

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO DE SOUZA BOCCIA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR (ELV) DA MISTURA METANO-ETANOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2019

RODRIGO DE SOUZA BOCCIA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR (ELV) DA MISTURA METANO-ETANOL**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2 do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

CURITIBA
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) DA MISTURA METANO-ETANOL ", realizado pelo aluno Rodrigo de Souza Boccia, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto
DAMEC, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 28 de junho de 2019.

RESUMO

BOCCIA, Rodrigo. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) da Mistura Metano-Etanol. 45 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Na indústria do petróleo e gás, é desejável que a extração dos fluidos a partir dos poços produtores possua a maior eficiência possível, visto que esta é uma atividade econômica altamente competitiva e a demanda dos subprodutos do petróleo cresce ano a ano. Desta maneira, são utilizadas inúmeras técnicas de elevação artificial de petróleo (como a de *Gas Lift*) com a finalidade de aumentar a vazão do fluido e manter os poços sob máxima produtividade. Tais técnicas de elevação podem ser utilizadas em linhas de produção marítimas que muitas vezes apresentam condições adversas de pressão e temperatura (como alta pressão e baixa temperatura). Sob tais condições, pode ocorrer a formação de hidratos (estruturas cristalinas) nessas linhas de produção de petróleo, comprometendo a vazão e a segurança do processo de produção. A técnica mais comum para prevenir este tipo de problema é a injeção de aditivos químicos inibidores de hidratos na cabeça dos poços. No Brasil, o etanol é uma das boas opções de aditivo inibidor, devido à sua eficácia e grande abundância. Em alguns casos práticos, esse inibidor tem sido injetado pela linha de *Gas Lift* em conjunto com o gás de ascensão, por mais que esta linha não tenha sido projetada para tal finalidade. O presente projeto é motivado pelo estudo da injeção de etanol, a partir de uma linha de *Gas Lift*, em conjunto com o gás de ascensão (metano). Uma análise termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura metano-etanol foi realizada através da equação de estado cúbica Soave-Redlich-Kwong e, da implementação de algoritmos presentes na literatura, para a obtenção das curvas de Ponto de Bolha e Orvalho, envolvendo temperaturas entre 277 e 313K e pressões de 100 a 250 bar. Com tais curvas, foi possível determinar que, para tais condições, a mistura metano-etanol apresentará caráter bifásico, ou seja, além da fase gasosa, a fase líquida também estará presente. Esse resultado pode ser prejudicial à operação das válvulas do sistema de *Gas Lift*, visto que elas foram projetadas para operar apenas sob a fase gasosa.

Palavras-chave: Equilíbrio líquido-vapor, Metano, Etanol, Soave-Redlich-Kwong.

ABSTRACT

BOCCIA, Rodrigo. Thermodynamic Modeling of Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) for Methane-Ethanol Mixture. 2019. 45 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Mechanical Engineering Department, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

The oil and gas industry desires the extraction of fluids through the production wells to have the best efficiency possible, since this industry has a high degree of competition and the demand of oil byproducts rises year by year. Thus, many artificial elevation methods are used (as the Gas Lift method) to increase the oil and gas flow in the pipeline, in order to keep the wells under maximum possible production. Such elevation techniques are used in offshore applications that commonly work under critical temperature and pressure conditions (such as low temperature and high pressure). Over these conditions, hydrates (crystal structures) can be formed inside the oil and gas extraction pipeline, jeopardizing the optimum flow and the safety of the production process. The most common method to prevent this kind of issue is to inject hydrate inhibitors additives inside the extraction pipeline. In Brazil, ethanol is one of the great options of inhibitor additive, due its efficiency and the abundance in the country. In some cases, the inhibitor has been injected through the Gas Lift line, together with the ascending gas (methane), although this line has not been designed for this function. A thermodynamic analysis of the liquid-vapor equilibrium (LVE) for methane-ethanol mixture was performed through the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state (EoS), together with the implementation of algorithms available in the literature, to make it possible to obtain Dew and Bubble points curves, under temperatures between 277 and 313K and pressures from 100 to 250 bar. With such curves, it was possible to determine that, for these conditions, methane-ethanol mixture will be under biphasic state, what means that besides the gas phase, liquid phase will also be present. This result can be harmful for the valves of the Gas Lift system, since they were designed to operate under the gas phase, only.

Keywords: Vapor-liquid equilibrium, Methane, Ethanol, Soave-Redlich-Kwong

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da linha de <i>Gas Lift</i> , sendo utilizada para injeção de gás e aditivos em uma plataforma de petróleo.	13
Figura 2 – Diagrama $P - T - x_1y_1$ para o equilíbrio líquido-vapor.	16
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário.	17
Figura 4 – Diagrama esquemático do aparato utilizado no método sintético. G, reservatório de gás; C compressor de diafragma; M, célula ótica de alta pressão; H, isolamento; P1, P2, transdutores de pressão; SP, válvula-parafuso de alta pressão; S, reservatório de etanol.	23
Figura 5 – Diagrama esquemático do aparato utilizado no método analítico. G, reservatório de gás; C, compressor de diafragma; M, célula de medição contendo etanol; S, célula de amostragem; GC, cromatógrafo gasoso; V1 a V4, mini-válvulas de 1.6mm; P1, P2, transdutores de pressão; H1, H2, capilares aquecidos por óleo; – – – seções de temperatura controlada.	23
Figura 6 – Equilíbrio de fases isotérmico da mistura metano-etanol. ○, 298.15K; △, 348.15K; □, 398.15K; ▽, 448.15K; ◇, 498.15K.	24
Figura 7 – Curva $P(T)$ crítica da mistura metano-etanol.	24
Figura 8 – Diagrama esquemático do aparato utilizado. 1, célula de equilíbrio; 2, bomba de carga; 3, reservatório de líquido; 4, cilindro de amostragem de gás; 5, medidor de pressão; 6 tanque de drenagem; 7, verificador de amostras; 8-9, bomba magnética; 10, tanque de flash; 11, válvula de 4 vias; 12-15, válvula de 6 vias; 16-17, cromatógrafo de gás; 18, cilindro de Ar; 19, cilindro de He; 20, bomba de vácuo; 21, agitador; 22, aquecedor; 23-24 banho de ar; 25, válvula de segurança.	25
Figura 9 – Equilíbrio de fases isotérmico da mistura metano-etanol. ○, 313.4K; ◇, 333.4K.	26
Figura 10 – Região de formação de hidrato no diagrama P vs. T	27
Figura 11 – Efeito inibidor do metanol no hidrato sulfeto de hidrogênio.	28
Figura 12 – Válvula típica de <i>Gas Lift</i>	29
Figura 13 – Algoritmo para cálculo dos pontos de bolha a partir de uma equação de estado.	32
Figura 14 – Curva Px_1y_1 para a mistura CO ₂ (1)-n-pentano(2).	34
Figura 15 – Esquema utilizado para obtenção do fator de interação k_{ij}	35
Figura 16 – Esquema utilizado para obtenção dos fatores de interação k_{ij} para parâmetros reais de aplicação.	37
Figura 17 – Curva Px_1y_1 para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 298,15K.	38

Figura 18 – Curva Px_1y_1 para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 313,4K.	39
Figura 19 – Curva Px_1y_1 para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 333,4K.	39
Figura 20 – Curva T vs. k_{ij} para obtenção de k_{ij} para a aplicação real.	40
Figura 21 – Curva Px_1y_1 para a mistura metano(1)-etanol(2) para as condições reais de aplicação do presente estudo.	41
Figura 22 – Curva Px_1y_1 para a mistura metano(1)-etanol(2) ampliada para a região de aplicação.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições reais de aplicação do problema.	13
Tabela 2 – Nomenclatura utilizada no cálculo dos pontos de bolha e orvalho.	17
Tabela 3 – Especificação dos parâmetros da equação de estado de SRK.	21
Tabela 4 – Equilíbrio líquido-vapor da mistura metano(1)-etanol(2).	25
Tabela 5 – Propriedades dos componentes utilizados na simulação do programa desenvolvido.	33
Tabela 6 – Valores de k_{ij} obtidos para os dados experimentais de Besserer e Robinson (1973).	36
Tabela 7 – Valores dos erros em relação aos dados experimentais de Besserer e Robinson (1973) para os dois valores de k_{ij} simulados.	36
Tabela 8 – Valores de k_{ij} obtidos para os dados experimentais de Brunner e Hültenschmidt (1990) e Suzuki et al. (1990).	38
Tabela 9 – Valores de k_{ij} calculados a partir da extrapolação dos fatores de interação obtidos a partir dos dados experimentais de Brunner e Hültenschmidt (1990) e Suzuki et al. (1990).	40

LISTA DE SÍMBOLOS

f	Fugacidade
K	Razão de equilíbrio
k_{ij}	Fator de interação
P_c	Pressão crítica
P_r	Pressão reduzida
T_c	Temperatura crítica
T_c	Temperatura reduzida
x_1	Fração molar da fase líquida
y_1	Fração molar da fase vapor
Z	Coefficiente de compressibilidade
μ	Potencial químico
ϕ	Coefficiente de fugacidade
ω	Fator acêntrico

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	11
1.1 Contexto do tema	11
1.2 Caracterização do Problema	12
1.3 Objetivos	12
1.4 Justificativa	14
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Misturas	15
2.2 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	15
2.3 Lei de Raoult	17
2.4 Função de Gibbs e potencial químico	18
2.5 Fugacidade	19
2.6 ELV a partir de equações de estado cúbicas	20
2.7 Estado da arte	22
2.8 Inibidores químicos de hidratos	26
2.9 Válvulas de <i>Gas Lift</i>	29
2.10 Considerações Finais do Capítulo	30
3 – METODOLOGIA	31
3.1 Descrição da Metodologia	31
3.2 Propriedades dos Componentes Simulados	33
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Validação do algoritmo	34
4.2 Simulação para mistura Metano-Etanol	37
4.3 Análise de resultados	41
5 – CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do tema

A exploração de petróleo pode representar grande parte da riqueza de um país. Dos anos de 1970 em diante, a demanda por subprodutos derivados do petróleo aumentou substancialmente em todo o mundo e tornou a exploração deste recurso uma atividade econômica ainda mais lucrativa (International Energy Agency, 2018). Atualmente, existem países como o Kuwait e o Iraque em que mais de 40% do PIB provêm da renda gerada pela extração de petróleo (The World Bank, 2018), evidenciando o potencial desta atividade econômica.

Por ser um comódite, o petróleo assume uma competição de mercado de abrangência global e qualquer ineficiência no processo de extração pode comprometer a viabilidade econômica de um poço extrator (NOMIKOS; POULIASIS, 2010).

No Brasil, a viabilidade da extração ainda depende da taxa de câmbio do dólar, visto que por ser um comódite, o preço do petróleo é ajustado conforme a variação da moeda americana. A instabilidade econômica do Brasil interfere fortemente na variação cambial e, em períodos de alta do dólar, deixa justa a viabilidade econômica da atividade extrativa no país, salientando a necessidade de um processo extrativo eficiente, para que seja possível competir com os demais países produtores ao redor do mundo.

Desta forma, estudos relacionados ao aperfeiçoamento das técnicas de extração de petróleo se tornam cada vez mais relevantes. Dentre as práticas extrativas mais comuns, aquelas que ocorrem em ambiente marítimo são amplamente utilizadas e a sua aplicação possui algumas peculiaridades. Um dos problemas recorrentes neste tipo de extração é a formação de hidratos no interior das tubulações por onde o petróleo escoar. Hidratos são estruturas cristalinas compostas por moléculas de água e gases leves (hidrocarbonetos, geralmente), que se formam em condições de alta pressão e baixa temperatura. Existem algumas técnicas de prevenção de formação de hidratos, como a adição de inibidores/aditivos termodinâmicos. Entretanto, as variáveis da operação são inúmeras e fortemente dependentes dos recursos locais disponíveis em cada região de extração. No Brasil, a abundância de etanol devido às grandes plantações de cana de açúcar torna este recurso uma alternativa rentável como aditivo inibidor de hidrato, a ser injetado nas linhas de produção de petróleo e gás. O seu uso, como inibidor de hidratos, é comum nas aplicações nacionais pois além da disponibilidade, o aditivo também possui boa eficácia. Como as aplicações do etanol para a inibição de hidratos são majoritariamente brasileiras, o número de estudos científicos relacionados a este aditivo químico deixa a desejar. Levando em conta essa oportunidade, este trabalho foi desenvolvido e seus detalhes serão abordados nas seções seguintes.

1.2 Caracterização do Problema

Poços de petróleo são muitas vezes incapazes de produzir sem a atuação de um sistema de elevação artificial que auxilie a ascensão do fluido até a superfície. Dentre os métodos de elevação disponíveis, um dos mais utilizados no Brasil, levando em consideração o volume de fluido extraído, é o de *Gas Lift* (FILHO, 2011). Nele, gás é injetado na coluna de produção, com a finalidade de diminuir a massa específica do fluido produzido (óleo) e assim reduzir o gradiente de pressão entre o poço e a superfície, permitindo a ascensão do petróleo (THOMAS, 2001).

