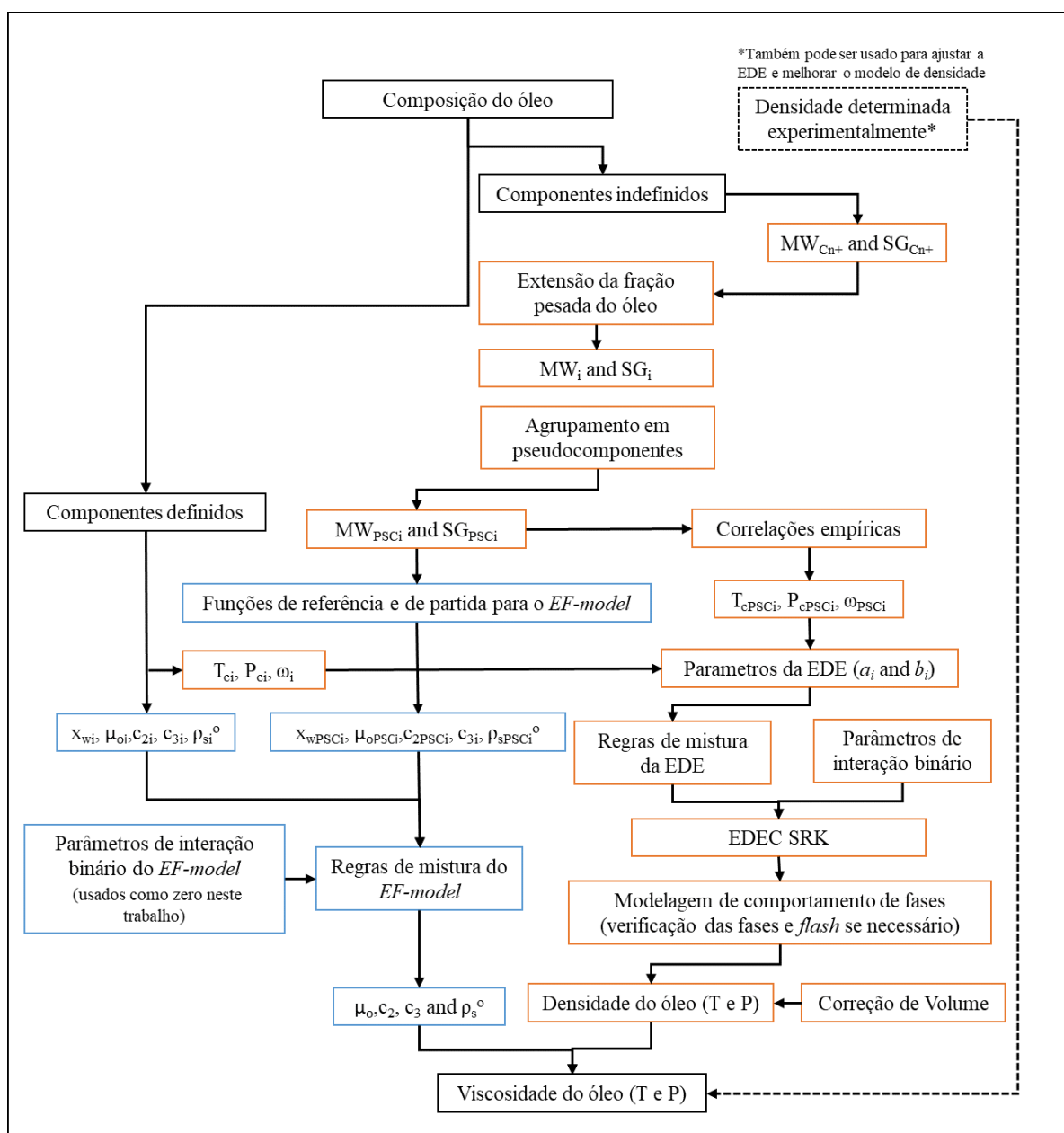


Figura 35 – Esquema para cálculo da viscosidade do óleo proposto no presente estudo.

