



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARIA EDUARDA SANTOS GALINDO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO COMPOSICIONAL EM
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO UMA FORMULAÇÃO IMPEC E O
MÉTODO MUSCL**

Recife

2021

MARIA EDUARDA SANTOS GALINDO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO COMPOSICIONAL EM
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO UMA FORMULAÇÃO IMPEC E O
MÉTODO MUSCL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Darlan Karlo Elisiário de Carvalho.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

G158s Galindo, Maria Eduarda Santos.
Simulação numérica do escoamento composicional em reservatórios de petróleo utilizando uma formulação IMPEC e o método MUSCL / Maria Eduarda Santos Galindo. – 2021.
85 f.: il., figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientador: Prof. Dr. Darlan Karlo Elisiário de Carvalho.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia Mecânica. Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia mecânica. 2. Reservatórios de petróleo. 3. Formulação IMPEC. 4. MUSCL. 5. Simulação Composicional. 6. Métodos de alta ordem. I. Carvalho, Darlan Karlo Elisiário de (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2022-273

MARIA EDUARDA SANTOS GALINDO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO COMPOSICIONAL EM
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO UMA FORMULAÇÃO IMPEC E
O MÉTODO MUSCL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: 20 / 12 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Darlan Karlo Elisiário de Carvalho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Paulo Roberto Maciel Lyra (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eng. Luiz Otávio Schmall dos Santos (Examinador Externo)
Petrobrás

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, aos meus pais, Cibele Machado e Ivanilton Galindo, pelo amor e suporte que me deram.

À minha tia Simone Machado que é uma enorme inspiração para mim e que sempre me apoiou em todas as etapas da minha graduação.

Aos meus demais parentes e familiares, em especial aos meus avós Vanda e Amaro, que me apoiaram e me acolheram em toda minha trajetória.

Ao meu orientador professor Darlan Carvalho pela confiança que depositou em mim durante esses anos, além de todo o suporte e orientação fornecidos com muita atenção. Ao professor Paulo Lyra por todo suporte e acompanhamento prestados, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. Schmall pelos códigos enviados que auxiliou para verificação das rotinas de cálculo de *flash* do simulador.

Aos demais alunos e professores do grupo PADMEC, do qual fiz parte por 2 anos e meio como aluna de iniciação científica, em especial aos meus colegas da pesquisa: João Paulo Andrade, Filipe Cumaru, Igor Lacerda, Artur Castiel, Cícero Araújo, Ricardo Lira, Twany Correia e André Demski, por todo o auxílio e por terem compartilhado comigo esta jornada na área de simulação numérica de reservatórios de petróleo.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq pela ajuda financeira durante os anos de pesquisa.

RESUMO

A simulação numérica de reservatórios de petróleo tem um grande papel na tomada de decisão sobre as estratégias de exploração. Por este motivo, o uso de modelos matemáticos que melhor caracterizem o processo desejado é extremamente importante para a correta previsão das taxas de produção. Os fluidos encontrados nos reservatórios consistem em vários componentes químicos que podem fazer com que o uso de modelos composicionais mais simples, como o tradicional *black-oil*, não sejam a melhor alternativa para modelar o escoamento. Isto ocorre particularmente para casos onde o fluido presente é volátil, a exemplo do pré-sal brasileiro, ou em processos que envolvem técnicas de recuperação avançada (EOR - *Enhanced Oil Recovery*). O problema composicional envolve um complexo sistema de equações cuja solução é, até hoje, um desafio. Vários modelos numéricos tem sido propostos buscando lidar com problemas cada vez mais complexos, com menor custo computacional e maior acurácia. Neste trabalho é realizado o estudo e a implementação de uma formulação composicional para modelagem numérica de escoamentos em reservatórios de petróleo com as seguintes premissas: escoamento isotérmico; existem até três fases no reservatório (água-óleo-gás); não há troca de massa entre as fases água e hidrocarbonetos; pressão capilar e dispersão física são desprezadas. Para solução do problema, foi utilizada uma formulação IMPEC (Implícito na Pressão Explícito na Composição) com o uso de Equações de Estado (EOS) para modelagem do comportamento das fases. Nesta formulação, a equação parabólica da pressão é resolvida pelo método de volumes finitos com a clássica aproximação de fluxo por dois pontos (TPFA - *Two Point Flux Approximation*). Para solução dos termos advectivos da equação de balanço molar, é tradicionalmente utilizado o método de ponderação a montante (FOU - *First Order Upwind*). Todavia, o FOU é bastante difusivo, suavizando os altos gradientes que podem aparecer na solução, e demanda malhas bastante finas. Visando mitigar esse problema, permitindo o uso de malhas mais grossas sem perder acurácia e reduzindo o custo computacional, técnicas de discretização de alta ordem podem ser aplicadas. Logo, neste trabalho é implementado o método de segunda ordem do tipo MUSCL (*Monotonic Upstream-Centered Scheme for Conservation Laws*) para solução das leis de conservação hiperbólicas. Para evitar oscilações numéricas, comuns em métodos de alta ordem, a limitadora de Van Leer é aplicada. A integração temporal é realizada com o método explícito Euler de primeira ordem. A análise dos métodos descritos foi feita com problemas 1-D e 2-D da literatura, utilizando malhas estruturadas e cartesianas. Os resultados evidenciaram a maior acurácia do método MUSCL, eficiência e capacidade de detectar choques quando comparado a métodos de primeira ordem, tradicionalmente utilizados nos simuladores de reservatórios de petróleo.

Palavras-chave: reservatórios de petróleo; formulação IMPEC; MUSCL; simulação composicional; métodos de alta ordem.