Além disso, para evitar a precipitação de hidratos, parafinas e asfaltenos (dentre outros compostos), capazes de comprometer o escoamento do fluido nas linhas de produção de petróleo, aditivos químicos são frequentemente injetados junto ao escoamento. Na prática, em algumas aplicações *offshore*, a fim de evitar que uma linha especial tenha de ser estabelecida (somente para injetar os aditivos químicos) entre a plataforma de produção e o poço, é possível aproveitar a linha de injeção de gás (*Gas Lift*) para introduzir os aditivos químicos na linha de produção. Sendo assim, uma linha que foi projetada exclusivamente para a injeção de gás no processo de *Gas Lift* pode ser utilizada também para injeção de aditivos químicos, como o etanol, citado na seção anterior. A Figura 1 ilustra a situação descrita, mostrando um esquema de uma plataforma de petróleo *offshore*, de onde o gás de ascensão e aditivos são pressurizados e escoados até o anular no poço. Através das válvulas de *Gas Lift*, a mistura (gás de ascensão e aditivos) é introduzida na coluna de produção de petróleo que por fim eleva o fluido até a plataforma. A partir daí, o fluido segue para as demais etapas do processo de extração não compreendidas nesta ilustração.

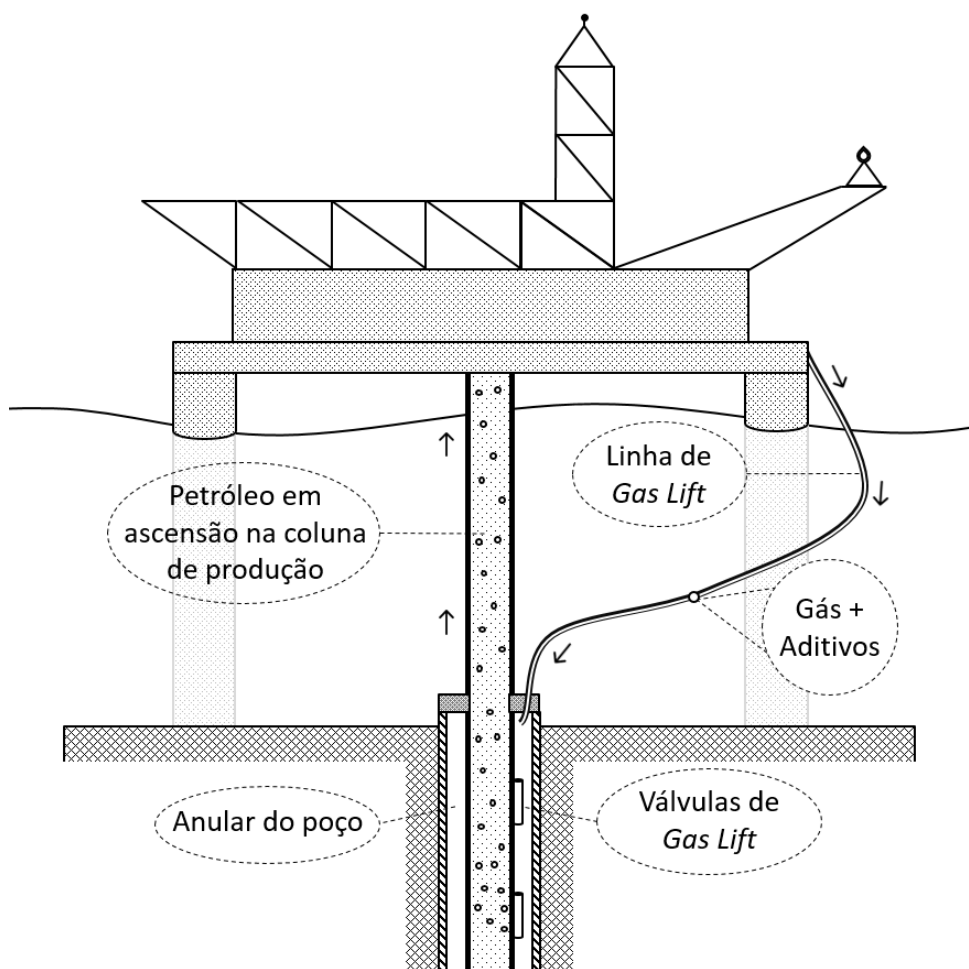
As operações que utilizam o sistema de elevação por *Gas Lift* costumam ocorrer sob altas pressões, nas quais os fluidos podem assumir estados termodinâmicos distintos aos que possuem sob condições ambiente. Desta forma, é importante estudar o comportamento termodinâmico das misturas de gás (geralmente metano) e dos aditivos químicos que escoam pela linha de injeção, com a finalidade de prever o comportamento termodinâmico do sistema.

Além do mais, as válvulas presentes no sistema de *Gas Lift* foram projetadas para operar apenas com gás. Assim, torna-se necessário avaliar termodinamicamente o fluido que escoar por tais válvulas, para verificar se a adição de aditivos na linha de injeção de gás do sistema de *Gas Lift*, tornou ou não a mistura presente na linha bifásica, ou seja, se além do gás, também há líquido presente no escoamento.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo modelar termodinamicamente a mistura metano-etanol em equilíbrio líquido-vapor (ELV), ao longo de uma linha de injeção de *Gas Lift*, nas condições de temperatura entre 277 e 313K e pressão de 100 a 250 bar. A linha contém, além do gás metano o aditivo químico inibidor de hidratos, etanol. A modelagem termodinâmica

Figura 1 – Ilustração da linha de *Gas Lift*, sendo utilizada para injeção de gás e aditivos em uma plataforma de petróleo.



Fonte: Próprio autor.

será implementada no *software* computacional *Matlab*, baseando-se no algoritmo sugerido por Assael et al. (1996), para a obtenção das curvas do Ponto de Bolha e Orvalho da mistura em questão. Ainda assim, os resultados obtidos serão comparados com os dados presentes no Estado da Arte deste estudo e também analisados sob as condições reais de aplicação para o problema, que são expressas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições reais de aplicação do problema.

Condições reais de aplicação	
Intervalo de pressão	100 a 250 bar
Intervalo de temperatura	4 a 40°C (277 a 313K)
Composição da mistura	98% metano + 2% etanol

Fonte: Próprio autor

1.4 Justificativa

É fundamental conhecer as características dos fluidos a serem injetados através de um sistema de *Gas Lift* em um poço de petróleo, para que seja possível evitar danos aos componentes hidráulicos do sistema de elevação, que possuem alto custo de aquisição e difícil acesso para manutenção. A modelagem termodinâmica proposta por este projeto será útil para qualquer poço de petróleo que utilize o sistema *Gas Lift* e opere com a mistura metano-etanol sob condições semelhantes às exibidas na Tabela 1. A partir dos dados de pressão e temperatura no ponto de interesse da linha de injeção, será possível determinar o estado termodinâmico da mistura.

Desta forma, este trabalho é uma oportunidade de aprofundamento dos conhecimentos adquiridos durante o curso de Engenharia Mecânica, pois abrange a área de Ciências Térmicas com foco em Termodinâmica, e também conhecimentos de Mecânica dos Fluidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda, da seção 2.1 até a 2.6, a fundamentação teórica necessária para a compreensão e o desenvolvimento do presente projeto de pesquisa em relação ao equilíbrio líquido-vapor. Na sequência (seção 2.7), o Estado da Arte é apresentado, abordando trabalhos experimentais que envolvem a mistura metano-etanol. A seção 2.8 introduz o uso de aditivos químicos como inibidores termodinâmicos de hidratos e a seção 2.9 revisa brevemente o funcionamento das válvulas presentes no sistema de *Gas Lift*. Por fim, a seção 2.10 realiza um desfecho ao capítulo.

2.1 Misturas

Uma mistura é formada por duas ou mais substâncias diferentes, sejam elas simples ou compostas. Esta mistura apresenta características físicas que variam em função da concentração de cada substância presente. Uma mistura de água e areia, por exemplo, pode ser realizada em diferentes proporções, de acordo com a necessidade de quem a fez (ATKINS; JONES, 2012). Para que o estado termodinâmico de uma mistura seja especificado, é necessário ter como entrada os valores de duas propriedades intensivas, como pressão e temperatura, além da composição das substâncias presentes (MORAN et al., 2011). Esta compreensão é necessária para o entendimento do conceito de equilíbrio líquido-vapor, abordado a seguir.

2.2 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

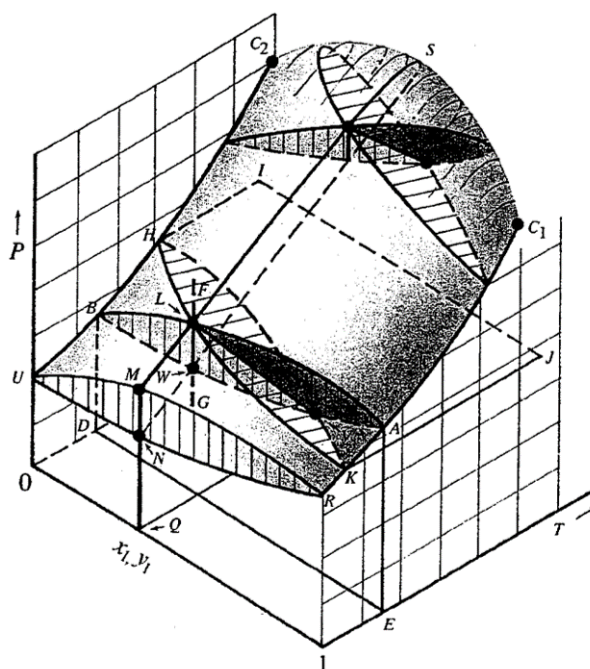
Assim como uma substância simples, uma mistura pode existir em diferentes fases, ou seja, diferentes formas físicas. As distintas fases de uma mistura são denominadas sólido, líquido e vapor e elas podem coexistir em determinados casos (ATKINS; JONES, 2012).

Quando uma mistura atinge um estado termodinâmico estável, supõe-se que o equilíbrio foi estabelecido. Este termo se refere a uma condição na qual as propriedades macroscópicas de um sistema não variam em função do tempo. Isso resulta em um estado onde há a igualdade de todos os potenciais que podem proporcionar mudanças no sistema (SMITH; NESS; ABBOTT, 2004). As medidas de composição necessárias para o entendimento do equilíbrio líquido-vapor são a fração molar da fase líquida (x_i) e a da fase vapor (y_i), onde o subscrito i representa a espécie em questão. Uma medida conveniente para analisar a tendência de uma espécie química se dividir entre as fases vapor e líquido é a razão de equilíbrio (K). A definição desta medida é dada a seguir e sua aplicação será útil no decorrer deste trabalho.

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

Para uma mistura binária, segundo a regra das fases, o número de propriedades necessárias para determinar o estado intensivo, ou seja, o estado descrito pelas propriedades termodinâmicas intensivas de um sistema é igual a três, sendo elas: pressão (P), temperatura (T) e uma fração molar. Assim é possível representar os estados de equilíbrio do sistema em um gráfico tridimensional P - T -composição, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama $P - T - x_1y_1$ para o equilíbrio líquido-vapor.



Fonte: Smith, Ness e Abbott (2004).

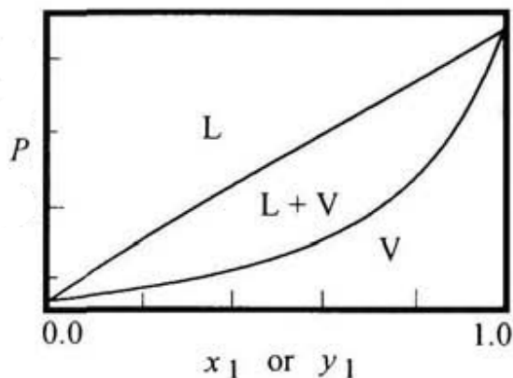
A superfície mostrada na figura contém os estados de equilíbrio do vapor e do líquido saturados das espécies 1 e 2, para um sistema binário. A superfície P - T - y_1 (inferior) representa os estados de vapor saturado. Já a superfície superior, P - T - x_1 , representa os estados de líquido saturado. Essas superfícies se interceptam ao decorrer das linhas $RKAC_1$ e $UBHC_2$, as quais representam as curvas de pressão de vapor vs. T das espécies puras 1 e 2. Entre os pontos C_1 e C_2 , que são os pontos críticos das espécies 1 e 2, na parte superior do diagrama, forma-se uma superfície arredondada. Os pontos críticos das inúmeras misturas das duas espécies encontram-se ao longo de uma linha no extremo arredondado (entre C_1 e C_2). Este "local geométrico" é definido como os pontos nos quais a fase líquida e vapor em equilíbrio se tornam idênticas. As demais superfícies e segmentos sinalizados na Figura 2 são para fins didáticos do livro citado e não serão abordados neste trabalho.

Para melhor compreensão, são utilizados gráficos de duas dimensões, com o eixo horizontal representando a composição e o eixo vertical representando a pressão (para uma temperatura constante) ou temperatura (para uma pressão constante).

Diagramas como esses são criados a partir das curvas dos pontos de bolha e das curvas dos pontos de orvalho. Um exemplo destas é ilustrado na Figura 2, pelas curvas UMR e

UNR , respectivamente. Elas representam o início da formação de uma segunda fase, partindo do estado líquido sub-resfriado ou vapor superaquecido, nesta sequência. Na região entre as duas curvas, coexistem as fases líquido e vapor, como ilustrado abaixo.

Figura 3 – Diagrama de equilíbrio líquido-vapor de um sistema binário.



Fonte: Adaptado de Assael et al. (1996).

Para determinar estas curvas, afim de se estabelecer as regiões bifásicas de uma mistura, é necessário conhecer algumas leis e propriedades termodinâmicas, que serão abordadas a seguir.

