

## USO DA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON COM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS

MARCELO B. DA SILVA<sup>1\*</sup>, GUSTAVO B. ALAMINO<sup>2</sup>, LAURA R. FERNANDES<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>UFTM, Graduação em Engenharia Química

\*e-mail: marcelo.bacci.silva@uftm.edu.br

**RESUMO** – A ocorrência de reservatórios de petróleo portadores de óleo leve e de gás e condensado, tem estimulado o desenvolvimento de simuladores numéricos do escoamento multifásico composicional em meios porosos e em tubulações. Uma modelagem correta do comportamento PVT dos fluidos é fundamental em estudos da previsão da máxima recuperação de hidrocarbonetos. O objetivo deste trabalho consiste na modelagem do comportamento das fases líquida e vapor numa mistura de hidrocarbonetos, através do ajuste do parâmetro de interação binária da Equação de Estado de Peng-Robinson. As propriedades críticas da fração de pesados da mistura foram determinadas usando correlações disponíveis na literatura, enquanto o coeficiente de interação binária da fração pesada e do metano foi determinado pela técnica da regressão não-linear de dados experimentais do comportamento PVT da mistura. A Equação de Estado ajustada foi usada em cálculos com misturas de fluidos, apresentado uma boa concordância com os valores experimentais, com diferenças inferiores a 5%.

### INTRODUÇÃO

A modelagem do comportamento de fases de misturas de fluidos pode ser realizada através de uma Equação de Estado cúbica.

Um grande número de Equações de Estado cúbicas já publicado na literatura tem aceitação na indústria de petróleo, e a forma generalizada apresentada por Coats (1985) pode ser descrita pela Equação 1:

$$Z^3 + [(m_1 + m_2 - 1)B - 1]Z^2 + [A + m_1m_2B^2 - (m_1 + m_2)B(B + 1)]Z - [AB + m_1m_2B^2(B + 1)] = 0 \quad (1)$$

onde,

$$A = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_j x_k a_{jk} \quad (2)$$

$$B = \sum_{j=1}^{nc} x_j b_j \quad (3)$$

$$a_{jk} = (1 - \delta_{jk}) (a_j a_k)^{0,5} \quad (4)$$

$$b_j = \Omega_{bj} \frac{pr_j}{Tr_j} \quad (5)$$

$$a_j = \Omega_{aj} \frac{pr_j}{Tr_j^2} \quad (6)$$

As constantes  $m_1$  e  $m_2$  podem assumir valores particulares, de acordo com a Equação de Estado. Para a Equação de Estado de Peng-Robinson os valores são:  $m_1 = 1 + \sqrt{2}$  e  $m_2 = 1 - \sqrt{2}$ . O termo  $\delta_{jk}$  representa o coeficiente de interação binária entre os componentes da mistura de hidrocarbonetos, simétrico em j e k com  $\delta_{jj} = 0$  (Estela-Uribe, 2019).

Os coeficientes  $\Omega_{aj}$  e  $\Omega_{bj}$  são funções da temperatura e específicos para cada Equação de Estado. Para a Equação de Estado de Peng-Robinson seus valores são:

$$\Omega_{bj} = \Omega_b^0 \quad (7)$$

e

$$\Omega_{aj} = \Omega_a^0 \left[ 1 + (0,37464 + 1,54226w_j - 0,26992w_j^2) \times (1 - Tr_j^0.5) \right]^2 \quad (8)$$

onde  $\Omega_a^0$  e  $\Omega_b^0$  são constantes teóricas, obtidas considerando que a primeira e a segunda derivadas da isoterma crítica de um componente são nulas no ponto crítico. Na Equação de Peng-Robinson os valores são 0,457235 e 0,0777961 respectivamente. Já o termo  $w_j$  é o fator acêntrico do componente  $j$ .

Para uma Equação de Estado reproduzir com precisão dados experimentais de mistura de hidrocarbonetos, tendo a presença de um pseudocomponente  $C^+$  representando as frações pesadas da composição, um de seus parâmetros deve ser ajustado (Ghasemi, Whitson, 2021).