ABSTRACT

The numerical simulation of petroleum reservoirs has a great role in the decision-making about the exploration strategies. For this reason, the use of mathematical models that better characterize the desired process is extremely important for the correct prediction of the production rates. The petroleum reservoir fluids consist of many chemical components that can make the use of simpler compositional models, such as the traditional black-oil, not the best alternative to model the flow. This occurs, particularly, for cases where the fluid present is volatile, as is the case of the Brazilian pre-salt layer, or in process involving enhanced oil recovery techniques (EOR). The compositional problem involves a complex system of equations whose solution still presents a challenge. Several numerical models have been proposed, seeking to deal with increasingly complex problems with a lower computational cost and a higher accuracy. In this work, the study and implementation of a compositional formulation for numerical modelling the fluid flow in petroleum reservoirs is performed with the following assumptions: isothermal flow; there is no mass transfer among the water phase and the hydrocarbon phases; capillary pressure and physical dispersion are neglected. For the problem solution, it has been used an IMPEC (Implicit Pressure Explicit Composition) formulation with the use of Equations of State (EOS) for modelling the phases behavior. In this formulation, the parabolic pressure equation is solved by the finite volume method with the classical Two Point Flux Approximation (TPFA). For the solution of the advective terms in the molar balance equation, it is traditionally used the First Order Upwind method (FOU). However, because FOU is very diffusive, it smears the high gradients that can happen in the solution and demands very fine computational meshes. Focusing on reducing this problem, allowing the use of coarser meshes with no loss of accuracy and with less computational cost, high-order discretization techniques can be applied. In this work, it is implemented a second-order method called Monotonic Upstream-Centered Scheme for Conservation Laws (MUSCL) for solving the hyperbolic conservation laws. In order to avoid numerical oscillations, which are common in high-order methods, Van Leer's slope limiter is applied in the reconstruction stage. The time integration is made using the explicit first order Euler method. The analysis of the described methods was made with 1-D and 2-D benchmark problems proposed in the literature, using Cartesian and structured meshes. From the results it is noticeable the better accuracy and efficiency of the MUSCL method when compared to some traditional first order methods used in the petroleum reservoir simulators.

Keywords: petroleum reservoirs; IMPEC formulation; MUSCL; compositional simulation; high-order methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Domínio e Condições de Contorno.	27
Figura 2 – Representação da distância entre os planos tangentes no ponto estacionário para uma mistura binária.	30
Figura 3 – Algoritmo simplificado do código.	36
Figura 4 – Modelo de malha 2D.	37
Figura 5 – Esquema de um volume de controle em uma malha estruturada 2-D.	37
Figura 6 – Esquema do método FOU para aproximação de primeira ordem.	41
Figura 7 – Esquema do método MUSCL para reconstrução polinomial de segunda ordem.	43
Figura 8 – Aproximação da velocidade da onda do esquema LLF.	44
Figura 9 – Aproximação da velocidade da onda do esquema MDW.	46
Figura 10 – Modelo do domínio do reservatório do caso 1.	52
Figura 11 – Queda da pressão ao longo do reservatório para o caso 1.	54
Figura 12 – Evolução do campo de saturação de gás para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 32, 64, 128, 256 e 512 VC.	56
Figura 13 – Evolução do campo de composição global de dióxido de carbono para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 32, 64, 128, 256 e 512 VC.	57
Figura 14 – Comparação da evolução do campo de composição global de metano para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 256 e 512 VC.	58
Figura 15 – Variação do erro com o nível de refinamento da malha para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL.	59
Figura 16 – Erro e custo computacional de cada método (FOU e MUSCL) com diferentes níveis de refinamento da malha para o caso 2.	59
Figura 17 – Campo de saturação de água para o caso 3 utilizando malha de 200 VC.	61
Figura 18 – Campo de saturação das fases óleo e gás para o caso 3 utilizando malha de 200 VC.	62
Figura 19 – Distribuição da pressão em $y=256,032m$ para o caso 4 com as malhas de 25, 225 e 2025 VC.	63
Figura 20 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 5 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 40x40.	65
Figura 21 – Campo de permeabilidade absoluta para o caso 6.	66
Figura 22 – Solução de Referência (MFE-DG) para o caso 6.	67

Figura 23 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 6 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 40x20.	67
Figura 24 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 6 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 80x40.	68
Figura 25 – Variação da Energia Livre de Gibbs Molar para uma mistura binária.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados do reservatório do caso 1.	53
Tabela 2 – Condições iniciais e de contorno do caso 1.	53
Tabela 3 – Condições iniciais e de contorno do caso 2.	55
Tabela 4 – Propriedades dos componentes do caso 2.	55
Tabela 5 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 2 utilizando o modelo de Corey.	55
Tabela 6 – Erro e tempo de CPU [s] para cada método com diferentes níveis de refinamento para o caso 2.	60
Tabela 7 – Dados do reservatório do caso 3.	60
Tabela 8 – Condições iniciais e de contorno do caso 3.	61
Tabela 9 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 3 (modelo de Corey).	61
Tabela 10 – Dados do reservatório do caso 4.	62
Tabela 11 – Condições iniciais e de contorno do caso 4.	63
Tabela 12 – Dados do reservatório do caso 5.	64
Tabela 13 – Condições iniciais e de contorno do caso 5.	64
Tabela 14 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 5 utilizando o modelo de Corey.	64
Tabela 15 – Dados do reservatório do caso 6.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFL	Courant-Friedrichs-Lewy
CVFD	Control Volume Finite Difference
DG	Discontinuous Galerkin
EOR	Enhanced Oil Recovery
EOS	Equation of State
FI	Fully Implicit
FOU	First Order Upwind
IMPEC	Implicit Pressure Explicit Composition
IMPSAT	Implicit Pressure and Saturations
LLF	Local Lax Friedrichs
MUSCL	Monotonic Upstream-Centered Scheme for Conservation Laws
TPFA	Two Point Flux Approximation
TVD	Total Variation Diminishing
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
VC	Volume de Controle
WAG	Water Alternating Gas

LISTA DE SÍMBOLOS

N	Número de mols [mol]
λ	Mobilidade [1/(Pa.s)]
P	Pressão [Pa]
V_b	Volume total [m ³]
V_p	Volume do poro [m ³]
S	Saturação [adimensional]
ξ	Densidade molar [mol/m ³]
v	Volume molar [m ³ /mol]
μ	Viscosidade [Pa.s]
k_r	Permeabilidade relativa
ρ	Densidade mássica [kg/m ³]
x_{kj}	Fração molar do componente k na fase j
K	Razão de equilíbrio
f_{kj}	Fugacidade do componente k na fase j [Pa]
ϕ_{kj}	Coefficiente de fugacidade do componente k na fase j
φ	Porosidade
z	Composição global
x	Composição da fase líquida
y	Composição da fase vapor
L	Fração molar da fase líquida
V	Fração molar da fase vapor
q	Fluxo molar sendo injetado ou produzido [mol/s]
\tilde{K}	Tensor permeabilidade absoluta [m ²]
\tilde{T}	Transmissibilidade
D	Profundidade [m]
g	Aceleração da gravidade [kg.m/s ²]
R	Constante geral dos gases [J/(mol.K)]
T	Temperatura [K]
$T_{r,k}$	Temperatura reduzida do componente
ω	Fator acêntrico
MW	Massa molecular [kg/mol]
Z	Fator de compressibilidade
t	Tempo [s]
C	Compressibilidade [1/Pa]
Lim	Função limitadora
n_c	Número de componentes
n_p	Número de fases