2.3 Lei de Raoult

Um dos modelos mais simples para analisar o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido-vapor é a lei de Raoult. Ela permite relacionar a fração molar da fase líquida com a da fase vapor de um sistema.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (2)$$

Entretanto, esta lei só é válida quando as seguintes hipóteses são assumidas: fase vapor como gás ideal e fase líquida como solução ideal. Desta forma, a equação (2) só pode ser utilizada em casos de pressões baixas ou moderadas e para espécies quimicamente similares.

De qualquer maneira, a lei pode ser utilizada para calcular os pontos de orvalho e os pontos de bolha de um sistema ELV. Estes pontos são conhecidos de acordo com a nomenclatura mostrada a na Tabela 2 e para calculá-los é necessário conhecer ao menos duas propriedades do sistema.

Tabela 2 – Nomenclatura utilizada no cálculo dos pontos de bolha e orvalho.

BOL P : Cálculo de y_i e P , dados x_i e T
ORV P : Cálculo de x_i e P , dados y_i e T
BOL T : Cálculo de y_i e T , dados x_i e P
ORV T : Cálculo de x_i e T , dados y_i e P

Determinando estes pontos para uma larga combinação de P , T e composição, torna-se possível esboçar o diagrama ELV, o qual é de interesse do presente trabalho. Porém, não será possível calcular estes pontos partindo da equação (2), pois as hipóteses simplificadoras não se aplicam ao sistema em questão (metano + etanol). Nas próximas seções, serão abordadas propriedades que possibilitam soluções reais para este problema, sem a utilização das hipóteses mostradas anteriormente.

2.4 Função de Gibbs e potencial químico

A energia livre de Gibbs (definida pela letra G) é uma função de estado que reúne os cálculos de variação de entropia do sistema e da vizinhança. Por este motivo, a partir dela é possível avaliar a espontaneidade de uma reação e também quanto trabalho de expansão pode-se obter de um sistema. Nos problemas de termodinâmica, comumente utiliza-se a variação desta energia (ΔG), que é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

A energia livre de Gibbs ainda é importante na análise de equilíbrio de reações. Como foi dito anteriormente, esta energia está relacionada a espontaneidade de uma reação. Desta forma, a composição de uma mistura no estado de equilíbrio é aquela em que $\Delta G = 0$. Se uma mistura de espécies químicas não está em estado de equilíbrio, qualquer reação que ocorra à pressão e temperatura constantes, leva à diminuição da energia de Gibbs total do sistema, até atingir o seu valor mínimo, no qual é estabelecido o equilíbrio.

Dentre as propriedades molares parciais, a função parcial de Gibbs possui grande utilidade para a análise de comportamento de misturas, principalmente quando a análise envolve equilíbrio de fases. Para um componente i , a função parcial de Gibbs, chamada de potencial químico, é dada pela seguinte expressão:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (4)$$

Para um sistema fechado de apenas duas espécies e duas fases em equilíbrio, as fases estão "abertas" uma a outra, podendo ocorrer transferência de massa entre elas. Entretanto, como a energia livre de Gibbs é zero no estado de equilíbrio, é válida a seguinte relação:

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta} \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

Onde α e β representam as fases do sistema. Em resumo, o potencial químico de cada espécie presente na mistura é o mesmo nas duas fases. Entretanto, como a energia livre de Gibbs, e por consequência, o potencial químico, são definidos em função da entalpia e da

entropia (equação (3)) e muitas vezes estes valores são desconhecidos, uma nova propriedade foi estabelecida para a aplicação de critérios de equilíbrio. Esta é denominada fugacidade e facilita o estudo do equilíbrio de fases pois independe da obtenção das propriedades citas acima (SMITH; NESS; ABBOTT, 2004).

2.5 Fugacidade

A fugacidade é uma necessária e importante propriedade para descrever o equilíbrio de um sistema. Ela foi introduzida por Lewis, em 1901, com a tarefa de expressar o potencial químico de uma forma mais generalizada e em função de uma propriedade que pudesse ser mensurada facilmente. Assim, Lewis sugeriu a fugacidade como a pressão real de um componente (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). A relação proposta por Lewis, entre o potencial químico (μ_i) e a fugacidade (f_i) da espécie i de uma mistura, é dada por:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (6)$$

Onde μ_i^0 e f_i^0 são valores arbitrados mas não podem ser escolhidos independentemente (quando se escolhe um deles, o outro é fixado). Para um gás ideal, a fugacidade equivale à própria pressão (P), e para uma mistura de gases ideais ela equivale à pressão parcial do componente em questão ($y_i P$) (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999). Continuando-se a análise da relação entre potencial químico e fugacidade, para uma mistura binária com apenas duas fases (α e β), obtém-se:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} \quad (7)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{0\beta}} \quad (8)$$

Rearranjando as equações e considerando que o potencial químico para cada componente é o mesmo pra as duas fases do sistema equação (5), conclui-se que:

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta} \quad (9)$$

Além disso, uma nova propriedade foi estabelecida a partir do conceito de fugacidade, que é o coeficiente de fugacidade, dado pelo símbolo ϕ_i , definido por:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{P} \quad (10)$$

A partir deste coeficiente é possível relacionar as frações molares das fases vapor (y_i) e líquido (x_i) de uma mistura. Assumindo que sob P e T constantes, a fugacidade f_i^V é proporcional à fração molar y_i , e o mesmo é válido para f_i^L e x_i (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999), segue que:

$$f_i^V = f_i^L \implies f_i^V y_i = f_i^L x_i$$

Dividindo os termos por P , se obtém:

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (11)$$

O coeficiente de fugacidade é geralmente empregado na análise do ELV, a partir das equações de estado cúbicas, a serem abordadas na seção seguinte.

2.6 ELV a partir de equações de estado cúbicas

Uma das formas de estudar o ELV é a partir das equações de estado cúbicas. Elas são chamadas desta forma pois podem ser escritas como função cúbica do volume molar (V_m) ou do coeficiente de compressibilidade (Z). Uma delas, é a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) que, segundo Assael et al. (1996), possui uma precisão aceitável, principalmente pelo fato de possuir termos ajustados para a pressão de vapor dos componentes e também pela utilização do fator acêntrico, ω (relacionado com a excentricidade das moléculas). A equação de SRK pode ser utilizada para substâncias puras ou misturas, onde para misturas a equação é a seguinte:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - B^2 - B)Z - AB = 0 \quad (12)$$

onde:

$$A = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (13)$$

$$B = \sum_{i=1}^n x_i B_i \quad (14)$$

e,

$$A_i = 0.42747 \alpha_i \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}^2} \quad (15)$$

$$B_i = 0.08664 \frac{P_{r,i}}{T_{r,i}} \quad (18)$$

$$a_i = 0.42747 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \quad (16)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (19)$$

$$\alpha_i = [1 + n_i(1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (17) \quad n_i = 0.48508 + 1.55171\omega_i - 0.15613\omega_i^2 \quad (20)$$

Nestas relações, P_r representa a pressão reduzida, dada por P/P_c , onde P_c é a pressão crítica. O mesmo vale para a temperatura reduzida $T_r = T/T_c$. O termo ω_i representa o fator acêntrico, que será abordado mais a frente.

Esta equação, no cálculo do ELV, é utilizada pra obter o coeficiente de fugacidade, abordado da seção 2.5 e entre outras propriedades que não são de interesse deste trabalho.

A relação, a partir da equação de SRK, que envolve a obtenção explícita do coeficiente de fugacidade (ϕ_i), é dada por:

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_{j=1}^N x_j(1-k_{ij})\sqrt{(a_i\alpha_i)(a_j\alpha_j)} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (21)$$

Além destes fatores, a equação cúbica de estado (12) também é função do coeficiente de compressibilidade Z . Este coeficiente é geralmente empregado como um fator de correção ao comportamento ideal dos gases ($V_{real} = Z V_{ideal}$, onde V representa o volume). Sua determinação é obtida de forma específica para a fase vapor (Z^V) e para a fase líquida (Z^L) e também é especial para cada equação de estado cúbica. Para a relação de SRK, Z^V pode ser determinado iterativamente por:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \epsilon\beta}{(Z + \beta)(Z + \sigma\beta)} \quad (22)$$

onde,

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \quad (23) \quad q = \frac{\Psi \alpha(T_r, \omega)}{\Omega T_r} \quad (24)$$

Os fatores $\alpha(T_r)$, σ , ϵ , ω e Ψ serão ilustrados adiante. Para o coeficiente de compressibilidade da fase líquido (Z^L), o cálculo também é feito iterativamente a partir da equação:

$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right) \quad (25)$$

Para as equações (22) e (25), em conjunto com os as relações β e q , são válidos:

Tabela 3 – Especificação dos parâmetros da equação de estado de SRK.

Eq. de Estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	ω	Ψ
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^*$	1	0	0,08664	0,42748

* $\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$

Fonte: Adaptado de Smith, Ness e Abbott (2004).

É importante notar que as equações (13) e (21) são dependentes do fator de interação k_{ij} . Tal fator é dependente dos componentes da mistura em estudo e é utilizado como um ajuste para as expressões que os contemplam. Desta forma, a modelagem da equação cúbica de estado resulta em uma aproximação mais satisfatória, pois considera as características dos elementos da mistura em questão. Cabe citar que este fator é geralmente obtido através da aplicação das condições de equilíbrio líquido-vapor para dados experimentais, visto que

não há uma expressão fundamentada na literatura para o cálculo do fator k_{ij} em função das propriedades dos componentes da mistura.

Como foi dito no início desta seção, o fator acêntrico ω_i , é um dos responsáveis pela precisão da equação de estado cúbica de SKR. Ele possibilita melhoras significativas nos resultados obtidos a partir destas equações envolvendo fluidos complexos, pois difere do conceito introduzido pelo Teorema dos Estados Correspondentes. Este último define que o fator de compressibilidade (Z) possui aproximadamente o mesmo valor para gases à mesma pressão e temperatura reduzidas. Entretanto, esse princípio só é aplicável para fluidos formados por moléculas esféricas. Desta forma, o fator acêntrico introduziu uma correção deste conceito para moléculas não-esféricas (SMITH; NESS; ABBOTT, 2004). Ele foi introduzido por K. S. Pitzer e é definido por:

$$\omega_i \equiv -1 - \log (P_{r,i}^{sat})_{T_r=0.7} \quad (26)$$

É importante citar que a equação (26) mostra apenas a definição do fator acêntrico. Sua utilização é geralmente realizada a partir de valores tabelados (disponíveis na literatura) que são constantes em função da temperatura.

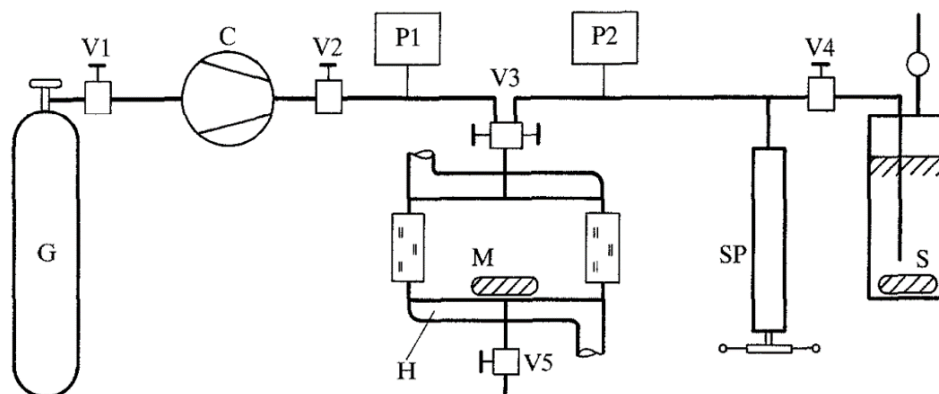
Com todos estes parâmetros definidos, torna-se possível aplicar a metodologia, a ser abordada no capítulo 3, para o estudo do equilíbrio líquido-vapor da mistura metano-etanol.

2.7 Estado da arte

Dois estudos sobre o ELV da mistura metano/etanol foram publicados na década de 1990. Ambos possuem caráter experimental, no qual, a partir de práticas em laboratórios, foram captados alguns pontos das linhas dos pontos de bolha (P_x) e orvalho (P_y), para a mistura líquido-vapor.

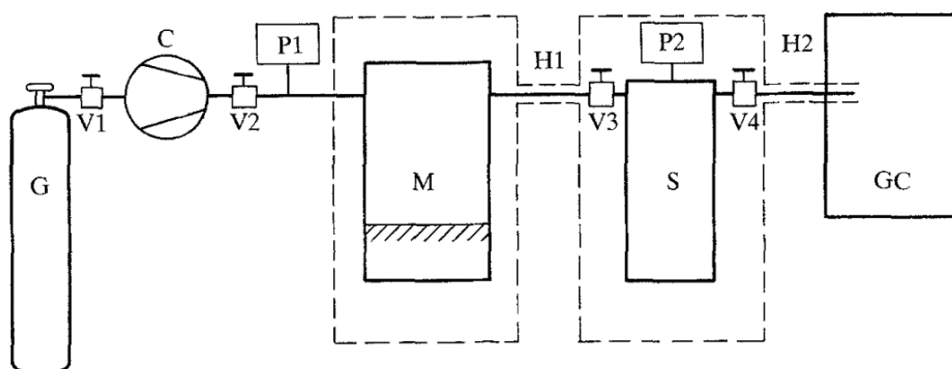
Um dos estudos, realizado na Alemanha por Brunner e Hültenschmidt (1990), conduzido pela fabricante de componentes químicos *BASF*, teve como objetivo obter as medidas de algumas misturas binárias sob alta pressão contendo etanol. Dentre estas misturas, a dupla metano-etanol foi avaliada a temperaturas entre 298,15 e 498,15K sob diversas pressões, que serão exibidas mais a frente em um gráfico. O experimento foi realizado da seguinte forma: sob moderadas a altas frações molares de etanol, as pressões de bolha e de orvalho foram captadas visualmente através de duas células óticas de alta pressão (método sintético). Para baixas frações molares de etanol, a composição da mistura era determinada por cromatografia gasosa (método analítico). Um esquema dos aparatos utilizados no experimento é mostrado nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Diagrama esquemático do aparato utilizado no método sintético. G, reservatório de gás; C compressor de diafragma; M, célula óptica de alta pressão; H, isolamento; P1, P2, transdutores de pressão; SP, válvula-parafuso de alta pressão; S, reservatório de etanol.