O primeiro passo para aplicar o modelo é definir os parâmetros específicos (μ_{oi} , c_{2i} , c_{3i} e $\rho_{s,i}$) para cada pseudocomponente e componente definido. Para alguns dos componentes definidos (N_2 , CO_2 , H_2S), esses parâmetros específicos estão presentes na Tabela 29 (MOTAHHARI; SATYRO; YARRANTON, 2012) e, além disso, calculados com a Equação (111) (YAWS; GOMES, 2009), no caso da viscosidade de gás diluído (μ_{oi}).

$$\mu_{oi} = p_1 + p_2 \times T + p_3 \times T^2 + p_4 \times T^3 \quad (111)$$

Tabela 29 – Parâmetros específicos do *EF-Model* para N_2 , CO_2 , H_2S .

Comp.	$\rho_{s,i}$ (kg/m ³)	c_{2i}	c_{3i} (kPa ⁻¹)	p_1	p_2	p_3	p_4
N_2	1012.39	0.1147	0.1×10^{-6}	11.8109	0.49838	-1.085×10^{-4}	0
CO_2	1617.66	0.236	0.187×10^{-6}	4.4656	0.63814	-2.660×10^{-4}	5.4113×10^{-8}
H_2S	1194.59	0.188	0	192.1463	-0.39855	9.65×10^{-4}	-2.8172×10^{-7}

Para os pseudocomponentes, a abordagem de Chung *et al.* (1984) é utilizada para calcular a viscosidade de gás diluído, com base nas Equações (112) a (115), com a Equação (116) de Hall-Yarborough para o volume crítico (v_c). Para os hidrocarbonetos definidos, a Equação (111) é utilizada com os parâmetros dados na literatura (YAWS; GOMES, 2009).

$$\mu_o = 4.0785 \times 10^{-3} \frac{F_C \sqrt{MW \times T}}{v_c^{2/3} \times \Omega_v} \quad (112)$$

$$\Omega_v = (1.16145T^*)^{-0.14874} + 0.52487 \exp(-0.7732T^*) + 2.16175 \exp(-2.4378T^*) \quad (113)$$

$$F_C = 1 - 0.2756\omega \quad (114)$$

$$T^* = \frac{1.12593T}{T_c} \quad (115)$$

$$v_c = 1.56MW^{1.15}SG^{-0.7935} \quad (116)$$

Depois disso, a viscosidade do gás diluído da mistura é calculada com o método de Wilke (1950), mas o impacto desse parâmetro pode ser considerada insignificante em relação ao maior valor dos outros parâmetros. O parâmetro c_3 para os hidrocarbonetos é obtido a partir da Equação (117). Os parâmetros c_2 e ρ_{so} são obtidos a partir de funções de partida desenvolvidas por Motahhari e colegas (2013). Inicialmente, utiliza-se as equações (118) a (120) e os parâmetros na Tabela 30, obtendo o valor de referência para cada pseudocomponente.

$$c_3 = \frac{2.8 \times 10^{-7}}{1 + 3.23 \exp(-1.54 \times 10^{-2} MW)} \quad (117)$$

$$\rho_{s(ref)}^o = \left(\frac{a_{0,\rho_s^o}}{MW} + a_{1,\rho_s^o} MW^{a_{2,\rho_s^o}} \right) \exp(a_{3,\rho_s^o} MW) + \frac{a_{4,\rho_s^o}}{1 + a_{5,\rho_s^o} \exp(a_{6,\rho_s^o} MW)} \quad (118)$$

$$c_{2(ref)} = (a_{0,c_2} + a_{1,c_2} MW) \exp\left(\frac{a_{2,c_2}}{MW} + a_{3,c_2} MW\right) + a_{4,c_2} \ln(MW) \quad (119)$$

$$SG_{(ref)} = a_{0,SG} + \frac{a_{1,SG}}{MW^{0.5}} + \frac{a_{2,SG}}{MW} + \frac{a_{3,SG}}{MW^2} + \frac{a_{4,SG}}{MW^3} \quad (120)$$

Tabela 30 – Constantes para funções de referência do *EF-model*.