Este trabalho propõe um ajuste da Equação de Estado de Peng-Robinson através do cálculo das propriedades críticas e do fator acêntrico da fração pesada  $C^+$ , usando correlações da literatura e de modificações nos parâmetros  $\Omega_{aCH_4}^0$ ,  $\Omega_{bCH_4}^0$ ,  $\Omega_{aC^+}^0$ ,  $\Omega_{bC^+}^0$  e no coeficiente de interação binária  $\delta_{CH_4-C^+}$ .

## METODOLOGIA DE AJUSTE

De acordo com diversos autores, a pressão de saturação é uma importante informação que deve ser predita por uma Equação de Estado (Mortezazadeh, Rasaei, 2017; Pellegrini *et.al.*, 2012). Foi verificado que o coeficiente de interação binária entre o componente mais leve, metano, e o mais pesado,  $C^+$ , da mistura de hidrocarbonetos, representado por  $\delta_{CH_4-C^+}$ , é o parâmetro relevante para prever a pressão de saturação (Slot-Petersen, 1989). Entretanto, reproduzir valores da pressão de saturação não é suficiente e um ajuste de  $\Omega_a^0$  e  $\Omega_b^0$  para metano e  $C^+$  deve ser feito na Equação de Estado. Uma metodologia em duas partes é proposta para esse ajuste.

**Parte 1:** Calcular o coeficiente de interação  $\delta_{CH_4-C^+}$ , que corresponde à pressão de saturação da mistura. As relações termodinâmicas que definem o ponto de bolha ou de orvalho, sob condições de equilíbrio líquido-vapor, são usados para esse propósito.

O coeficiente de interação é considerada a variável desconhecida, enquanto a pressão de saturação deve ser conhecida ao longo da composição global da mistura,  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, nc$ . Nessa etapa, os parâmetros teóricos  $\Omega_a^0$  e  $\Omega_b^0$  são usados na Equação de Estado, mesmo para o pseudocomponente  $C^+$ . Os dados das propriedades críticas e do fator acêntrico para o  $C^+$  foram estimados a partir de correlações disponíveis na literatura (Varzandeh *et.al.*, 2017). As equações requeridas para os cálculos, considerando o caso de vapor saturado, são:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1 \quad (9)$$

e,

$$f_i^v = f_i^l ; i = 1, \dots, nc \quad (10)$$

É também conhecido que:

$$y_i = z_i ; i = 1, \dots, nc. \quad (11)$$

e,

$$V = 1 \quad (12)$$

As Equações 9 e 10 definem um sistema de  $nc + 1$  equações e  $nc + 1$  incógnitas:  $\delta_{CH_4-C^+}$ ,  $x_i$ ;  $i = 1, 2, \dots, nc$ . A Equação 9 pode ser substituída na Equação 10, para eliminar  $x_1$ . O sistema com  $nc$  equações resultantes, é não-linear e pode ser resolvido com a técnica de Newton-Raphson. Fica definida a seguinte função de resíduos:

$$F_i \left( \delta_{CH_4-C^+}, x_2, x_3, \dots, x_{nc} \right) = 0 \quad (13)$$

onde  $i = 1, \dots, nc$ .

A solução iterativa é dada por:

$$[J_s]^{(v)} \Delta u^{(v+1)} = -F^{(v)} \quad (14)$$

onde,  $\Delta u^{(v+1)} = u^{(v+1)} - u^{(v)}$  representa o vetor dos termos desconhecidos,  $v$  é o nível de interação e  $[J_s]$  é a matriz jacobiana, cujos elementos são:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial x_{nc}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial x_{nc}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{nc}}{\partial \delta_{CH_4-C^+}} & \frac{\partial F_{nc}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial F_{nc}}{\partial x_{nc}} \end{bmatrix}$$

Uma estimativa da solução é necessária para iniciar o processo iterativo da resolução. O coeficiente de interação binária  $\delta_{CH_4-C^+}$  foi estimado usando a correlação (Coats, 1985) dada por:

$$\delta_{CH_4-C^+} = 0,1275\rho_{C^+} - 0,0579 \quad (15)$$

onde  $\rho_{C^+}$  representa a densidade da fração de pesados, medida a 15°C e expressa em g/mL. Uma estimativa da composição líquida pode ser obtida através da correlação de Wilson et al. (Coats, 1985), expressa por:

$$K_i^{(0)} = \frac{1}{pr_i} \exp \left[ 5,3727(1+w_i) \left( 1 - \frac{1}{Tr_i} \right) \right] \quad (16)$$

e usando a definição de  $K_i$  e a condição expressa pela Equação (11), tem-se:

$$x_i^{(0)} = \frac{z_i}{K_i^{(0)}} \quad (17)$$

O critério de convergência usado no processo iterativo é expresso por:

$$\sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{f_i^V}{f_i^L} - 1 \right)^2 < \varepsilon \quad (18)$$

onde  $10^{-5} \leq \varepsilon \leq 10^{-8}$ .