Fonte: Brunner, Hültenschmidt e Schlichthärle (1987).

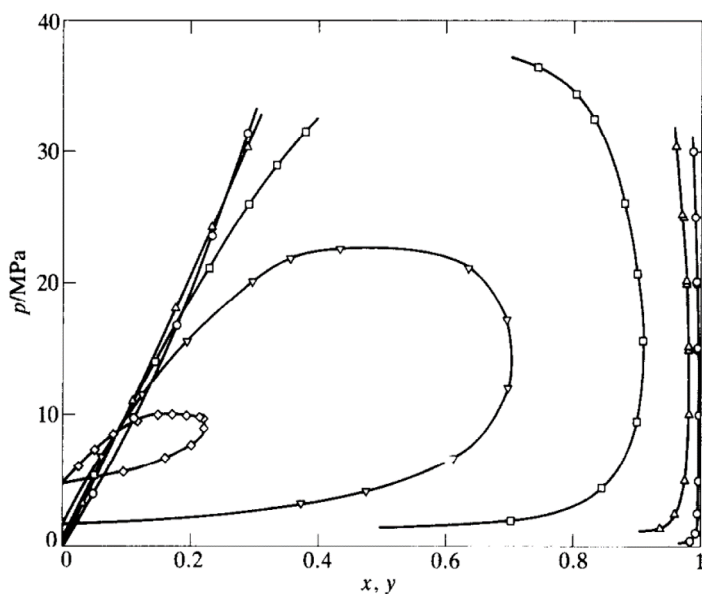
Figura 5 – Diagrama esquemático do aparato utilizado no método analítico. G, reservatório de gás; C, compressor de diafragma; M, célula de medição contendo etanol; S, célula de amostragem; GC, cromatógrafo gasoso; V1 a V4, mini-válvulas de 1.6mm; P1, P2, transdutores de pressão; H1, H2, capilares aquecidos por óleo; - - - seções de temperatura controlada.



Fonte: Brunner, Hültenschmidt e Schlichthärle (1987).

As pressões foram avaliadas via *strain-gauges*. O erro estimado destas medições é menor que 0,002 MPa. As medidas de temperatura foram realizadas por um termopar revestido em aço, com erros na ordem de 0,5 K para o intervalo de temperaturas utilizado. Na Figura 6, são mostrados os gráficos obtidos para a mistura binária metano-etanol para temperaturas fixas.

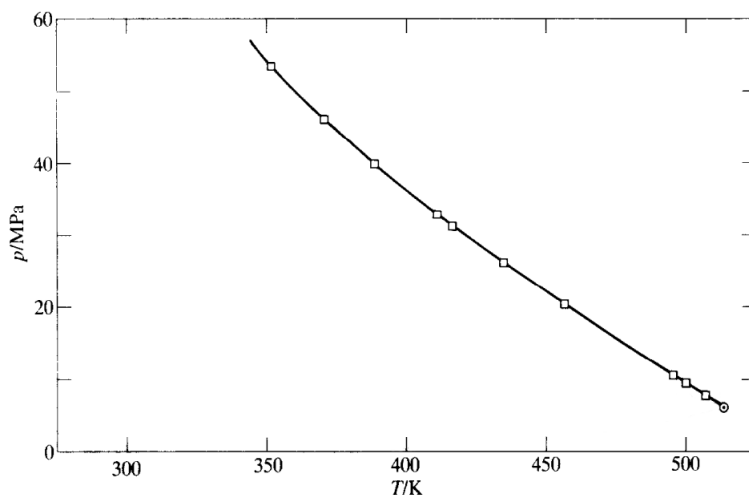
Figura 6 – Equilíbrio de fases isotérmico da mistura metano-etanol. ○, 298.15K; △, 348.15K; □, 398.15K; ▽, 448.15K; ◇, 498.15K.



Fonte: Brunner e Hültenschmidt (1990).

Além destas medidas, também foram obtidos os valores do estado crítico para a mistura em questão, que formam os pontos no gráfico $P(T)$, exibido a seguir.

Figura 7 – Curva $P(T)$ crítica da mistura metano-etanol.



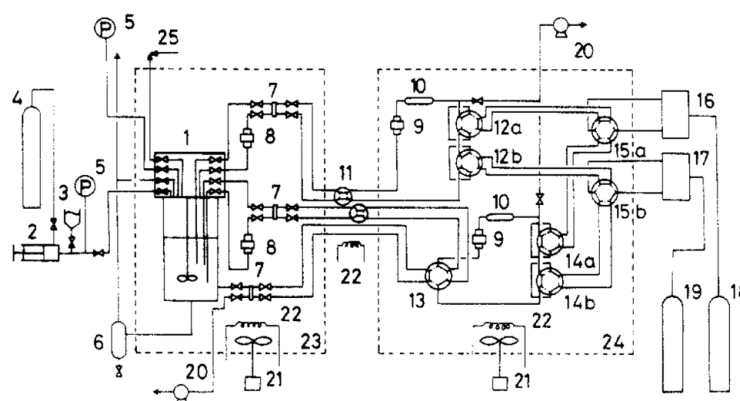
Fonte: Adaptado de Brunner e Hültenschmidt (1990).

Além destes resultados, o estudo alemão não realizou demais análises experimentais com relação à mistura metano-etanol e também não promoveu comparações com resultados obtidos via modelos termodinâmicos.

Em outro trabalho, Suzuki et al. (1990) tiveram como objetivo analisar os produtos das reações globais e intermediárias da produção de álcool a partir do *syngas* (gás composto

por monóxido de carbono e hidrogênio). Desta forma, a mistura metano-etanol foi avaliada com a justificativa de escassos estudos relacionados na literatura. O estudo também reportou o desenvolvimento de um aparato para a avaliação do equilíbrio de fases, utilizado para atingir os resultados do estudo. Um esquema deste aparato é mostrado na figura abaixo.

Figura 8 – Diagrama esquemático do aparato utilizado. 1, célula de equilíbrio; 2, bomba de carga; 3, reservatório de líquido; 4, cilindro de amostragem de gás; 5, medidor de pressão; 6 tanque de drenagem; 7, verificador de amostras; 8-9, bomba magnética; 10, tanque de flash; 11, válvula de 4 vias; 12-15, válvula de 6 vias; 16-17, cromatógrafo de gás; 18, cilindro de Ar; 19, cilindro de He; 20, bomba de vácuo; 21, agitador; 22, aquecedor; 23-24 banho de ar; 25, válvula de segurança.



Fonte: Suzuki et al. (1990).

As medidas do procedimento foram realizadas via cromatografia gasosa nas temperaturas de 313,4 e 333,4 K, variando-se assim a pressão. O erro estimado das medidas de temperatura é de 0,2 K e para os valores de pressão obtidos é de 0,02 MPa. Os resultados obtidos para a mistura em estudo são exibidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Equilíbrio líquido-vapor da mistura metano(1)-etanol(2).

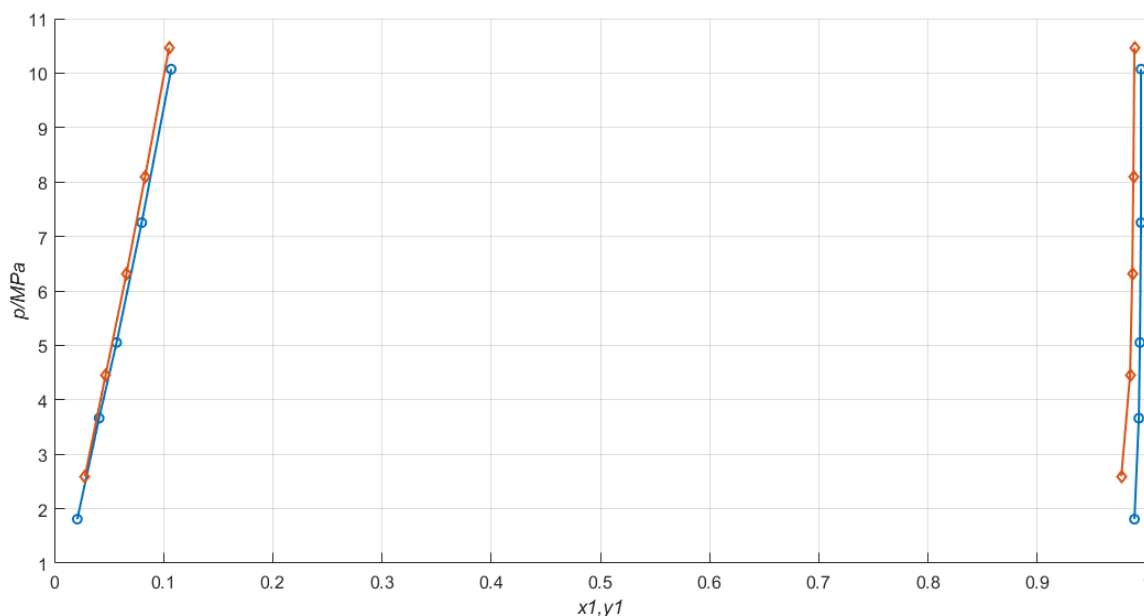
P, MPa	x(1)	y(1)	P, MPa	x(1)	y(1)
313.4K					
1.808	0.021	0.989	7.254	0.080	0.995
3.662	0.041	0.993	10.073	0.107	0.995
5.052	0.057	0.994			
333.4K					
2.594	0.028	0.977	8.089	0.083	0.988
4.460	0.047	0.985	10.464	0.105	0.989
6.311	0.066	0.987			

Fonte: Suzuki et al. (1990).

Como o estudo não gerou resultados gráficos para estes componentes, um gráfico com os pontos mostrados na tabela acima foi gerado via *software Matlab*. O gráfico mostrado na

Figura 9, também mostra uma curva ligando os pontos obtidos no experimento.

Figura 9 – Equilíbrio de fases isotérmico da mistura metano-etanol. ○, 313.4K; ◇, 333.4K.



Fonte: Suzuki et al. (1990).

Por fim, o estudo não realizou comparações com curvas obtidas através de modelos termodinâmicos, apenas comentou que as misturas envolvendo etano e dióxido de carbono (também analisadas juntamente com um álcool), apresentaram maior solubilidade em álcool do que o metano, como esperado, de acordo com a literatura.

2.8 Inibidores químicos de hidratos

Segundo Sloan et al. (2011), hidratos de gás natural são sólidos cristalinos denominados clatratos. Eles são baseados em moléculas de água (fisicamente semelhantes ao gelo), nas quais estruturas parafínicas, ou seja, gases como metano e propano, são capturados dentro de cavidades de moléculas de água.

Apesar do foco deste capítulo ser a fundamentação teórica relacionada à modelagem termodinâmica de uma mistura em equilíbrio líquido-vapor, não deixa de ser necessário esclarecer a aplicação prática deste estudo. Ela, está relacionada à inibição de hidratos em tubulações de petróleo, a partir da injeção de etanol pela linha de *Gas Lift*.

A formação de hidratos em tubulações de gás natural se tornou evidente a partir do século XX, quando a indústria do gás natural começou a se expandir rapidamente e os processos de produção passaram a ocorrer sob altas pressões. Esta condição tornou a formação de hidratos na tubulação mais propícia, ainda que, antes dos anos de 1930, a formação desta inclusão não fosse bem compreendida e frequentemente assumida como acumulação de gelo

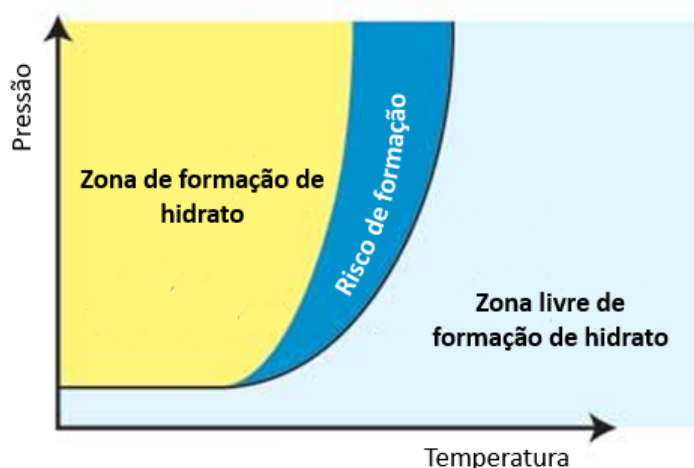
nas tubulações (CARROLL, 2009). Ainda nessa década, E. G. Hammerschmidt demonstrou que não se tratava de "gelo", mas sim, da formação de hidratos, que são resultado da mistura de componentes do gás natural com água.