Propriedade	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
SG _(ref)	0.843593	0.1419	-16.6	-41.27	2535	-	-
ρ _s ^o _(ref)	-4775	3.984	0.4	-0.001298	938.3	0.08419	-0.00106
c ₂ _(ref)	0.09353	0.000442	-333.4	-0.000166	0.0477	-	-

Adicionalmente, a partir do valor de referência, as equações (121) e (122) são usadas com os dados da Tabela 31, para determinar a função de partida para cada componente.

$$\Delta X = \left(b_0 + \frac{b_1}{MW^{b_4}} \right) \Delta SG^2 + \left(b_2 + \frac{b_3}{MW^{b_4}} \right) \Delta SG \quad (121)$$

$$\Delta SG = SG - SG_{(ref)} \quad (122)$$

Tabela 31 – Constantes para funções de partida de parâmetros específicos do *EF-model*.

Propriedade	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
Δρ _s ^o	0	14640	739	0	0.67
Δc ₂	0.4925	-191900	-0.371	83930	2.67

Os parâmetros finais do fluido c₂, c₃ e ρ_{so} são obtidos a partir das regras de mistura apropriadas, fornecidas pelas Equações (123) a (125), a fração em peso de cada componente (x_{wi}) e os parâmetros de cada componente (c_{2i}, c_{3i} e ρ_s^o_i). Por fim, as equações do *EF-model* (6), (7) e (8) podem ser aplicadas para se obter a viscosidade final do fluido.

$$\rho_s^o = \left[\sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} \frac{x_{wi} x_{wj}}{2} \left(\frac{1}{\rho_{s,i}^o} + \frac{1}{\rho_{s,j}^o} \right) \right]^{-1} \quad (123)$$

$$c_2 = \rho_s^o \left[\sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} \frac{x_{wi} x_{wj}}{2} \left(\frac{c_{2,i}}{\rho_{s,i}^o} + \frac{c_{2,j}}{\rho_{s,j}^o} \right) \right] \quad (124)$$

$$c_3 = \sum_i^{n_c} \left(\frac{x_{wi}}{c_{3,i}} \right) \quad (125)$$

Apêndice D. CURVAS DE SATURAÇÃO APÓS INJEÇÃO DE CO₂ PURO E IMPURO COM O AJUSTE PROPOSTO

D.1. Mistura A7-CO₂

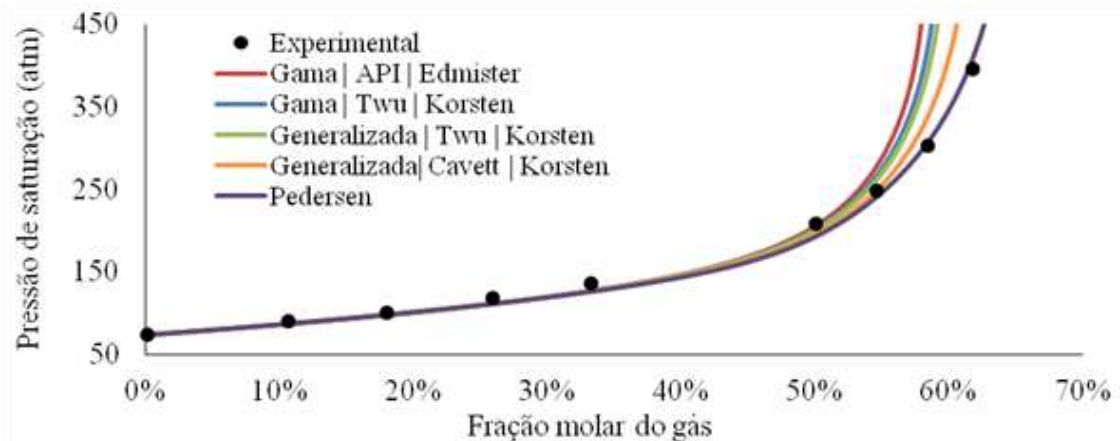


Figura 36 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A7-CO₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 32 – Parâmetros finais da mistura A7-CO₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	M_{tc}
Gama API Edmister	-0,10	1,18
Gama Twu Korsten	-0,21	1,05
Generalizada Twu Korsten	-0,14	1,04
Generalizada Cavett Korsten	-0,25	0,84
Pedersen	-0,20	0,89