**Parte 2:** Realizar uma regressão não linear de mínimos quadrados dos parâmetros  $\Omega_{aCH_4}^0$ ,  $\Omega_{bCH_4}^0$ ,  $\Omega_{aC^+}^0$ ,  $\Omega_{bC^+}^0$ , usando dados experimentais na região de uma fase, calculando o fator de compressibilidade do fluido. A seguinte função deve ser minimizada:

$$\text{Min} \left( f(x) = \sum_{m=1}^{nd} r_m^2 \right) \quad (19)$$

onde a variável  $x$  representa o vetor dos parâmetros de regressão da Equação de Estado:

$$x = (x_1, x_2, x_3, x_4)^T \quad (20)$$

com os seguintes valores dessas variáveis:

$$x_1 = \Omega_{aCH_4}^0, \quad x_2 = \Omega_{bCH_4}^0, \quad x_3 = \Omega_{aC^+}^0, \quad x_4 = \Omega_{bC^+}^0 \text{ e}$$

o termo  $r_m$  é definido por:

$$r_m = \frac{e_m(x) - e_m^*}{e_m^*} \quad (21)$$

sendo  $e_m(x)$  os valores da propriedade a ser ajustada, calculada através da Equação de Estado,  $e_m^*$  são os valores dessa propriedade determinados experimentalmente e  $nd$  o número de pontos experimentais a serem considerados no ajuste.

Para que a função representada pela Equação 20 seja mínima, a seguinte condição deverá ser obedecida:

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (22)$$

A Equação 22 define um sistema de quatro equações não-lineares. A solução desse sistema pode ser encontrada através do método de Newton. Para isso, as seguintes funções residuais são definidas:

$$F_i(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} = 0; \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (23)$$

com o seguinte esquema iterativo de solução:

$$[J]^{(v)} \Delta x^{(v+1)} = -F^{(v)} \quad (24)$$

sendo  $[J]$  a matriz jacobiana, cujos elementos são expressos por:

$$J_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j}; \quad i = 1, 2, 3, 4; \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (25)$$

$F$  é o vetor de resíduos e  $\Delta x$  o vetor dos termos iterativos.

Uma estimativa da solução, requerida para iniciar o processo iterativo, pode ser os valores teóricos dos parâmetros, dados por

$\Omega_a^0 = 0,45724$  e  $\Omega_b^0 = 0,0778$ . Já o critério de convergência pode ser  $|\Delta x_i^{v+1}| \leq 10^{-6}$ .

## RESULTADOS

O procedimento de ajuste da Equação de Estado, proposto neste trabalho, foi aplicado em duas misturas de fluidos de reservatório, cujos dados experimentais são apresentados nas Tabelas 1 e 2, conforme Coats (1985). Na Tabela 1 tem-se informações dos fluidos e na Tabela 2 os dados de composições molares.

Tabela 1: Informações dos fluidos de reservatório.

|                              | MISTURA                      |                             |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|                              | 1                            | 2                           |
| Tipo de fluido               | Gás                          | Gás                         |
| T (k)                        | 411,9                        | 435,8                       |
| P (KPa)                      | 41458,0                      | 63793,4                     |
| P <sub>SATURACÃO</sub> (KPa) | 32980,0                      | 20850,9                     |
| Fração Pesada                | C <sub>12</sub> <sup>+</sup> | C <sub>7</sub> <sup>+</sup> |
| Peso Molecular               | 244,0                        | 148,0                       |

Tabela 2: Composições (fração molar das amostras (misturas 1 e 2)).