Ω	Domínio do reservatório
k	Componentes
j	Fases
c	Propriedade crítica
w	Água
o	Óleo
g	Gás
0	Estado de referência
n	Passo de tempo ou iteração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	18
1.2	Organização do presente trabalho	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	Modelo Composicional	23
3.1.1	Equações de Transporte	24
3.1.2	Equação da Pressão	25
3.1.3	Condições Iniciais e de Contorno	26
3.2	Comportamento da fase	27
3.2.1	Equação de Estado	27
3.2.2	Teste de Estabilidade de Fase	29
3.2.3	Cálculo de <i>Flash</i>	30
3.3	Propriedades da fase	31
3.3.1	Densidade Molar	32
3.3.2	Densidade Mássica	32
3.3.3	Saturação	32
3.4	Viscosidade	33
3.5	Permeabilidade Relativa	34
4	METODOLOGIA	35
4.1	Malha Computacional	36
4.2	Formulação Numérica	37
4.2.1	Equação Aproximada da Pressão	37
4.2.2	Cálculo do Fluxo	40
4.2.3	Equação Aproximada do Transporte	41
4.2.3.1	Método FOU	41
4.2.3.2	Método MUSCL	42
4.2.3.3	Resolvedores Aproximados de Riemann	43
4.2.3.3.1	<i>Esquema de Ponderação à Montante</i>	43
4.2.3.3.2	<i>Esquema LLF</i>	44
4.2.3.3.3	<i>Esquema MDW</i>	45
4.2.3.4	Método de Euler Explícito	46
4.3	Tratamento do aparecimento e desaparecimento da fase	46
4.3.1	Teste de Estabilidade de Fase	47
4.3.2	Cálculo de <i>Flash</i>	48
4.4	Passo de Tempo	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52

5.1	Caso 1: Escoamento unidimensional incompressível	52
5.2	Caso 2: Mistura de Volume Constante (NVCM)	54
5.3	Caso 3: Escoamento trifásico unidimensional compressível	60
5.4	Caso 4: Escoamento bidimensional compressível	62
5.5	Caso 5: Escoamento multicomponente bidimensional compressível .	63
5.6	Caso 6: Escoamento multicomponente bidimensional compressível em reservatório heterogêneo	66
6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A – CÁLCULO DAS DERIVADAS DO VOLUME TOTAL	75
	APÊNDICE B – TESTE DE ESTABILIDADE DE FASE	82

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura não renovável de hidrocarbonetos encontrada em formações rochosas abaixo da superfície e que configura a principal fonte de energia da atualidade. O petróleo é também utilizado como matéria prima para fabricação de alguns bens de consumo, como plástico e tintas, o que corrobora na sua classificação como um dos mais importantes insumos da sociedade moderna.

A natureza dos fluidos dentro do reservatório de petróleo depende fortemente do estágio de recuperação do óleo (CHEN *et al.*, 2006). De modo geral, a recuperação consiste de três etapas: recuperação primária, secundária e terciária ou avançada. A recuperação primária ocorre com a simples perfuração do poço através da rocha reservatório de forma que, devido à geralmente alta pressão do reservatório, parte do óleo residente é espontaneamente expulso até que haja o equilíbrio entre a pressão do reservatório e a pressão atmosférica.

Com a queda da pressão no reservatório, é necessário o emprego de outras alternativas para a recuperação do óleo, que configuram as estratégias de recuperação secundária. Um exemplo dessa estratégia é a injeção de um fluido no reservatório (normalmente água), que auxilia a manter a pressão e o escoamento no meio poroso até o poço produtor (CONTRERAS, 2017). Todavia, devido à grande tensão superficial e às propriedades viscosas do óleo, uma grande quantidade de hidrocarbonetos ainda pode permanecer nos poros rochosos. Para recuperação do óleo remanescente, é necessário o uso de métodos de recuperação terciária ou avançada (EOR - *Enhanced Oil Recovery*), (CONTRERAS, 2017; FERNANDES, 2014). Essa última técnica têm o objetivo principal de alcançar a miscibilidade para eliminar a saturação residual do óleo (CHEN *et al.*, 2006). Exemplos de EOR englobam recuperação térmica, injeção alternada de água e gás (WAG - *Water Alternating Gas*), injeção química e dentre outros (ROSA *et al.*, 2006).

A escolha sobre as estratégias de recuperação do óleo depende bastante das características do fluido e do reservatório. A melhor política de exploração é então definida por meio de uma análise de viabilidade técnica e econômica, de forma que, quanto melhor a estimativa de produção, menor os riscos e maior o retorno econômico. Essa análise de viabilidade é atualmente realizada por meio da modelagem e simulação numérica do escoamento. A utilização desta ferramenta é tão importante à indústria do petróleo que as decisões de desenvolvimento do reservatório são baseadas, em grande parte, nos resultados da simulação de fluxo.

A modelagem do processo de recuperação dos hidrocarbonetos envolve a solução de um sistema de equações diferenciais não lineares resultantes dos balanços de massa, volume e energia e que, na maioria dos casos, só pode ser resolvido via abordagem numérica. Existem vários modelos físicos que podem resolver o problema

do escoamento em reservatórios de petróleo, dentre os quais se encontram os modelos *black-oil* e composicional, que são os mais conhecidos na literatura.

O modelo *black-oil* é dito um modelo composicional mais simples, no qual considera que o fluido reservatório é formado por três fases (água, óleo e gás) e três pseudo-componentes, estando um em cada fase. Já os modelos composicionais atuais assumem que o número de pseudo-componentes é, em princípio, arbitrário e a composição de cada fase é ditada ponto a ponto no reservatório pelas relações de equilíbrio termodinâmico local entre as fases (SANTOS, 2013).