D.2. Mistura A8-CO₂

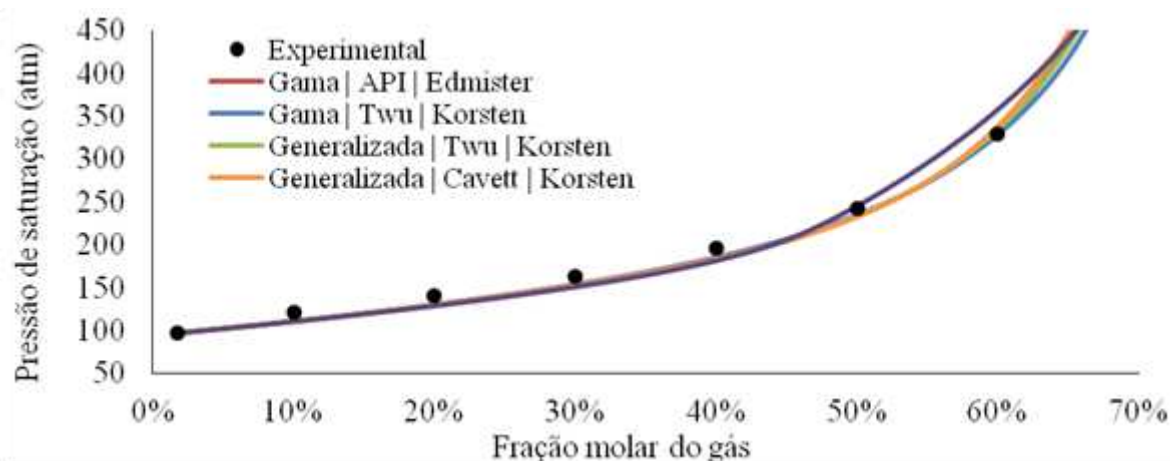


Figura 37 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A8-CO₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 33 – Parâmetros finais da mistura A8-CO₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	M_{tc}
Gama API Edmister	0,63	1,00
Gama Twu Korsten	0,48	0,89
Generalizada Twu Korsten	0,37	0,88
Generalizada Cavett Korsten	0,40	0,86
Pedersen	0,40	0,87