As ligações de hidrogênio presentes na molécula de água são as responsáveis pela formação dos hidratos. Essas ligações causam o alinhamento orientado das moléculas de água, que na presença de alguns componentes específicos (presentes no gás natural), estabilizam as moléculas alinhadas e formam um precipitado sólido, o hidrato. As moléculas de água são geralmente chamadas de moléculas "hospedeiras", e os outros componentes que estabilizam o cristal são chamados de "formadores". Os cristais de hidrato possuem uma estrutura tri-dimensional complexa, na qual as moléculas de água formam uma célula, aprisionando as estruturas "formadoras". Ainda assim, existem três condições necessárias para que a formação de hidratos ocorra (CARROLL, 2009). São elas:

1. Combinação ideal de pressão e temperatura (geralmente favorecida por alta pressão e baixa temperatura).
2. Presença de um formador de hidrato, como por exemplo, metano, etano e dióxido de carbono.
3. Quantidade suficiente de água.

A Figura 10 exibe um gráfico P vs. T , no qual a região típica de formação de hidrato é sinalizada. Nela, percebe-se a condição descrita no item 1, acima, ou seja, o favorecimento da formação de hidrato em altas pressões e baixas temperaturas.

Figura 10 – Região de formação de hidrato no diagrama P vs. T .



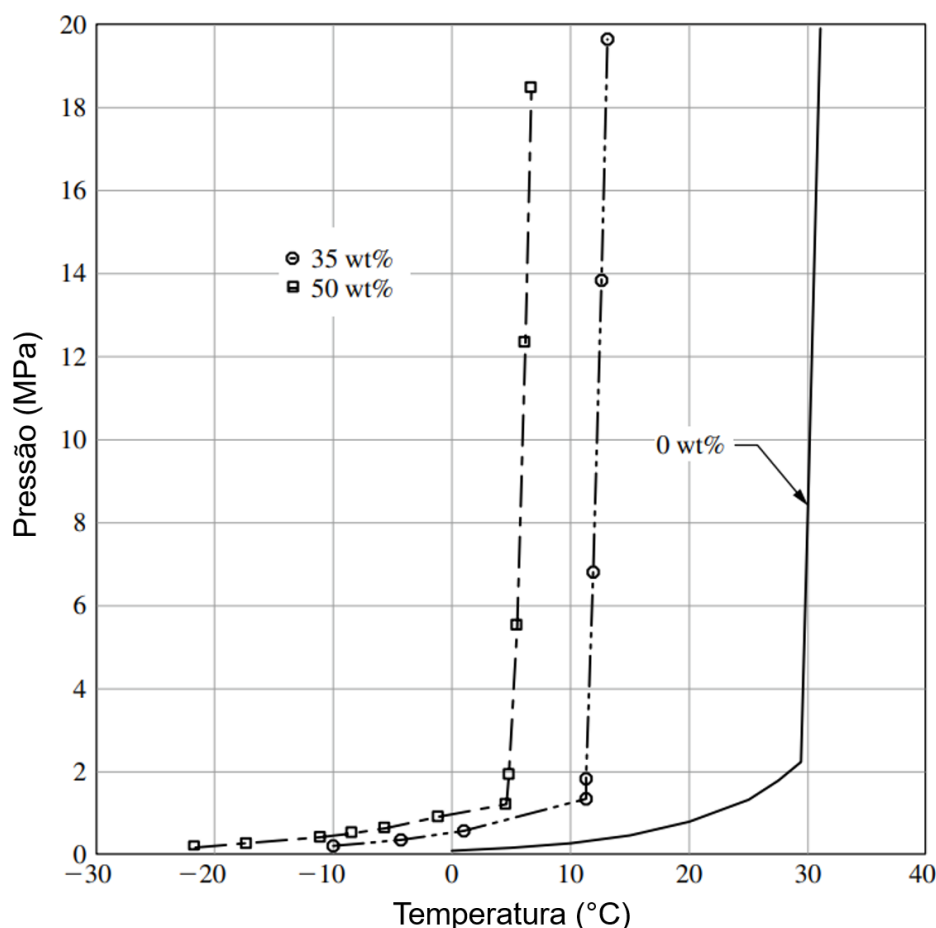
Fonte: Próprio autor.

Estudos relacionados à formação de hidratos vêm se tornando cada vez mais presentes na indústria de óleo e gás, visto que a precipitação em questão é extremamente prejudicial ao processo de produção desses hidrocarbonetos. A formação dos cristais sólidos, citada anteriormente, além de prejudicar o escoamento do processo extrativo, pode também ser

perigosa (SLOAN et al., 2011). Todos os anos ocorrem danos a colaboradores e equipamentos da indústria do óleo e gás gerando altos prejuízos às empresas do ramo. Uma das formas de evitar este problema é a partir da injeção de determinadas substâncias no escoamento, capazes de inibir a formação dos hidratos.

Solventes polares, como por exemplo, sais iônicos e álcoois, são substâncias conhecidas por inibirem a formação de hidratos. Eles têm a capacidade de reduzir a temperatura ou aumentar a pressão de formação dessas precipitações, evitando que elas se precipitem na tubulação. A Figura 11 demonstra o efeito inibidor de um álcool. A linha cheia representa as condições de pressão e temperatura ideais para a precipitação de sulfeto de hidrogênio (um tipo de hidrato), sem a ação de inibidores. Já as linhas com os símbolos \circ e \square , representam os pontos de P e T , para os quais haverá formação de H_2S para uma mistura com 35 e 50%, respectivamente, em massa de metanol na mistura água-álcool.

Figura 11 – Efeito inibidor do metanol no hidrato sulfeto de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de: Carroll (2009).

Neste gráfico, a combinação de P e T à direita de cada linha está livre da formação de hidratos, enquanto a região à esquerda está propícia à formação destes. Observa-se que

com a ação do inibidor, a curva é deslocada para a esquerda, diminuindo as combinações de pressão e temperatura nas quais se formam hidratos.

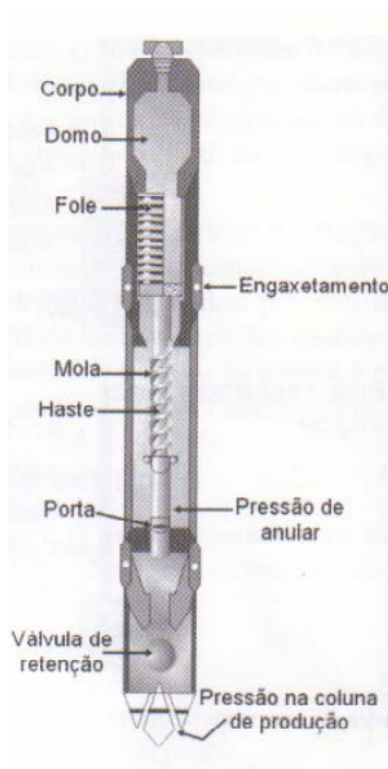
Ainda assim, é possível visualizar que o inibidor não previne a formação do hidrato, mas sim, altera suas P e T de precipitação. Segundo Carroll (2009), existem diversos métodos para calcular o percentual ideal de inibidor a ser utilizado, de acordo com as condições reais presentes na aplicação. Entretanto, abordar estas metodologias não está no escopo deste trabalho.

2.9 Válvulas de *Gas Lift*

A análise termodinâmica sugerida por este estudo está relacionada com o funcionamento das válvulas do sistema de *Gas Lift*, visto que a operação destas pode ser comprometida caso a fase líquida esteja presente no escoamento. Desta forma uma breve revisão da literatura sobre as válvulas utilizadas no sistema em questão foi elaborada.

A principal função de tais componentes é controlar o fluxo de gás do anular para o interior da coluna de produção. O gás injetado é responsável pela diminuição da massa específica do fluido em extração, facilitando a sua ascensão (THOMAS, 2001). A Figura 12 mostra uma válvula típica de *Gas Lift* em corte, indicando as suas partes principais. Não faz parte do escopo deste estudo descrever cada uma das partes, mas sim explicar brevemente como a válvula opera.

Figura 12 – Válvula típica de *Gas Lift*.



Fonte: Adaptado de: Thomas (2001).

A válvula é "pressurizada" com a pressão de anular e é aberta assim que esta pressão vence a pressão da mola e do nitrogênio (presente no interior do domo). A válvula volta a fechar quando a pressão de anular não é mais suficiente para vencer a pressão da mola e do nitrogênio (THOMAS, 2001). Desta forma, observa-se que a válvula de *Gas Lift* possui um funcionamento puramente pneumático e por conta disso, a presença da fase líquida escoando entre seus componentes pode causar danos aos mesmos.

2.10 Considerações Finais do Capítulo

Este capítulo propôs uma breve abordagem teórica sobre os principais temas envolvidos neste trabalho: equilíbrio líquido-vapor, formação de hidratos e válvulas do sistema de *Gas Lift*. Tal abordagem é fundamental para que o objetivo deste trabalho, ou seja, a modelagem termodinâmica em questão, possa ser compreendida e realizada.

Ainda assim, no Estado da Arte deste capítulo, apenas dois artigos de caráter experimental, relacionando a mistura de interesse deste trabalho, foram encontrados na literatura. Desta forma, o presente estudo propõe uma análise pouco difundida na bibliografia, que pode servir como incentivo para demais estudos do ramo.

3 METODOLOGIA

Na seção 3.1 deste capítulo é descrita a metodologia utilizada para o desenvolvimento do programa utilizado para a modelagem termodinâmica do problema em questão. A seção 3.2 exhibe as propriedades dos componentes (misturas) utilizados nas simulações.

3.1 Descrição da Metodologia

O presente trabalho segue uma metodologia que se resume nas seguintes etapas:

1. Revisão bibliográfica do equilíbrio líquido-vapor, formação de hidratos e válvulas do sistema de *Gas Lift*, além da busca de artigos de caráter experimental que envolvessem a mistura metano-etanol;
2. Implementação/simulação termodinâmica do problema via *software Matlab*;
3. Análise dos resultados, comparando com aqueles encontrados na literatura;
4. Redação do trabalho.

A primeira etapa consiste na obtenção de conhecimento para realizar o estudo. Como já foi mostrado no capítulo anterior, uma das formas de se obter o diagrama ELV de uma mistura é a partir da aplicação de uma equação de estado cúbica. Dentre elas, a de Soave-Redlich-Kwong é uma opção que gera resultados confiáveis, segundo Smith, Ness e Abbott (2004). Seu desdobramento foi mostrado na seção 2.6 do capítulo 2. A partir dela, aplicando-se o algoritmo proposto por Assael et al. (1996), é possível obter as curvas de ponto de bolha e de orvalho para a mistura desejada. O algoritmo mencionado, para o cálculo dos pontos de bolha, é mostrado na Figura 13.

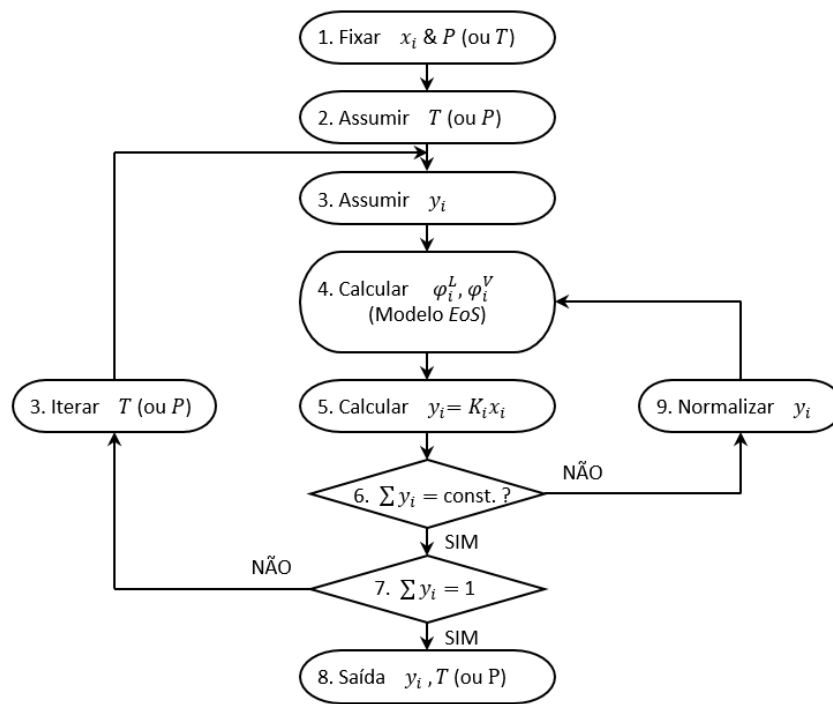
Cada etapa do algoritmo é explicada a seguir. Para melhor compreensão, itens que utilizam equações já mencionadas no texto tiveram as mesmas re-exibidas.

1. A composição do líquido $x_i (i = 1, 2, \dots, n)$ e a pressão P ou temperatura T , devem ser especificadas.
2. Um valor inicial para a pressão ou temperatura não especificado no item 1, deve ser estabelecido. Geralmente utiliza-se a lei de Raoult, equação (2), para calcular este valor.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (2)$$

3. Valores iniciais para a composição da fase vapor são assumidos $y_i (i = 1, 2, \dots, n)$. A soma $s = \sum y_i$, deve ser calculada.
4. Calculam-se os coeficientes de fugacidade ϕ_i^V e ϕ_i^L de cada componente para a pressão, temperatura e composição assumidos. Este cálculo envolve a resolução de uma equação de estado (*EoS*), como a equação (21), para a obtenção explícita dos coeficientes em questão.