O grande sistema de equações do modelo composicional, bem como o cálculo do equilíbrio de fases, conferem à simulação um alto custo computacional quando comparado ao *black-oil*. Em decorrência, tradicionalmente, a simulação envolvendo modelos *black-oil* tem sido preferida, uma vez que, nesses modelos, os cálculos são reduzidos devido às hipóteses impostas.

Todavia, quando as propriedades do fluido reservatório são dependentes da composição e da pressão, os modelos composicionais são necessários (CHANG *et al.*, 1990). Exemplos da aplicação do modelo composicional podem ser vistos em processos que envolvem as técnicas EOR, depleção em reservatórios de óleos voláteis ou de gases condensados e ainda em processos de injeção química (CHANG *et al.*, 1990). Outra necessidade prática de modelos composicionais é observada para previsão da produção em reservatórios do pré-sal brasileiro, onde se encontram acumulações de óleo leve de excelente qualidade e de alto valor econômico (PETROBRÁS, n.d.).

O pré-sal brasileiro é formado por rochas carbonáticas (cársticas), meios bastante heterogêneos e com teores consideráveis de CO₂ na maioria dos reservatórios. Como consequência de suas características, que bastante se distinguem dos reservatórios de poços rasos, a exploração do pré-sal traz inúmeros desafios (FORMIGLI FILHO *et al.*, 2009).

O alto custo do investimento em explorações do pré-sal, bem como em métodos avançados de recuperação do óleo, torna crescente a demanda por modelos composicionais robustos capazes de representar a complexidade dos processos físico-químicos desses sistemas. Esses modelos são descritos por meio de um conjunto de Equações Diferenciais Parciais (EDPs) não-lineares cuja solução analítica só é possível em alguns casos que apresentam geometria e condições iniciais e de contorno muito simples. Como consequência, é necessário o uso de técnicas computacionais sofisticadas e formulações robustas para simulação do escoamento.

Em geral, os simuladores comerciais para modelagem do escoamento em reservatórios de petróleo utilizam aproximações de baixa resolução, que comumente necessitam de malhas bastante refinadas para obter a solução acurada do problema de transporte (GALINDEZ-RAMIREZ, 2018). A busca por métodos de menor custo computacional e comparável acurácia tem fomentado o estudo de esquemas de alta

resolução para a modelagem numérica do escoamento.

Dessa forma, este trabalho foca no desenvolvimento de um simulador numérico composicional isotérmico utilizando uma modelagem numérica de alta resolução para análise do fluxo multifásico e multicomponente em reservatórios de petróleo. Para tanto, é apresentada uma estratégia IMPEC (*Implicit Pressure Explicit Composition*) utilizando malhas estruturadas e cartesianas 1-D e 2-D para a simulação composicional de reservatórios baseada em equações de estado (EOS).

Acerca da solução numérica do modelo composicional, neste trabalho é empregado o método de volumes finitos com aproximação do fluxo por dois pontos (TPFA) para a discretização dos termos difusivos das equações. Ademais, para a solução das equações de conservação é proposta a utilização do método de segunda ordem MUSCL (*Monotonic Upstream-centered scheme for Conservation Laws*) (SOUZA, 2015; MOSHIRI; MANZARI, 2019; LYRA; MORGAN, 2000) em substituição ao tradicional método de primeira ordem FOU.

O emprego de um método de alta resolução para a solução das equações de conservação permite reduzir a dissipação numérica, presente nos métodos de primeira ordem, e utilizar malhas mais grossas, possibilitando a diminuição do custo computacional sem perdas na acurácia da solução. Com isto, soluções mais acuradas podem ser obtidas a um custo computacional menor.

As principais contribuições desse trabalho foram:

1. Formulação IMPEC;
2. Método FOU;
3. Método MUSCL;
4. Três estratégias distintas para aproximação do fluxo nas superfícies de controle (Local Lax-Fridrichs, *Upwind* e *Modified Dominant Wave*);
5. Rotinas de teste de estabilidade de fase e de cálculo de flash;

onde, todas os itens supracitados foram implementados pioneiramente dentro do grupo de pesquisa PADMEC (Processamento de Alto Desempenho em Mecânica Computacional) pela aluna Eduarda.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é desenvolver um simulador numérico composicional baseado em equações de estado para a solução do problema de transporte multifásico e multicomponente utilizando a formulação IMPEC e uma estratégia de segunda ordem do tipo MUSCL.

Objetivos específicos

Como objetivos específicos, pode-se citar:

- Implementar uma formulação composicional para solução do escoamento utilizando a linguagem de programação Python;
- Implementar o método MUSCL de segunda ordem para solução da equação de balanço molar;
- Utilizar ferramentas computacionais de pré e pós processamento;
- Resolver alguns problemas *benchmark* encontrados na literatura para verificação do que foi desenvolvido.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO

Além deste capítulo introdutório, esta monografia é composta por mais 5 capítulos, descritos a seguir.

- No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura com relação às formulações composicionais e aos métodos de alta resolução;
- No Capítulo 3 é apresentada uma fundamentação teórica a respeito da modelagem matemática do escoamento multifásico e multicomponente em reservatórios de petróleo.
- No Capítulo 4 é exibida a metodologia adotada para a solução numérica do problema composicional;
- No Capítulo 5 são exibidos os resultados obtidos com as abordagens tratadas no Capítulo 4;
- No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões extraídas do presente trabalho e apontadas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros modelos composicionais surgiram na década de 70 quando, devido a alta dos preços do óleo, houve uma necessidade por novas técnicas EOR (ÁCS *et al.*, 1985). Para contar com os efeitos completamente desconhecidos dos novos mecanismos de recuperação, foram desenvolvidos novos modelos computacionais que fossem capazes de lidar com cada um desses processos individualmente (*single-model concept*). Entretanto, esses modelos foram logo substituídos por outros multifuncionais, que lidam com múltiplos processos (*multipurpose compositional models*) (ÁCS *et al.*, 1985; COATS, 1980).

Nos primeiros modelos composicionais não eram utilizadas equações de estado, o que trazia alguns problemas de convergência nos simuladores, uma vez que utilizavam valores tabelados das constantes de equilíbrio para descrever o comportamento da fase (CHANG *et al.*, 1990). Com o surgimento de equações de estado precisas para o cálculo do equilíbrio das fases, o desenvolvimento do modelo composicional foi impulsionado, se aproximando de sua configuração atual. Fussel e Fussel (1979) foram os primeiros autores a testar uma formulação composicional utilizando Equações de Estado (EOS), mostrando que, com estas equações, os problemas de convergência foram superados.