| COMPONENTE      | MISTURA |        |
|-----------------|---------|--------|
|                 | 1       | 2      |
| N <sub>2</sub>  | 0,0090  | 0,0567 |
| CO <sub>2</sub> | 0,0033  | 0,0226 |
| C <sub>1</sub>  | 0,6671  | 0,4574 |
| C <sub>2</sub>  | 0,1151  | 0,1147 |
| C <sub>3</sub>  | 0,0646  | 0,0759 |
| C <sub>4</sub>  | 0,0393  | 0,0638 |
| C <sub>5</sub>  | 0,0184  | 0,0431 |
| C <sub>6</sub>  | 0,0142  | 0,0592 |
| C <sub>7</sub>  | 0,0169  | 0,1066 |
| C <sub>8</sub>  | 0,0122  |        |
| C <sub>9</sub>  | 0,0082  |        |
| C <sub>10</sub> | 0,0062  |        |
| C <sub>11</sub> | 0,0041  |        |
| C <sub>12</sub> | 0,0214  |        |

Usando as informações contidas nas Tabelas 1 e 2, foram estimados valores para as propriedades críticas do componente mais

pesado de cada amostra, e os valores ajustados pela Equação de Estado aparecem na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros ajustados para uso na Equação de Estado.

| PARÂMETRO          | MISTURA |        |
|--------------------|---------|--------|
|                    | 1       | 2      |
| $\Omega_a^0 C_1$   | 0,5372  | 0,9818 |
| $\Omega_b^0 C_1$   | 0,0953  | 0,1284 |
| $\Omega_a^0 C^+$   | 0,4572  | 0,4272 |
| $\Omega_b^0 C^+$   | 0,0778  | 0,0778 |
| $\delta_{c_1-c^+}$ | 0,1268  | 0,2194 |

O procedimento de ajuste da Equação de Estado foi aplicado a cada uma das misturas. O fator de compressibilidade, representado por  $Z_g$ , foi então calculado acima da pressão de saturação. As Figuras 1 e 2 apresentam os valores calculados pela Equação de Estado e os dados experimentais do gás das misturas 1 e 2, respectivamente.

Nota-se que a máxima diferença encontrada entre os valores medidos experimentalmente e os calculados pela Equação de Estado ajustada foram inferiores a 5%.

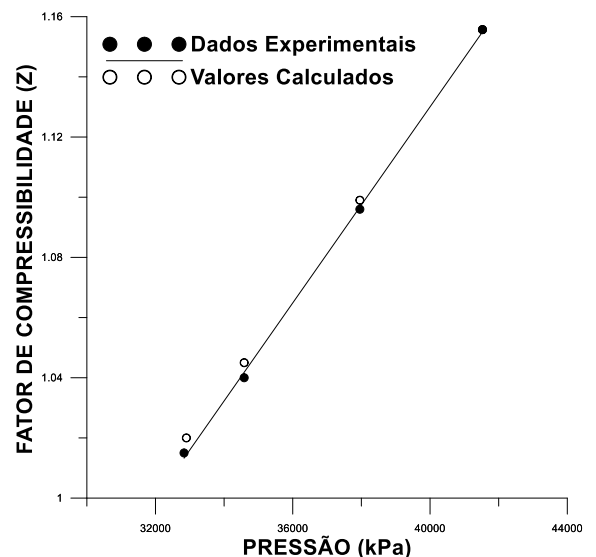


Figura 1: Valores calculados e valores experimentais do fator de compressibilidade da mistura 1.

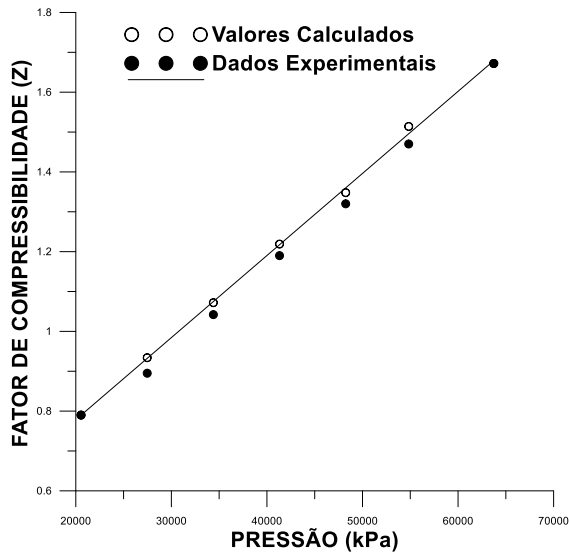


Figura 2: Valores calculados e dados experimentais do Fator de Compressibilidade do Gás da Mistura 2.