D.3. Mistura A9-CO₂

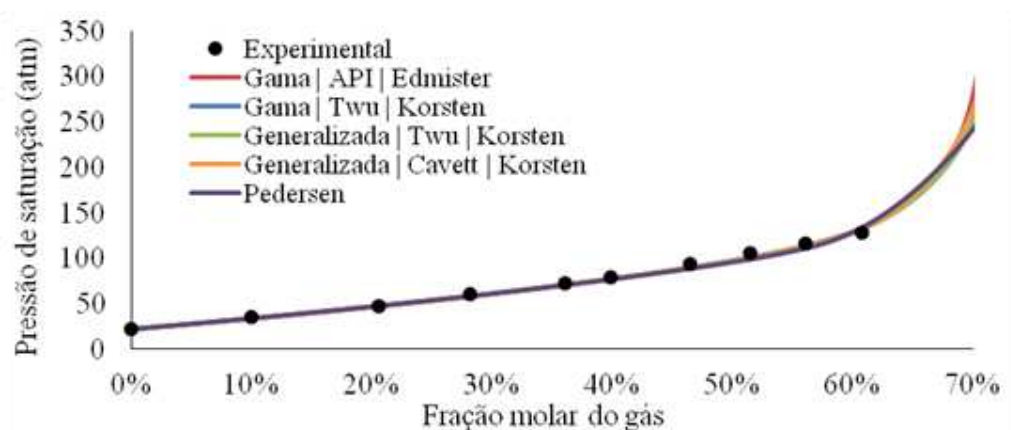


Figura 38 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A9-CO₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 34 – Parâmetros finais da mistura A9-CO₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	M_{tc}
Gama API Edmister	1,53	0,92
Gama Twu Korsten	1,31	0,85
Generalizada Twu Korsten	0,98	0,84
Generalizada Cavett Korsten	0,89	0,78
Pedersen	0,81	0,84

D.4. Mistura A10-CO₂

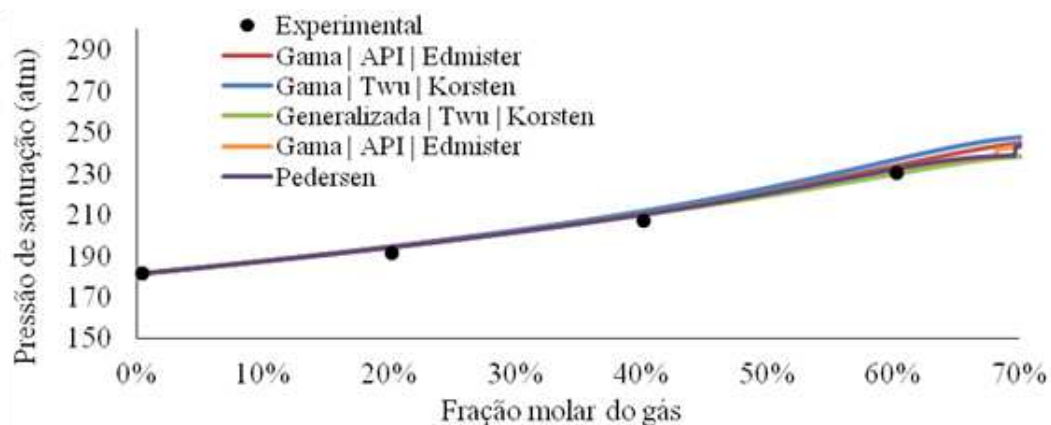


Figura 39 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A10-CO₂ com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 35 – Parâmetros finais da mistura A10-CO₂ com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	k_{ij}^*	M_{tc}
Gama API Edmister	0,28	0,57	0,97
Gama Twu Korsten	0,28	0,57	0,95
Generalizada Twu Korsten	0,32	0,38	0,95
Gama API Edmister	0,31	0,31	0,88
Pedersen	0,40	0,40	1,00

*Nesse caso ajustamos adicionalmente o k_{ij} do penúltimo pseudocomponente.