Após Fussel e Fussel (1979), outros autores apresentaram formulações composicionais baseadas em EOS como Coats (1980), Nghiem *et al.* (1981), Young e Stephenson (1983), Chien *et al.* (1985), Ács *et al.* (1985), Watts (1986), Collins *et al.* (1992). As formulações diferem entre si na escolha e na natureza das equações de balanço, no nível de acoplamento dessas equações com as equações de equilíbrio termodinâmico e na escolha das variáveis primárias (SANTOS, 2013; FERNANDES, 2014).

As metodologias utilizadas para solução do modelo matemático composicional se dividem em três grandes grupos: formulações semi-implícitas, como a IMPES (*Implicit Pressure Explicit Saturation*) (FUSSEL; FUSSEL, 1979; NGHIEM *et al.*, 1981; YOUNG; STEPHENSON, 1983) e a IMPEC (ÁCS *et al.*, 1985), formulações IMPSAT (*Implicit Pressure and Saturation*) (WATTS, 1986; QUANDALLE; SAVARY, 1989; BRANCO; RODRIGUEZ, 1996), onde pressão e saturação são resolvidas implicitamente porém de forma desacoplada, e totalmente implícitas, chamadas de FI (*Fully Implicit*), (COATS, 1980; COLLINS *et al.*, 1992).

Geralmente formulações totalmente implícitas têm melhor desempenho para a análise de problemas composicionais diversos. Devido ao acoplamento total das equações, essas formulações não sofrem com problemas de estabilidade, comuns em esquemas semi-implícitos. Entretanto, em decorrência de seu custo computacional por iteração e da sua maior complexidade de implementação, por vezes formulações

do tipo IMPEC são utilizadas nos simuladores de reservatório (CHANG *et al.*, 1990). Dessa forma, considerando os quesitos de estabilidade, eficiência, acurácia e facilidade de implementação, foi escolhido neste trabalho uma formulação do tipo IMPEC, com um esquema similar ao que foi proposto por Ács *et al.* (1985).

A formulação IMPEC engloba a solução de dois problemas desacoplados: o problema da pressão, que envolve a solução de uma equação parabólica a ser resolvida implicitamente, e o problema da composição, que é explicitamente resolvido por um conjunto de equações de conservação de balanço molar. A solução do sistema é então executada utilizando métodos numéricos que, através da discretização espacial e temporal, transformam o problema contínuo em um problema discreto. Desta maneira, a hipótese do equilíbrio termodinâmico local pode ser aplicada a cada bloco do reservatório, onde devem ser resolvidas as rotinas de estabilidade de fase e *flash*.

Um método numérico bastante utilizado na simulação numérica do escoamento em reservatórios de petróleo, é o método dos Volumes Finitos, mais conhecido como Diferenças Finitas com Volumes de Controle (CVFD - *Control Volume Finite Difference*), devido à sua simplicidade de entendimento, robustez e facilidade de implementação, além de ser tradicionalmente associado a malhas estruturadas, o que o torna extremamente econômico do ponto de vista do uso memória e de CPU (CARVALHO, 2005).

Para solução do problema de transporte, tradicionalmente, na indústria, tem-se utilizado esquemas de primeira ordem como o clássico método de ponderação à montante de primeira ordem (*First Order Upwind* - FOU) e o método de Euler de primeira ordem Explícito ou Implícito. A definição dos esquemas de ponderação à montante depende da direção da velocidade local da fase. Uma desvantagem importante dessa estratégia diz respeito ao excesso de difusão numérica artificial associada a aproximação discreta (MOSHIRI; MANZARI, 2019).

Uma alternativa ao FOU clássico são outros métodos do tipo *upwind* que utilizam a decomposição característica em conjunto com um resolvidor aproximado do problema de Riemann, como o de ROE (ROE, 2000 apud MOSHIRI; MANZARI, 2019). Segundo Edwards (2010), essa decomposição identifica os componentes característicos da onda de um sistema, permitindo aplicar aproximações *upwind* com a mínima dissipação. Tais métodos permitem a melhor detecção dos choques, porém têm um custo computacional elevado.

Outra alternativa aos métodos *upwind* são os métodos centrais que utilizam aproximação de fluxo baseada no método de Rusanov (RUSANOV, 1961 apud EDWARDS, 2010) (MOSHIRI; MANZARI, 2019) (e. g. Local Lax Friedrichs - LLF). Tais esquemas, utilizam a aproximação de uma velocidade da onda (*one-wave speed approximation*) e eliminam a necessidade da decomposição característica, adicionando, entretanto, difusão numérica. Para minimizar o problema da difusão, o máximo autova-

lor pode ser substituído pela velocidade da Onda Dominante (DW - *Dominant Wave*) (EDWARDS, 2006).

Moshiri e Manzari (2019) ainda propõem um esquema Modificado da Onda Dominante (MDW - *Modified Dominant Wave*) que utiliza mais informações para o cálculo da velocidade da onda com um custo computacional moderado, acrescentando menos dissipação numérica em face de pontos problemáticos na solução, quando comparado ao LLF.

Os métodos de primeira ordem *upwind* e centrais, todavia, são bastante difusivos e, devido à aproximação de baixa ordem, demandam malhas muito finas para a obtenção de uma solução acurada. Como alternativa aos métodos de primeira ordem, outras abordagens foram propostas na literatura para solução das leis de conservação hiperbólicas. A exemplo desses esquemas, têm-se o método MUSCL de segunda ordem, originalmente proposto por VAN LEER (1979).

O MUSCL é um método robusto e de segunda ordem que tem sido bastante utilizado em simulações de reservatório (MOSHIRI; MANZARI, 2019; CONTRERAS, 2017) e que, por ser um método de alta resolução, inclui um processo de limitação para obter um esquema TVD (*Total Variation Diminishing*), evitando oscilações espúrias e, por conseguinte, preservando a monotonicidade da solução. No MUSCL, as aproximações de maior ordem têm base em reconstruções polinomiais locais utilizando dados associados à vizinhança próxima (SOUZA, 2015). O processo de reconstrução é linear por partes e utiliza funções limitadoras de inclinação não lineares para evitar oscilações espúrias na solução numérica.