A Equação de Estado ajustada também foi usada para o estudo do comportamento de fase das misturas 1 e 2, agora em condições diferentes daquelas correspondentes ao conjunto de dados que foram usados na etapa de ajuste da equação. As Figuras 3 e 4 mostram os valores calculados e os dados experimentais do volume relativo, obtido numa expansão à composição constante, na região de duas fases.

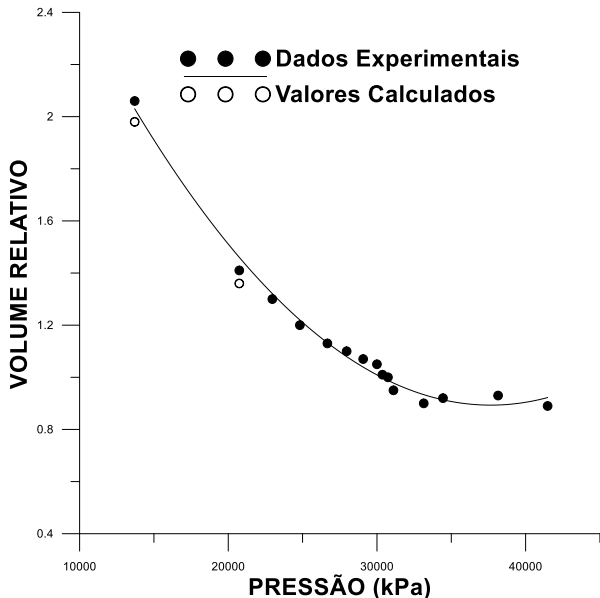


Figura 3: Volume Relativo x Pressão da Amostra 1.

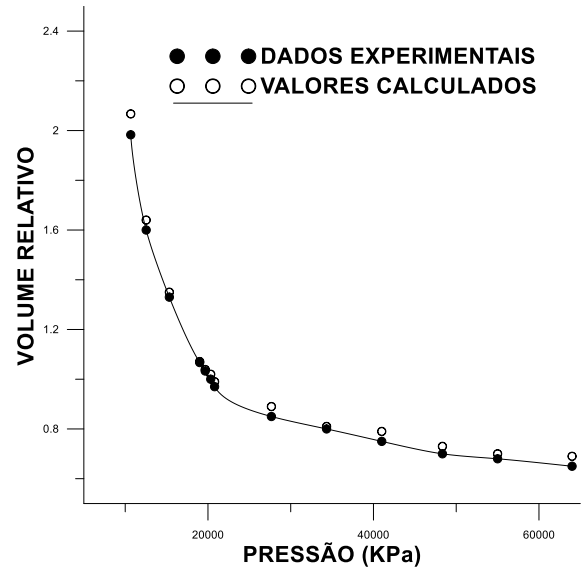


Figura 4: Volume Relativo x Pressão da Amostra 2.

O volume relativo, para um processo isotérmico, é a relação entre o volume total da mistura, numa dada pressão, e o volume na pressão de saturação. Novamente foi observada uma boa concordância entre os resultados experimentais e os valores calculados pela Equação de Estado ajustada, sendo a máxima diferença encontrada entre esses valores inferior a 5%.

## CONCLUSÕES

Um procedimento de ajuste da Equação de Estado de Peng-Robinson foi desenvolvido neste trabalho e a equação ajustada foi utilizada em duas misturas de fluidos com características e parâmetros determinados experimentalmente. Na primeira etapa do trabalho, o coeficiente de interação binária entre os componentes mais leve e mais pesado,  $\delta_{CH_4-C^+}$ , que ajusta o valor da pressão de saturação foi obtido. Na segunda etapa, os parâmetros da Equação de Estado, representados pelos termos  $\Omega_a^0$  e  $\Omega_b^0$ , dos componentes  $CH_4$  e  $C^+$ , foram ajustados na região de uma fase, calculando o fator de compressibilidade  $Z_g$ . Os resultados encontrados com a equação ajustada se aproximaram com boa concordância dos valores experimentais. O procedimento de

ajuste pode ser estendido às Equações de Estado representadas pela Equação 1.