D.5. Mistura A11 com G1 e G2

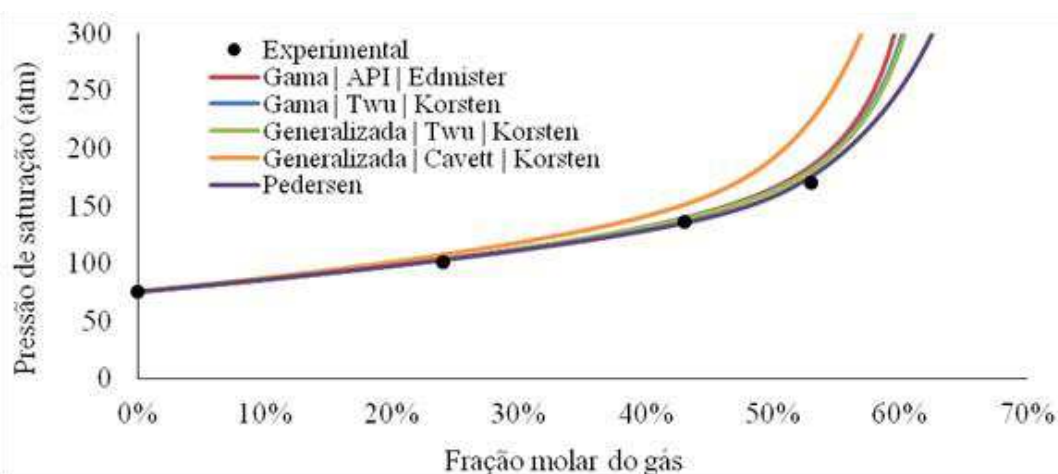


Figura 40 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A11-G1 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 36 – Parâmetros finais da mistura A11-G1 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	M_{tc}
Gama API Edmister	0,50	1,05
Gama Twu Korsten	0,43	0,96
Generalizada Twu Korsten	0,32	0,96
Generalizada Cavett Korsten	-0,01	0,84
Pedersen	0,16	0,84

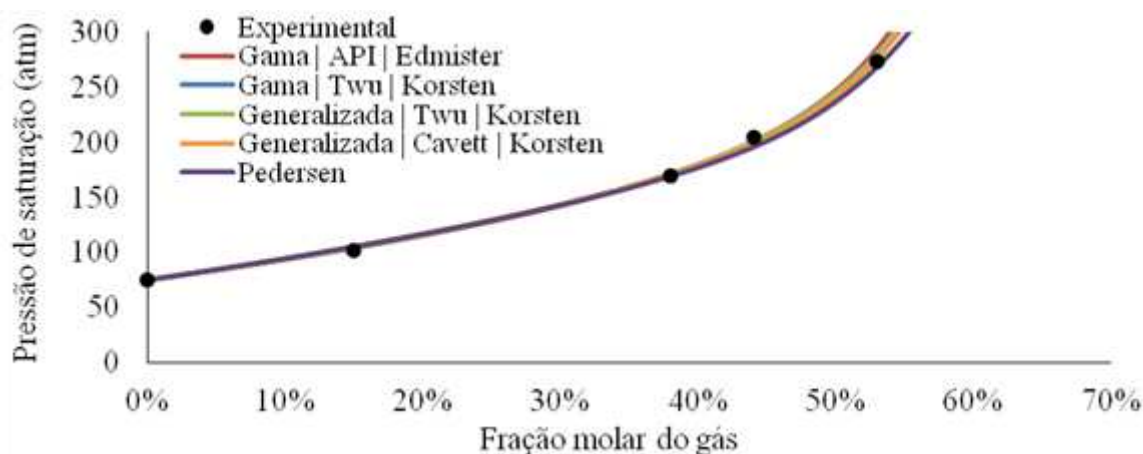


Figura 41 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A11-G2 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 37 - Parâmetros finais da mistura A11-G2 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização

Método	k_{ij}	M_{tc}
Gama API Edmister	0,18	1,20
Gama Twu Korsten	0,12	1,07
Generalizada Twu Korsten	0,08	1,07
Generalizada Cavett Korsten	-0,01	0,84
Pedersen	-0,03	0,87