A grande acurácia e robustez do MUSCL têm sido observada nos resultados apresentados na literatura (MOSHIRI; MANZARI, 2019; CONTRERAS, 2017), bem como nos exemplos utilizados neste trabalho, mostrando ser um método promissor para solução das leis de conservação hiperbólicas em substituição ao tradicional método de primeira ordem.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção será apresentada a fundamentação teórica utilizada neste trabalho, que consiste no modelo matemático e correlações adicionais para resolver o problema do escoamento multifásico e multicomponente em meio poroso.

3.1 MODELO COMPOSICIONAL

O modelo matemático do problema composicional é formado por um conjunto de equações diferenciais não lineares que descrevem o escoamento (Equações de Transporte), condições iniciais e de contorno, correlações que descrevem as propriedades dos fluidos e equações termodinâmicas que descrevem as relações de equilíbrio locais (SANTOS, 2013; FERNANDES, 2014). A hipótese de equilíbrio local é normalmente aceita no campo da engenharia de reservatórios e considera que cada bloco do reservatório está em equilíbrio termodinâmico na pressão e composição global daquele bloco (FERNANDES, 2014).

Para o desenvolvimento do modelo matemático neste trabalho, as seguintes premissas simplificadoras foram utilizadas:

- Escoamento isotérmico;
- Equilíbrio termodinâmico local entre as fases;
- Lei multifásica de Darcy para cálculo do fluxo;
- Rocha pouco compressível;
- Não há interação entre rocha e fluido;
- Não há transferência de massa entre as fases água e hidrocarbonetos;
- Não há reações químicas entre os fluidos;
- Advecção é o único fenômeno de transporte (dispersão física desconsiderada);
- O efeito da pressão capilar é desprezível;
- A viscosidade da água é constante;
- São consideradas até três fases fluidas (água, óleo e gás).

Além disso, no presente trabalho é ainda considerado que a solução é 2D e que as fases formadas por hidrocarbonetos (óleo e gás) podem conter componentes não hidrocarbonetos não aquosos em sua composição, como o CO₂ (Dióxido de Carbono), N₂ (Nitrogênio Molecular), H₂S (Sulfeto de Hidrogênio), etc.

3.1.1 Equações de Transporte

As correlações que descrevem o escoamento formam um sistema de $(n_p - 1)n_c + n_p + 1$ equações e incógnitas a serem detalhadas a seguir, onde n_p é o número de fases, incluindo a fase água e n_c é o número de componentes (ou pseudo-componentes) não aquosos presentes (SANTOS, 2013). Como nos reservatórios reais o número de componentes é arbitrário, o sistema a se resolver pode ter um custo computacional proibitivo. Dessa forma, para reduzir o número de incógnitas do problema, em simulações composicionais é comum definir pseudo-componentes, que são agrupamentos de componentes com características similares, cujas propriedades são obtidas pela média das propriedades dos seus constituintes.

Por fim, para um domínio Ω (Figura 1) qualquer, o modelo matemático é composto por: $n_c + 1$ equações de balanço molar (Equação 1); $n_c(n_p - 2)$ equações de restrição de fugacidade (Equação 2), que representam a condição de equilíbrio termodinâmico local; $n_p - 1$ equações de restrição das frações molares (Equação 3) e 1 equação de restrição da saturação (Equação 4). As equações mencionadas são mostradas abaixo:

$$\frac{1}{V_b} \frac{\partial N_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^{n_p} \vec{\nabla} \cdot \left(x_{kj} \xi_j \frac{k_{rj}}{\mu_j} K (\nabla P - \rho_j g \nabla D) \right) + \frac{q_k}{V_b}, \quad k = 1, \dots, n_c + 1, \quad (1)$$

$$f_{k,oil} - f_{k,gas} = 0, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^{n_c} x_{kj} = 1, \quad j = 1 \dots n_p - 1, \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^{n_p} S_j = 1, \quad (4)$$

onde V_b é o volume total (ocupado pela rocha e pelos poros), N_k é o número de mols do componente k ; S_j , ξ_j , μ_j , k_{rj} e ρ_j são, respectivamente, a saturação, a densidade molar, a viscosidade, a permeabilidade relativa e a densidade mássica da fase j . Além disso, x_{kj} e f_{kj} representam, respectivamente, a fração molar e a fugacidade do componente k na fase j , q_k é o fluxo molar do componente através do poço (termo fonte/sumidouro), K é o tensor permeabilidade absoluta, P é a pressão da fase de referência, tomada como a fase óleo, D é a profundidade e g a aceleração gravitacional.

Neste modelo, para obtenção de algumas propriedades das fases, como a densidade molar, a densidade mássica e as fugacidades, é necessário o uso de equações de estado. No presente trabalho, foi utilizada a EOS de Peng e Robinson (1976). Ademais, as composições das fases hidrocarbonetos e suas frações molares são obtidas pelo teste de estabilidade da fase e pelo cálculo de *flash*, que constituem o

cálculo do comportamento da fase. As demais propriedades como as viscosidades e permeabilidades relativas são calculadas, respectivamente, através dos modelos de Lohrenz *et al.* (1964) e de Corey (1986 apud FERNANDES, 2014). Mais detalhes sobre os cálculos das propriedades do fluido são mostrados nas seções posteriores.

3.1.2 Equação da Pressão

No modelo matemático necessita-se ainda da equação da pressão, utilizada na formulação IMPEC. Desta forma, nesta seção será detalhado o procedimento para obter a equação da pressão, que utiliza algumas correlações mostradas na seção anterior.

A fim de obter a equação da pressão, Ács *et al.* (1985) partem da igualdade entre o volume total ocupado pelo fluido, V_t , e o volume poroso, V_p , representada pela Equação 5:

$$V_p(P) = V_t(P, N_1, \dots, N_{n_c+1}). \quad (5)$$

Logo, derivando a Equação 5 com respeito ao tempo, tem-se a Equação 6:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{dV_t}{dt}. \quad (6)$$

Considerando que a rocha é levemente compressível, o volume poroso pode ser calculado utilizando a relação dada na Equação 7:

$$V_p = V_b \varphi^0 [1 + C_f(P - P_f^0)], \quad (7)$$

onde φ^0 é a porosidade e C_f é a compressibilidade da formação rochosa, ambos tomados na pressão de referência P_f^0 .