Figura 13 – Algoritmo para cálculo dos pontos de bolha a partir de uma equação de estado.



Fonte: Traduzido de Assael et al. (1996).

$$\ln \phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_{j=1}^N x_j(1-k_{ij}) \sqrt{(a_i\alpha_i)(a_j\alpha_j)} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (21)$$

5. Novas aproximações para a fração molar da fase vapor são calculados a partir da equação: $y_i = x_i K_i$, visto que a razão de equilíbrio também pode ser obtida por: $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$.
6. A nova soma $s = \sum y_i$ deve ser calculada. Se seu valor for igual ao da soma calculada no item 3, proceder para o passo 7, caso contrário, passar para o item 9.
7. Uma vez que um valor constante de s é obtido em função da pressão ou temperatura assumida no item 2, deve-se verificar se $s = 1$. Se positivo proceder para o passo 8, caso contrário, passar para o item 10.
8. Uma solução que satisfaz os requisitos termodinâmicos para o equilíbrio térmico e de fases foi obtida.
9. Calcula-se os valores normalizados para as frações molares da fase vapor, $y'_i = y_i/s$. A partir do valor normalizado, retorna-se ao item 4.
10. Uma nova estimativa para a temperatura (ou pressão) arbitrada no item 2 deve ser feita. Se $s > 1$, a temperatura (ou pressão) assumida é muito alta (ou baixa). Se $s < 1$, o contrário é válido.

O processo descrito acima é referente ao cálculo dos pontos de bolha de um diagrama ELV. Para o cálculo dos pontos de orvalho o procedimento é semelhante. Entretanto, no item

1, deve-se pré estabelecer a fração molar da fase gasosa y_i , no lugar de x_i . Assume-se a fração molar na fase líquida x_i no lugar de y_i , no item 3, no qual a soma s deve assumir: $s = \sum x_i$. A partir da equação mostrada no item 5, isola-se a fator x_i , para obter a nova aproximação desta propriedade. A normalização do item 9 também deve ser realizada em função da fração molar da fase líquida: $x'_i = x_i/s$. O propósito deste trabalho é elaborar a modelagem do diagrama ELV a partir de temperaturas pré-definidas. Desta forma, tal diagrama será construído a partir do cálculo dos pontos: *BOL P* e *ORV P*, explicados na seção 2.2.

A segunda etapa da metodologia, ou seja, a implementação do algoritmo, foi feita via *Matlab*, os resultados gerados serão apresentados e discutidos no capítulo 4. O diagrama ELV para a mistura metano-etanol foi obtida e, a partir dele, tornou-se possível determinar a presença ou não de um escoamento bifásico através dos componentes do sistema de elevação artificial por *Gas Lift* sujeitos às condições descritas na Tabela 1. As temperaturas foram simuladas em Kelvin com um incremento de 4K entre elas.

3.2 Propriedades dos Componentes Simulados

A simulação chave deste estudo envolve os componentes metano e etanol, entretanto, no capítulo 4, outra mistura utilizada para realizar a validação do programa será abordada. Esta mistura envolve os componentes CO₂ e n-pentano.

Esta seção visa exibir quais foram as propriedades utilizadas como entradas, nos programas simulados, para os componentes citados acima. A Tabela 5 exibe tais propriedades, que são utilizadas principalmente nas equações de estado cúbicas abordadas na seção 2.6 do capítulo 2.

Tabela 5 – Propriedades dos componentes utilizados na simulação do programa desenvolvido.

	Metano	Etanol	CO ₂	n-pentano
T crítica (K)	190,56	513,92	304,12	469,70
P crítica (bar)	45,99	61,48	73,74	33,70
Fator acêntrico (ω)	0,011	0,649	0,225	0,252

Fonte: Adaptado de Smith, Ness e Abbott (2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

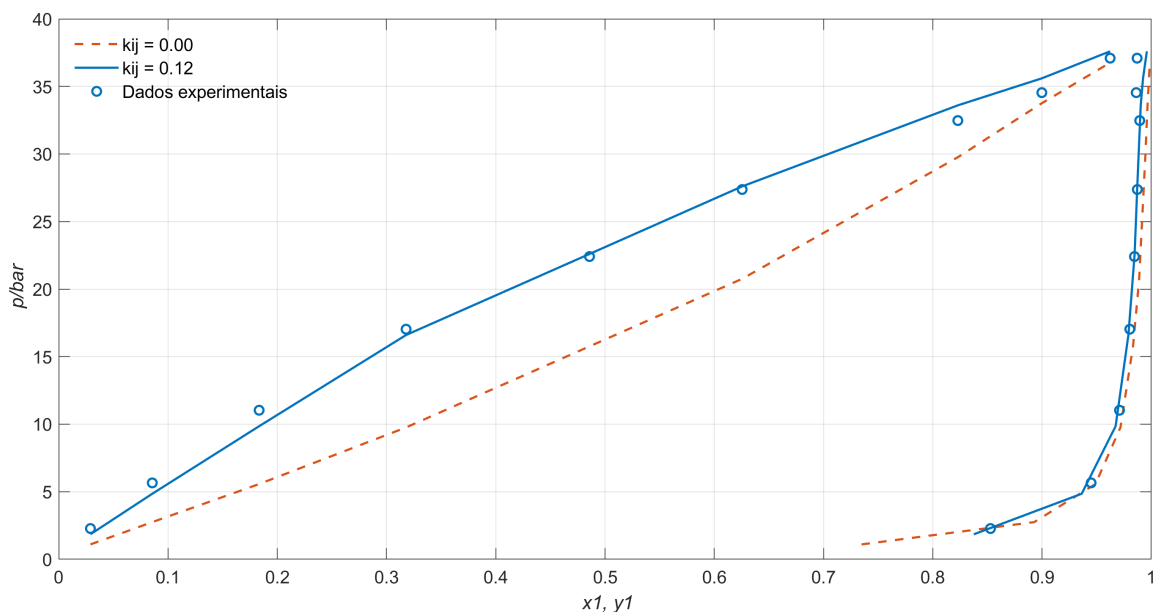
Este capítulo aborda os resultados e discussões gerados após a implementação e simulação do algoritmo exibido na Figura 13. A seção 4.1 mostra a validação do programa desenvolvido, enquanto a seção 4.2 exibe os resultados obtidos para a aplicação real do problema. A seção 4.3 discute os resultados obtidos até então.

4.1 Validação do algoritmo

Como os estudos relacionados com a mistura de interesse deste trabalho (metano-etanol) são escassos na literatura, uma análise prévia, envolvendo uma mistura que apresenta dados mais disseminados na bibliografia foi utilizada para validar o programa desenvolvido. Para tal análise, selecionou-se a mistura CO_2 -n-pentano, sugerida por Matsoukas (2012), que a utiliza em um exercício exemplo. Os dados experimentais a serem usados na validação foram extraídos do artigo de Besserer e Robinson (1973).

A simulação em questão possui como dados de entrada a temperatura T e a fração molar da fase líquida x_1 . Como dados de saída possui a pressão P e a fração molar da fase gasosa y_1 . É importante citar que para este exemplo o componente 1 é o dióxido de carbono e o componente 2 é o n-pentano. Os resultados gerados na simulação em comparação com os pontos experimentais obtidos por Besserer e Robinson (1973) são apresentados na Figura 14.

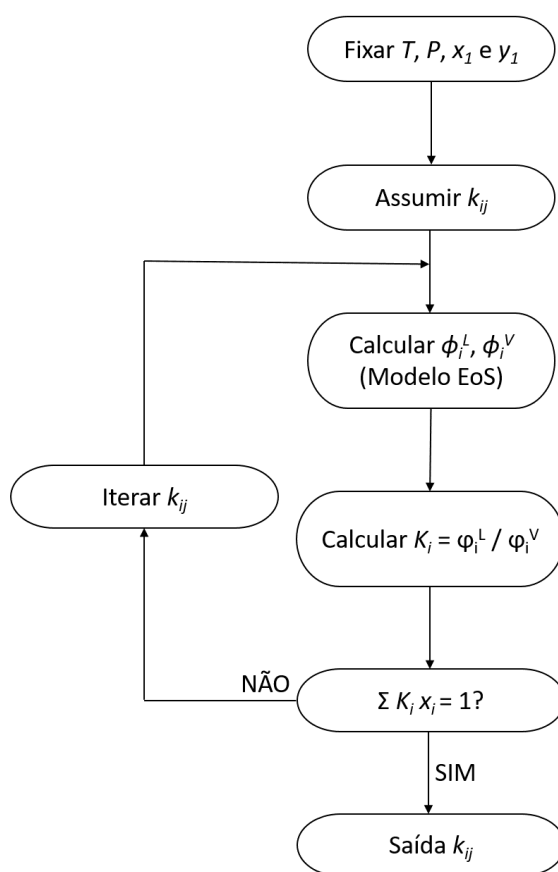
Figura 14 – Curva Px_1y_1 para a mistura $\text{CO}_2(1)$ -n-pentano(2).



Fonte: Próprio autor.

A linha pontilhada mostra o resultado obtido considerando o fator de interação como nulo ($k_{ij} = 0$). Observa-se que tal suposição ocasionou um erro considerável ao comparar os dados experimentais com os valores calculados. Desta forma foi necessário obter o fator de interação para a mistura CO₂-n-pentano, a partir dos dados publicados no artigo de referência. Para isso, utilizou-se o programa já implementado, considerando os dados experimentais (P , T , x_1 e y_1) como entradas e apenas o fator k_{ij} como saída. A Figura 15 demonstra o passo a passo utilizado para obter o fator de interação para cada um dos pontos experimentais. Inicialmente, a partir de um ponto experimental, fixou-se P , T , x_1 e y_1 e assim assumiu-se um valor de k_{ij} . Para estes dados, aplicou-se as equações de SRK e calculou-se a razão de equilíbrio K . A partir deste ponto, o somatório de $K_i x_i$ para os dois componentes da mistura foi verificado, se seu valor resultava em 1, o fator k_{ij} assumido era dado com saída, caso contrário um novo valor de k_{ij} era simulado até que a verificação fosse satisfeita.

Figura 15 – Esquema utilizado para obtenção do fator de interação k_{ij} .



Fonte: Próprio autor.

Assim, obtiveram-se os valores de k_{ij} para os dados presentes no estudo de Besserer e Robinson (1973) (exibidos na Tabela 6) e, adotou-se o valor médio destes ($k_{ij} = 0,12$) como o fator de interação para a obtenção da curva contínua presente na Figura 14. É notável a influência que o fator gera na obtenção da curva Px_1y_1 como pode ser visto no gráfico. Tal

influência também pode ser observada na Tabela 7, que mostra os erros calculados para os dois valores de k_{ij} . O erro médio considerando o fator k_{ij} obtido teve uma redução considerável de mais de 75% em relação ao fator k_{ij} nulo.

Tabela 6 – Valores de k_{ij} obtidos para os dados experimentais de Besserer e Robinson (1973).

T(K)	P(bar)	x1	y1	k_{ij}
277,65	2,28	0,03	0,85	0,17
277,65	5,65	0,09	0,94	0,15
277,65	11,03	0,18	0,97	0,14
277,65	17,03	0,32	0,98	0,13
277,65	22,41	0,49	0,98	0,11
277,65	27,37	0,63	0,99	0,11
277,65	32,47	0,82	0,99	0,10
277,65	34,54	0,90	0,99	0,07
Valor médio				0,12

Fonte: Próprio autor.

Tal influência do fator de interação, evidenciada na validação do programa, foi considerada no decorrer deste trabalho para a obtenção das curvas nas condições reais de operação, a serem demonstradas na seção 4.2.

Tabela 7 – Valores dos erros em relação aos dados experimentais de Besserer e Robinson (1973) para os dois valores de k_{ij} simulados.

Besserer e Robinson (1973)	Pressão (bar)			
	Presente estudo			
	$k_{ij} = 0,00$	erro	$k_{ij} = 0,12$	erro
2,28	1,1	51,7%	1,85	18,7%
5,65	2,75	51,4%	4,85	14,2%
11,03	5,57	49,5%	9,85	10,7%
17,03	9,76	42,7%	16,6	2,5%
22,41	15,76	29,7%	22,6	-0,9%
27,37	20,76	24,2%	27,6	-0,8%
32,47	29,76	8,4%	33,6	-3,5%
34,54	33,76	2,3%	35,6	-3,1%
37,09	36,76	0,9%	37,6	-1,4%
Valor médio		29,0%		6,2%

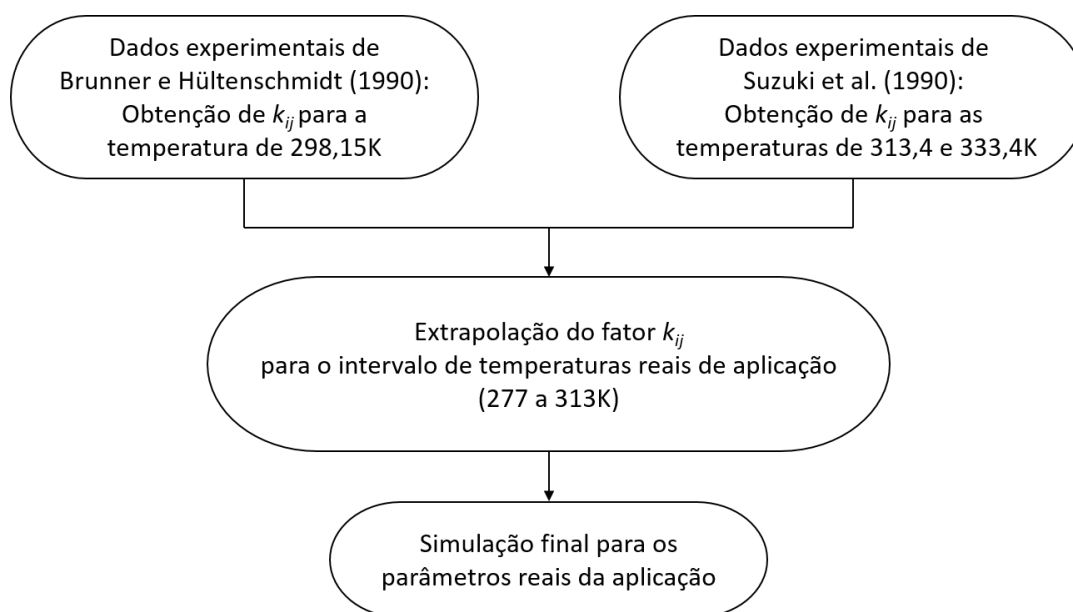
Fonte: Próprio autor.