D.6. Mistura A12 com G3 e G4

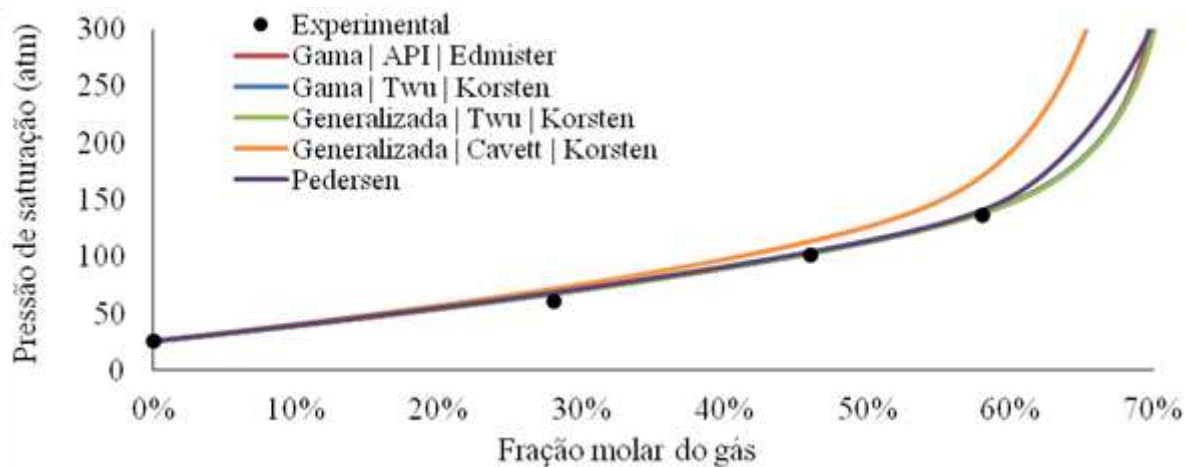


Figura 42 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A12-G3 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 38 – Parâmetros finais da mistura A12-G3 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	k_{ij}^*	M_{tc}
Gama API Edmister	1,00	1,00	0,92
Gama Twu Korsten	0,96	0,96	0,88
Generalizada Twu Korsten	0,98	0,98	0,88
Generalizada Cavett Korsten	0,70	0,70	0,84
Pedersen	0,97	0,97	0,90

*Nesse caso ajustamos adicionalmente o k_{ij} do penúltimo pseudocomponente.

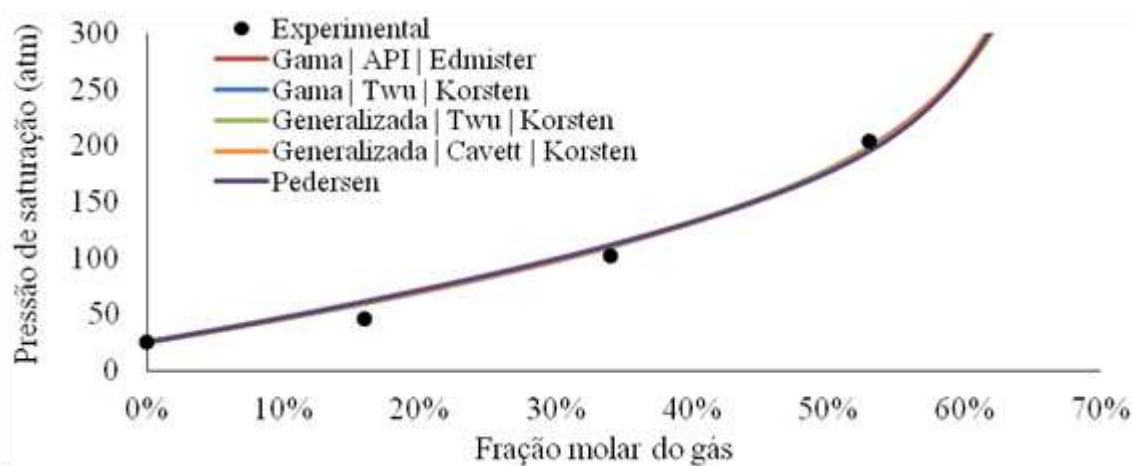


Figura 43 – Efeito dos métodos de caracterização na curva de saturação da mistura A12-G4 com o ajuste proposto no k_{ij} e T_c .

Tabela 39 – Parâmetros finais da mistura A12-G4 com o nosso ajuste proposto para diversos métodos de caracterização.

Método	k_{ij}	k_{ij}^*	M_{tc}
Gama API Edmister	1,44	0,00	1,11
Gama Twu Korsten	1,36	0,00	1,03
Generalizada Twu Korsten	1,30	0,00	1,03
Generalizada Cavett Korsten	0,58	0,58	0,88
Pedersen	0,65	0,65	0,93

*Nesse caso ajustamos adicionalmente o k_{ij} do penúltimo pseudocomponente.