Derivando V_p com respeito ao tempo, é possível obter a relação mostrada na Equação 8:

$$\frac{\partial V_p}{\partial t} = \frac{\partial V_p}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t}, \quad (8)$$

onde, tomando a derivada parcial da Equação 7 com respeito à pressão, obtém-se o termo $\partial V_p / \partial P$ na Equação 9:

$$\frac{\partial V_p}{\partial P} = V_b \varphi^0 C_f. \quad (9)$$

Por outro lado, a derivada do volume total com respeito ao tempo é dada pela Equação 10:

$$\frac{\partial V_t}{\partial t} = \frac{\partial V_t}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{k=1}^{n_c+1} \frac{\partial V_t}{\partial N_k} \frac{\partial N_k}{\partial t}. \quad (10)$$

Logo, o termo $\partial V_p / \partial t$ é obtido por meio das Equações 8 e 9, enquanto que o termo $\partial V_t / \partial t$ é dado na Equação 10. Substituindo-os na Equação 6 e reorganizando-a, é possível obter a Equação 11:

$$\left(V_b \varphi^0 C_f - \frac{\partial V_t}{\partial P} \right) \frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n_c+1} \frac{\partial V_t}{\partial N_k} \frac{\partial N_k}{\partial t}. \quad (11)$$

Dividindo a Equação 11 acima por V_b e substituindo nesta a Equação 1, tem-se a equação final da pressão proposta por (ÁCS *et al.*, 1985) (Equação 12):

$$\left(\varphi^0 C_f - \frac{1}{V_b} \frac{\partial V_t}{\partial P} \right) \frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n_c+1} \frac{\partial V_t}{\partial N_k} \left[\sum_{j=1}^{n_p} \vec{\nabla} \cdot \left(x_{kj} \xi_j \frac{k_{rj}}{\mu_j} K(\nabla P - \rho_j g \nabla D) \right) + \frac{q_k}{V_b} \right], \quad (12)$$

onde os termos de derivada parcial do volume total são obtidos através da equação de estado e a forma analítica da obtenção deles é mostrada no Apêndice A.

Ao final, são resolvidas as equações 12, 1, 2, 3 e 4 para modelagem do escoamento, em conjunto com as condições iniciais e de contorno a serem detalhadas a seguir.

3.1.3 Condições Iniciais e de Contorno

Para que o problema esteja bem determinado, é necessário definir as condições iniciais e de contorno adequadas. As condições de contorno típicas utilizadas são as de Dirichlet ou pressão prescrita (Equação 13) e as de Neumann ou vazão volumétrica prescrita (Equação 14). Nos poços são definidas as condições de contorno "internas" de pressão ou vazão prescritas, tanto no poço injetor (Equação 15) como no poço produtor (Equação 16).

$$P = g_D, \quad \text{em } \Gamma_D \times [0, t], \quad (13)$$

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = g_N, \quad \text{em } \Gamma_N \times [0, t], \quad (14)$$

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = q_{k_I} \text{ ou } P(x, t) = P_I, \quad \text{sobre } \Gamma_I \times [0, t], \quad (15)$$

$$\vec{v} \cdot \vec{n} = q_{k_P} \text{ ou } P(x, t) = P_P, \quad \text{sobre } \Gamma_P \times [0, t], \quad (16)$$

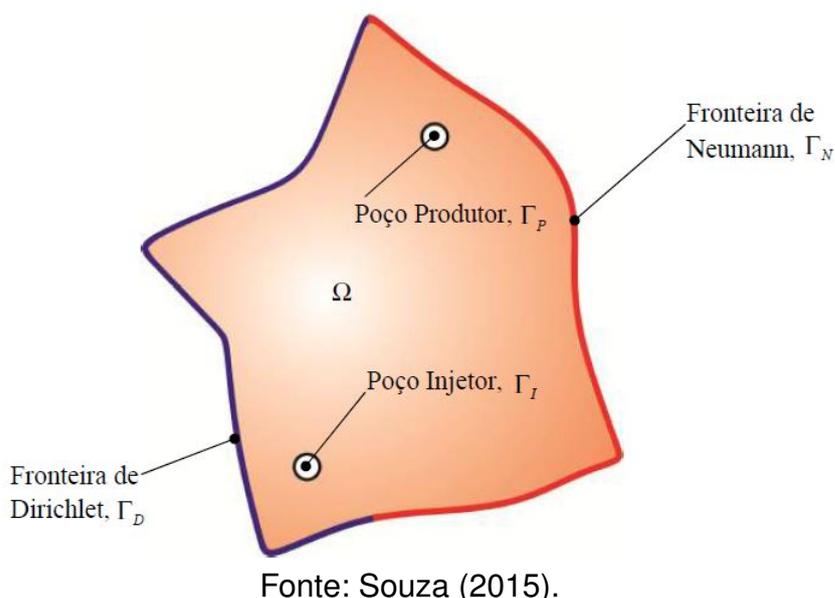
onde Γ_D , Γ_N , Γ_I , Γ_P representam os contornos de Dirichlet, Neumann, os poços injetores e produtores, respectivamente, \vec{v} representa o vetor velocidade e \vec{n} o vetor área normal. O contorno do domínio Ω pode ser definido como $\Gamma = \Gamma_D \cup \Gamma_N$, vide Figura 1.

As condições iniciais, por sua vez, são dadas nas Equações 17, 18 e 19, que representam, respectivamente, o campo de pressão, o campo de saturação de água e a composição global tomadas no instante inicial (em $t = 0$):

$$P(\vec{x}) = P(\vec{x}, t = 0), \quad \forall \vec{x} \in \Omega, \quad (17)$$

$$S_w(\vec{x}) = S_w(\vec{x}, t = 0), \quad \forall \vec{x} \in \Omega, \quad (18)$$

Figura 1 – Domínio e Condições de Contorno.



$$z_k(\vec{x}) = z_k(\vec{x}, t = 0), \quad \forall \vec{x} \in \Omega, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (19)$$

onde z_k , é a composição global, definida como a razão entre o número de mols de cada componente e o número de mols total da mistura, $z_k = N_k / \sum_k(N_k)$.

3.2 COMPORTAMENTO DA FASE

O comportamento da fase envolve a solução local das equações de equilíbrio termodinâmico (Equação 2), onde os parâmetros envolvidos devem ser calculados através de uma equação de estado (SANTOS, 2013). É por meio dessas relações que se determina o número de fases presentes no volume de controle em estudo, suas composições e propriedades.