### NOMENCLATURA

|       |  |
|-------|--|
| $A$   | - Coeficiente da Equação de Estado [-] |
| $a$   | - Parâmetro da Equação de Estado [-]   |
| $B$   | - Coeficiente da Equação de Estado [-] |
| $b$   | - Parâmetro da Equação de Estado [-]   |
| $C^+$ | - Componente pesado da mistura [-]     |
| $e$   | - Valor da propriedade ajustada [-]    |
| $f$   | - Fugacidade [-]                       |
| $[J]$ | - Matriz Jacobiana [-]                 |
| $K$   | - Constante de Equilíbrio L-V [-]      |
| $L$   | - Fração molar da fase líquida [-]     |
| $m_1$ | - Constante da Equação de Estado [-]   |
| $m_2$ | - Constante da Equação de Estado [-]   |
| $nc$  | - Número de componentes na mistura [-] |
| $nd$  | - Número de dados de regressão [-]     |
| $p$   | - Pressão [ $ML^{-1}T^{-1}$ ]          |
| $p_c$ | - Pressão Crítica [ $ML^{-1}T^{-1}$ ]  |
| $T$   | - Temperatura [ $\Theta$ ]             |
| $T_c$ | - Temperatura Crítica [ $\Theta$ ]     |
| $V$   | - Fração molar da fase vapor [-]       |
| $x$   | - Fração molar na fase líquida [-]     |
| $y$   | - Fração molar na fase vapor [-]       |
| $Z$   | - Fator de compressibilidade [-]       |

### Gregos

|               |   |
|---------------|---|
| $\delta_{ij}$ | - Coeficiente de interação binária entre os componentes $i$ e $j$ [-] |
| $\mu$         | - Nível da iteração [-]   |
| $\omega$      | - Fator acêntrico [-]   |
| $\Omega_a^0$  | - Parâmetro da Equação de Estado [-]                                  |
| $\Omega_b^0$  | - Parâmetro da Equação de Estado [-]                                  |
| $\Delta$      | - Representa variação [-]   |

### Subscritos e Sobrescritos

|     |                           |
|-----|---------------------------|
| $c$ | - Crítico                 |
| $g$ | - Gás                     |
| $i$ | - Componente              |
| $j$ | - Componente              |
| $l$ | - Fase líquida da mistura |
| $L$ | - Fase Líquida da mistura |
| $0$ | - Original                |
| $r$ | - Reduzida                |

|        |              |
|--------|--------------|
| $s$    | - Saturação  |
| $T$    | - Transposta |
| $v, V$ | - Fase vapor |

### REFERÊNCIAS

- CHAIN, M.; YANG, M.; QI, R.; CHEN, Z.; LI, J. (2022), Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Prediction for Dimethyl Ether (DME) and Water System in DME Injection Process with Peng-Robinson Equation of State and Composition Dependent Binary Interaction Coefficient, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 211, 110172.
- COATS, K. H. (1985), Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance, *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1870-1886.
- ESTELA-URIBE, J. F. (2019), Peng-Robinson Based Association Equation of State for Mixtures of Hydrofluorocarbon Refrigerants, *Fluid Phase Equilibria*, 480, pp. 11-24.
- GHASEMI, M.; WHITSON, C. H. (2021), PVT Modelling of Complex Heavy Oil Mixtures, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205, 108510.
- MORTEZAZADEH, E.; RASAEI, M. R. (2017), A Robust Procedure for Three-Phase Equilibrium Calculations of Water-Hydrocarbon Systems Using Cubic Equations of State, *Fluid Phase Equilibria*, 450, pp. 160-174.
- RATNAKAR, R. R.; DINDORUK, B.; WILSON, L. C. (2017), Phase Behavior Experiments and PVT Modeling of DME-Brine-Crude Oil Mixtures Based on Huron-Vidal Mixing Rules for EOR Applications, *Fluid Phase Equilibria*, 434, pp. 49-62.
- SLOT-PETERSEN, C. (1989), A Systematic and Consistent Approach to Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State, *SPE Reservoir Eng.* 4(4), pp. 488-494.
- VARZANDEH, F.; STENBY, E. H.; YAN, W. (2017), General Approach to Characterizing Reservoir Fluids for EOS Models Using a Large PVT Database, *Fluid Phase Equilibria*, 433, pp. 97-111.