A partir dos resultados exibidos acima, foi possível considerar o algoritmo implementado como uma boa aproximação de acordo com o modelo sugerido por Soave Redlich Kwong, visto que o erro médio obtido (em relação aos dados experimentais) ficou inferior a 10%.

4.2 Simulação para mistura Metano-Etanol

O programa validado foi em seguida simulado para a mistura principal deste trabalho: metano-etanol. Entretanto, para que os resultados obtidos representassem a melhor aproximação possível de acordo com o modelo utilizado, foi necessário obter os fatores de interação da mistura para os parâmetros reais de aplicação. Tal obtenção foi realizada a partir da extrapolação dos fatores k_{ij} , obtidos através dos dados experimentais presentes no Estado da Arte deste estudo. A Figura 16 mostra um esquema de como os fatores k_{ij} foram obtidos para a aplicação real do problema. Primeiramente obteve-se os valores médios de k_{ij} para as temperaturas de 298,15, 313,4 e 333,4K, em função dos dados experimentais de seus respectivos artigos. Com os valores de k_{ij} obtidos, foi realizada uma extrapolação para que fosse possível fazer a simulação para as condições reais de aplicação.

Figura 16 – Esquema utilizado para obtenção dos fatores de interação k_{ij} para parâmetros reais de aplicação.



Fonte: Próprio autor.

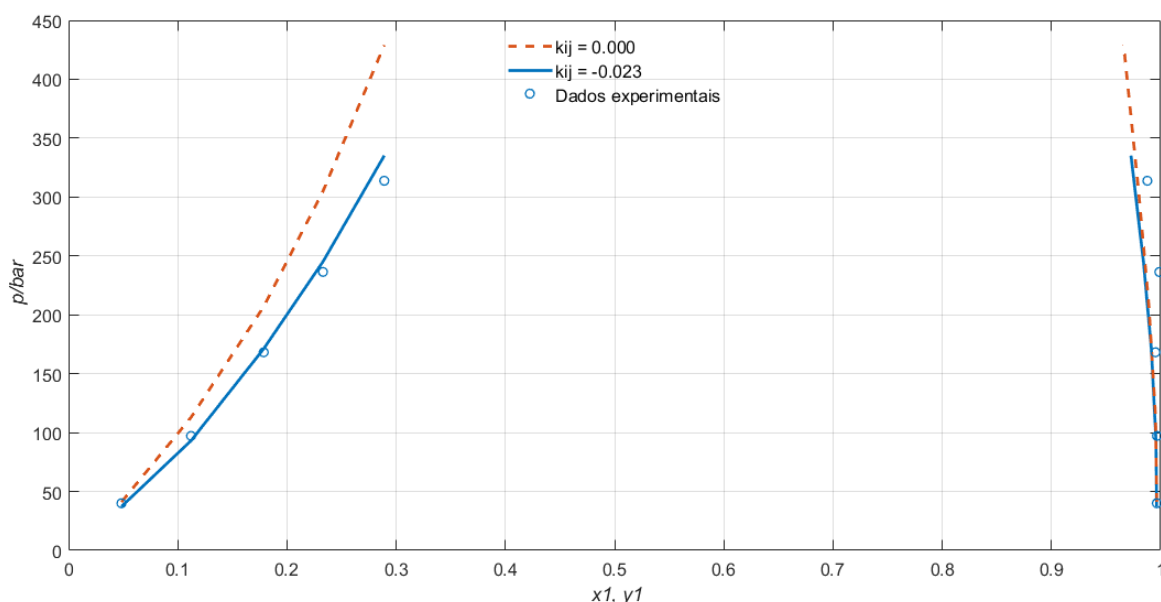
Desta forma, com a mesma metodologia expressa na Figura 15, obtiveram-se os valores dos fatores de interação para cada um dos pontos experimentais dos artigos de referência. Tais valores estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de k_{ij} obtidos para os dados experimentais de Brunner e Hültenschmidt (1990) e Suzuki et al. (1990).

Brunner e Hültenschmidt (1990) 298,15K		Suzuki et al. (1990)			
		313,40K		333,40K	
P(bar)	k_{ij}	P(bar)	k_{ij}	P(bar)	k_{ij}
40,00	-0,0118	18,08	0,0057	25,94	0,0293
97,20	-0,0196	36,62	0,0093	44,60	0,0321
168,20	-0,0247	50,52	0,0043	63,11	0,0300
236,40	-0,0279	72,54	0,0032	80,89	0,0300
313,80	-0,0316	100,73	0,0032	104,64	0,0300
Média	-0,0231		0,0051		0,0303

Fonte: Próprio autor.

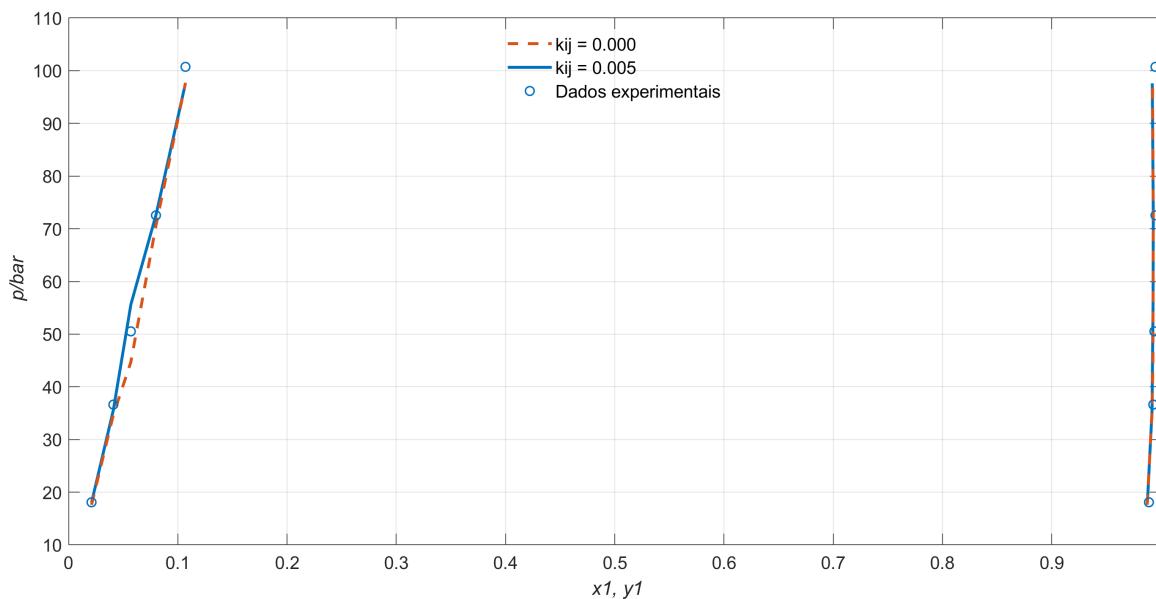
A partir do valor médio mostrado na tabela acima plotou-se as curvas $P_{x_1y_1}$ para cada uma das temperaturas em questão. Os resultados gerados são mostrados na Figuras 17, 18 e 19.

Figura 17 – Curva $P_{x_1y_1}$ para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 298,15K.

Fonte: Próprio autor.

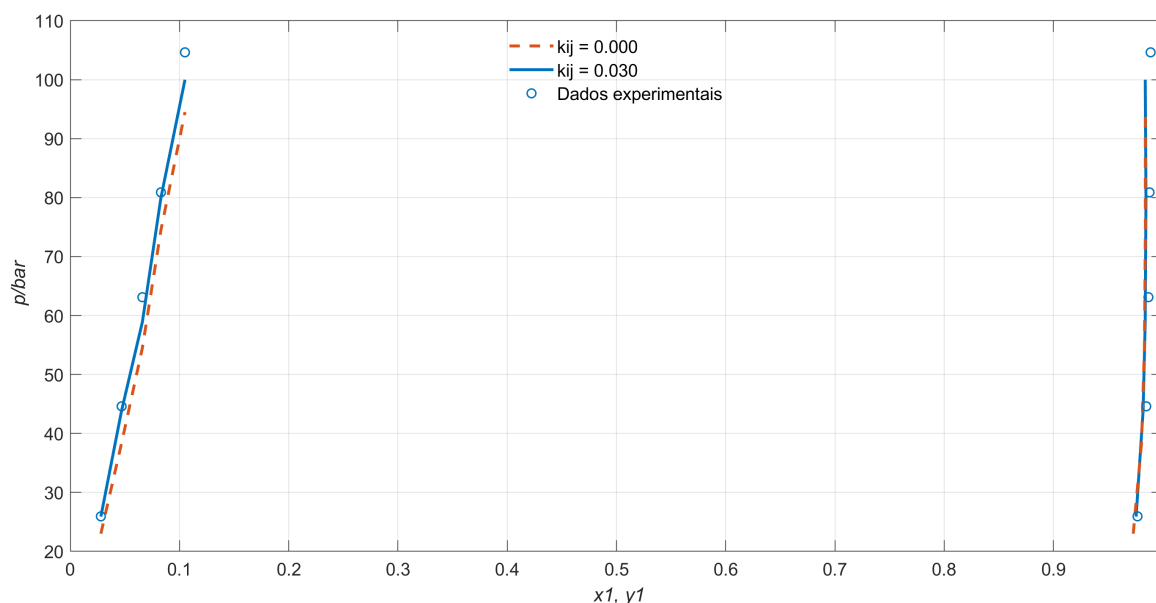
Observa-se que a curva contínua ajustada pelo fator k_{ij} calculado obteve maior destaque nos casos onde este possui um valor mais distante do valor nulo, como ocorreu para a temperatura de 298,15K (Figura 17). Também é notável a forte sensibilidade do fator k_{ij} em função da temperatura de aplicação visto que as simulações mostradas nas Figuras 17, 18 e 19 são referentes à mesma mistura.

Figura 18 – Curva $P_{x_1y_1}$ para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 313,4K.



Fonte: Próprio autor

Figura 19 – Curva $P_{x_1y_1}$ para a mistura metano(1)-etanol(2) para a temperatura de 333,4K.

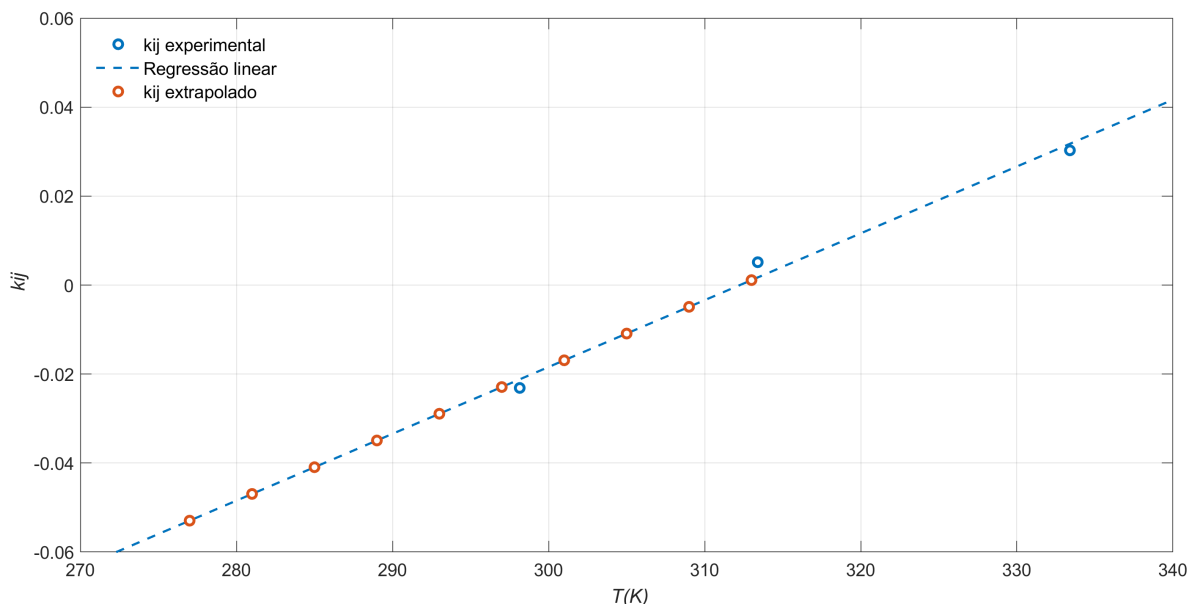


Fonte: Próprio autor.

A partir destes fatores de interação, realizou-se a extrapolação necessária para o cálculo dos k_{ij} 's a serem considerados na aplicação real. Um gráfico T vs. k_{ij} foi plotado com os k_{ij} 's médios e as temperaturas exibidas na Tabela 8. Através da ferramenta *Basic Fitting* do *Matlab* gerou-se a regressão linear em função dos pontos plotados. A partir da regressão,

obteve-se os valores de k_{ij} para cada uma das temperaturas a serem simuladas na aplicação real. A Figura 20 mostra o resultado obtido após o procedimento explicado acima.

Figura 20 – Curva T vs. k_{ij} para obtenção de k_{ij} para a aplicação real.



Fonte: Próprio autor.

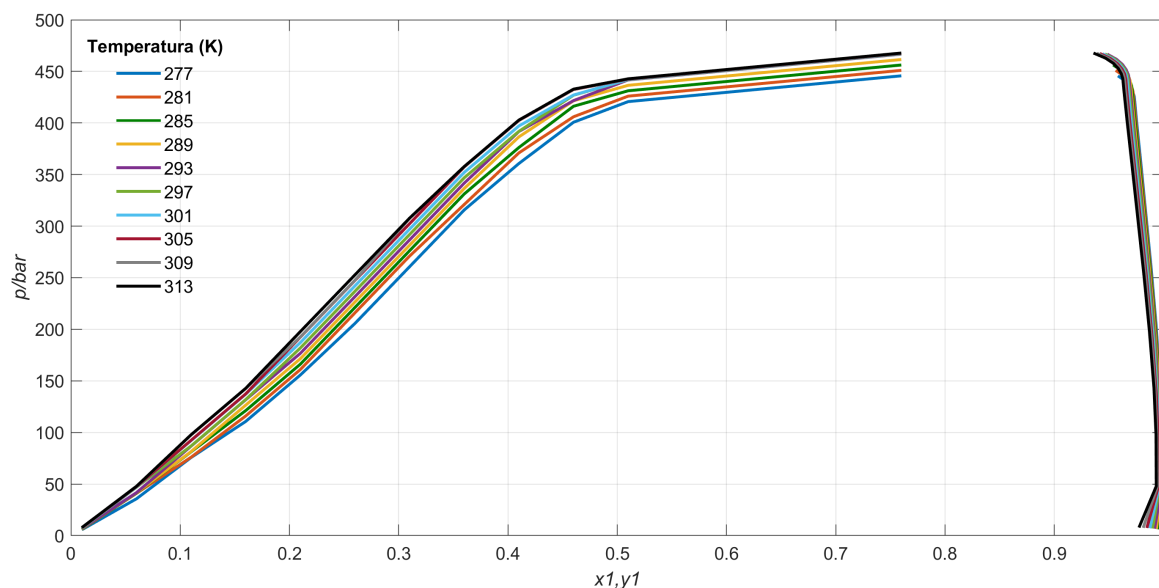
Os fatores k_{ij} obtidos a partir da plotagem exibida na Figura 20 são mostrados na Tabela 9. A partir de tais fatores foi possível realizar a simulação final do programa para as condições reais de aplicação considerando como variáveis de entrada T , x_1 e os fatores k_{ij} obtidos e como saída P e y_1 .

Tabela 9 – Valores de k_{ij} calculados a partir da extrapolação dos fatores de interação obtidos a partir dos dados experimentais de Brunner e Hültenschmidt (1990) e Suzuki et al. (1990).

T(K)	k_{ij}
277	-0,05295
281	-0,04694
285	-0,04094
289	-0,03493
293	-0,02892
297	-0,02292
301	-0,01691
305	-0,0109
309	-0,00489
313	0,001113

Fonte: Próprio autor

Figura 21 – Curva $P_{x_1y_1}$ para a mistura metano(1)-etanol(2) para as condições reais de aplicação do presente estudo.



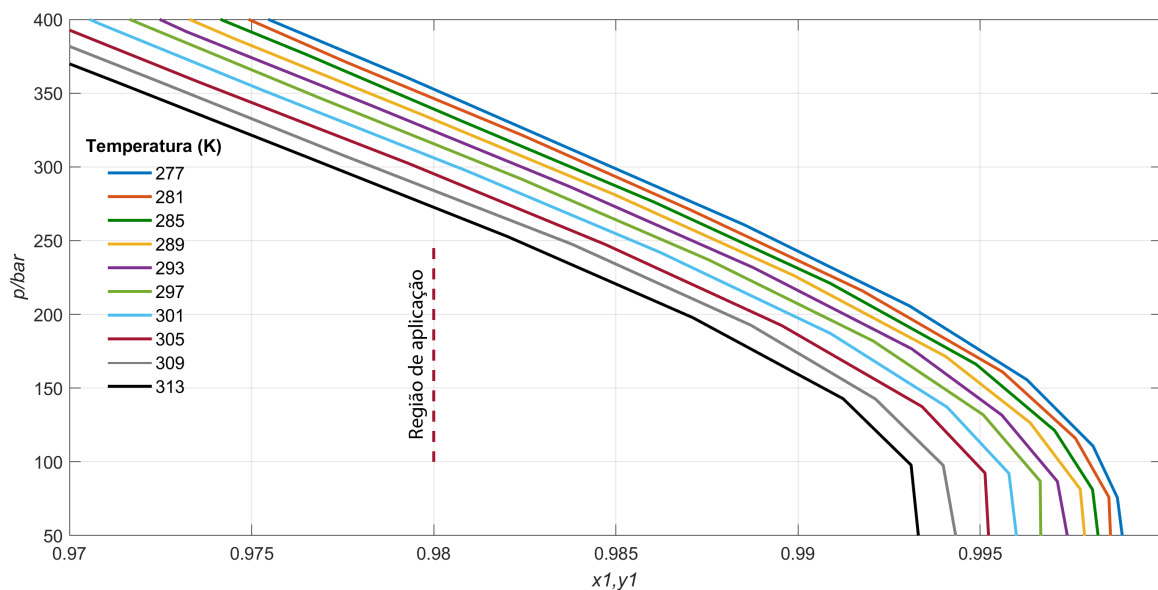
Fonte: Próprio autor.

4.3 Análise de resultados

A Figura 21 mostra as curvas obtidas para o intervalo de temperaturas de aplicação. É notável a semelhança visual entre tais curvas e àquelas de temperaturas semelhantes exibidas na Figura 6, o que demonstra uma boa convergência do modelo utilizado. Entretanto observa-se uma descontinuidade destas curvas quando a fração molar da fase líquida (x_1) excede valores em torno de 0,8. Este detalhe ocorre devido à maior dificuldade de convergência do modelo próximo ao ponto crítico da mistura, assim como foi observado por Matsoukas (2012) na mistura CO₂-n-pentano. Ainda assim, tal descontinuidade não inviabiliza a análise proposta por este estudo, visto que a pressão máxima de aplicação (mostrada na Tabela 1) não excede 250 bar, valor abaixo do qual a simulação apresentou problemas de convergência.

Nota-se também que os valores máximos de pressão resultantes na simulação excedem de certa forma os valores máximos obtidos no experimentos de Suzuki et al. (1990), que é em torno de 100 bar e de Brunner e Hültenschmidt (1990), que é em torno de 300 bar. Isso provavelmente se deve ao fato dos estudos terem ocorrido no início dos anos de 1990, quando a tecnologia envolvida na instrumentação ainda limitava a obtenção de resultados para pressões mais elevadas.

Para que a interpretação do resultado final, que analisa a presença ou não de uma mistura bifásica no escoamento, fosse melhor compreendida, o gráfico ilustrado na Figura 21 foi ampliado para as condições de aplicação exibidas na Tabela 1. Tal ampliação é exibida na Figura 22.

Figura 22 – Curva $P_{x_1y_1}$ para a mistura metano(1)-etanol(2) ampliada para a região de aplicação.

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a linha pontilhada que representa as condições de aplicação está dentro da região bifásica para todas as temperaturas simuladas. Isso significa que além do vapor haverá também líquido no escoamento que passa pelas válvulas de *Gas Lift* (o que pode causar dano às mesmas). Nota-se entretanto que a linha de aplicação está bem próxima às linhas de ponto de orvalho, o que significa que esta mistura com composição de 98% metano e 2% etanol pode ser usada para aplicações com pressões mais elevadas, que excedam 400 bar (por exemplo), sem que haja danos às válvulas de *Gas Lift* devido à presença de líquido no escoamento. Como a obtenção das curvas $P_{x_1y_1}$ depende substancialmente do fator de interação entre os componentes presentes do escoamento, é difícil sugerir outro aditivo que provavelmente se adaptaria às condições de aplicação, sem que uma simulação prévia seja realizada.

5 CONCLUSÕES

O estudo em questão foi contextualizado, de início, com uma breve explicação do sistema de elevação artificial de petróleo envolvido no problema. Além disso, foi desenvolvida uma pesquisa bibliográfica referente ao estudo do equilíbrio líquido-vapor, desde a básica compreensão da mistura de substâncias, até o algoritmo para o cálculo dos pontos de bolha e orvalho, ponto chave deste trabalho.

Dois artigos de caráter experimental foram abordados no Estado da Arte, e serviram como base para a obtenção dos resultados finais deste estudo, visto que sem eles não seria possível estimar a interação entre os componentes de mistura metano-etanol.

O modelo utilizado para a obtenção dos resultados obteve boa aproximação em relação aos dados experimentais, visto que os erros calculados não ultrapassaram 10%.

O resultado final do estudo mostrou que para a aplicação real sugerida na Introdução, a mistura metano-etanol apresentará caráter bifásico. Tal conclusão é importante para as companhias petrolíferas que operam em condições de produção semelhantes às abordadas neste trabalho, pois existe o risco de dano às válvulas do sistema de *Gas Lift* devido à presença da fase líquida no escoamento.

Para futuras análises, o programa implementado poderia ser utilizado para obtenção de resultados para misturas contendo outros tipos de aditivos economicamente viáveis, até que algum deles seja propício às condições de aplicação sugeridas. Além disso, um trabalho de caráter experimental envolvendo a mistura metano-etanol poderia ser realizado para complementar este estudo, visto que os artigos de referência utilizados para obtenção dos fatores de interação, de suma importância para o resultado final, possuem quase 30 anos e provavelmente os equipamentos envolvidos na época não possuíam a mesma precisão instrumental disponível atualmente.

REFERÊNCIAS

- ASSAEL, M. J. et al. **Thermophysical properties of fluids**. 1. ed. [S.l.]: Imperial College Press, London, 1996. Citado 5 vezes nas páginas 13, 17, 20, 31 e 32.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. 5. ed. [S.l.]: Editora bookman, 2012. Citado na página 15.
- BESSERER, G.; ROBINSON, D. Equilibrium-phase properties of n-pentane-carbon dioxide system. **J. Chem. Eng. Data**, ACS Publications, 1973. Citado 4 vezes nas páginas , 34, 35 e 36.
- BRUNNER, E.; HÜLTENSCHMIDT, W. Fluid mixtures at high pressure vii. isothermal phase equilibria in the binary mixtures: (ethanol + hydrogen or methane or ethane). **J. Chem. Thermodynamics**, Academic Press, London, 1990. Citado 6 vezes nas páginas , 22, 24, 38, 40 e 41.
- BRUNNER, E.; HÜLTENSCHMIDT, W.; SCHLICHTHÄRLE, G. Fluid mixtures at high pressures iv. isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide). **J. Chem. Thermodynamics**, Academic Press, London, 1987. Citado na página 23.
- CARROLL, J. **Natural gas hydrates: A guide for engineers**. 2. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 29.
- FILHO, H. dos S. R. **A otimização de gas lift na produção de petróleo: avaliação da curva de performance do poço**. Dissertação (Mestrado) — UFRJ, Rio de Janeiro, 2011. Citado na página 12.
- International Energy Agency. **Oil 2018**. 2018. Acessado em: 23-10-2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/oil2018/>>. Citado na página 11.
- MATSOUKAS, T. **Fundamentals of chemical engineering thermodynamics**. 1. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 41.
- MORAN, M. J. et al. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. 7. ed. [S.l.]: Editora GEN, Rio de Janeiro, 2011. Citado na página 15.
- NOMIKOS, N. K.; POULIASIS, P. K. Forecasting petroleum futures markets volatility: The role of regimes and market conditions. **Energy Economics**, Elsevier, 2010. Citado na página 11.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. d. **Molecular thermodynamics of fluids-phase equilibria**. 3. ed. [S.l.]: Prentice-Hall, New Jersey, 1999. Citado na página 19.
- SLOAN, D. et al. **Natural gas hydrates in flow assurance**. 1. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2004. Citado 7 vezes nas páginas 15, 16, 19, 21, 22, 31 e 33.

SUZUKI, K. et al. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-i-propanol, methane-ethanol, methane-i-propanol, ethane-ethanol, and ethane-i-propanol systems. **J. Chem. Eng. Data**, American Chemical Society, 1990. Citado 7 vezes nas páginas , 24, 25, 26, 38, 40 e 41.

The World Bank. **Oil rents (% of GDP)**. 2018. Acessado em: 21-10-2018. Disponível em: <<https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PETR.RT.ZS>>. Citado na página 11.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 1. ed. [S.l.]: Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 12, 29 e 30.