Como o número de fases que existem no equilíbrio não é conhecido *a priori*, o cálculo do comportamento da fase é feito em duas etapas que envolvem o teste de estabilidade de fase e o cálculo de *flash*, onde são obtidas as composições no equilíbrio. O teste de estabilidade da fase configura a primeira etapa e é capaz de determinar o número de fases presentes no sistema em estudo a uma dada pressão e temperatura (FERNANDES, 2014). Caso a fase seja instável, o cálculo de *flash* deve ser realizado para obter a fração molar de cada fase e suas composições.

3.2.1 Equação de Estado

As equações de estado relacionam as variáveis de estado do fluido, como pressão, volume e temperatura (PVT), em sistemas de um componente puro ou multi-componentes. Desde o surgimento da equação de Van der Waals' em 1876, inúmeras

equações de estado tem sido propostas na literatura (SANTOS, 2013). Dentre as existentes, as mais utilizadas no contexto do petróleo são as equações de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, por serem modelos simples e capazes de obter resultados acurados para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor (SANTOS, 2013).

Para este trabalho, foi utilizada a equação de estado de Peng e Robinson (1976), mostrada a seguir na Equação 20 para uma fase j :

$$P = \frac{RT}{v_j - b_j} - \frac{a_j}{v_j(v_j + b_j) + b_j(v_j - b_j)}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (20)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do meio e v_j o volume molar da fase j . Os demais parâmetros a_j e b_j são calculados pelas Equações 21 e 22, respectivamente, para um sistema multicomponente:

$$a_j = \sum_{k=1}^{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} x_{kj} x_{ij} a_{ki}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (21)$$

$$b_j = \sum_{k=1}^{n_c} x_{kj} b_k, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (22)$$

O termo a_{ki} da Equação 21 é obtido segundo a Equação 23:

$$a_{ki} = (1 - \delta_{ki}) \sqrt{a_k a_i}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad i = 1, \dots, n_c, \quad (23)$$

onde δ_{ki} é o coeficiente de interação binária obtido empiricamente e que caracteriza o binário formado pelos componentes k e i (PENG; ROBINSON, 1976). Os parâmetros de componentes puros, a_k e b_k , são calculados pelas Equações 24 e 25, respectivamente:

$$a_k(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{c,k}^2}{P_{c,k}} \alpha_k(T), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (24)$$

$$b_k = 0,07780 \frac{RT_{c,k}}{P_{c,k}}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (25)$$

onde $P_{c,k}$ e $T_{c,k}$ são, respectivamente, a pressão e a temperatura crítica de cada componente k e $\alpha_k(T)$ é obtido pela Equação 26 abaixo:

$$\alpha_k(T) = \left[1 + \kappa_k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,k}}} \right) \right]^2, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (26)$$

onde κ_k é uma constante característica de cada substância e é calculada pela Equação 27:

$$\kappa_k = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226\omega_k - 0,26992\omega_k^2 & \text{se } \omega_k \leq 0,49 \\ 0,379642 + 1,48503\omega_k - 0,164423\omega_k^2 + 0,016666\omega_k^3 & \text{se } \omega_k > 0,49 \end{cases}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (27)$$

onde ω_k é o fator acêntrico do componente.

A equação de estado cúbica pode ainda ser escrita em função do fator de compressibilidade da fase, Z_j , conforme a Equação 28:

$$Z_j^3 - (1 - B_j)Z_j^2 + (A_j - 3B_j^2 - 2B_j)Z_j - (A_jB_j - B_j^2 - B_j^3) = 0, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (28)$$

onde os coeficientes A_j e B_j são obtidos pelas Equações 29 e 30, respectivamente:

$$A_j = \frac{a_j P}{(RT)^2}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (29)$$

$$B_j = \frac{b_j P}{RT}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (30)$$

A solução da Equação 28 pode resultar em até três raízes reais. Se mais de uma raiz real for obtida, a solução que prover a menor energia livre de Gibbs é escolhida para aquela fase.

Para calcular a fugacidade do componente na fase, necessária aos cálculos de equilíbrio termodinâmico, pode-se utilizar o coeficiente de fugacidade (ϕ_{kj}), através da Equação 31:

$$f_{kj} = \phi_{kj} x_{kj} P, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (31)$$

onde ϕ_{kj} é calculado segundo Peng e Robinson (1976) por meio da Equação 32:

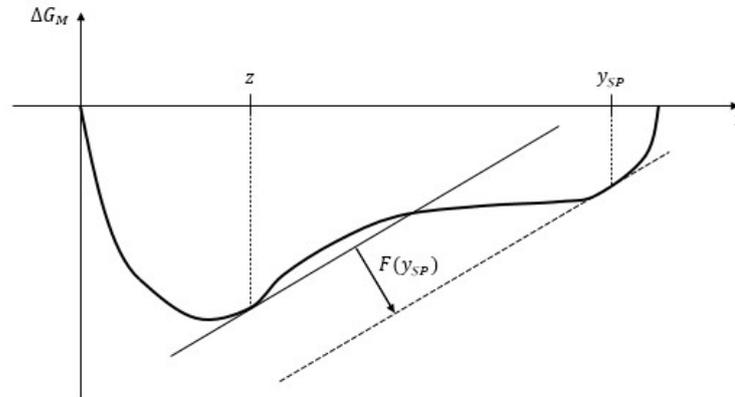
$$\ln(\phi_{kj}) = \frac{b_k}{b_j}(Z_j - 1) - \ln(Z_j - B_j) - \frac{A_j}{2\sqrt{2}B_j} \left(2 \frac{\sum_i x_{ij} a_{ki}}{a_j} - \frac{b_k}{b_j} \right) \ln \left(\frac{Z_j + (1 + \sqrt{2})B_j}{Z_j + (1 - \sqrt{2})B_j} \right), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (32)$$

3.2.2 Teste de Estabilidade de Fase

O teste de estabilidade constitui uma etapa importante à análise do equilíbrio do sistema, onde é avaliado se uma fase pode se dividir em duas a uma dada temperatura e pressão. Para realização desta etapa no presente trabalho, foi implementado o método de Michelsen (1982) da localização dos pontos estacionários com base na distância entre os planos tangentes (TPD - *Tangent Plane Distance*) devido ao seu vasto uso na literatura (SANTOS, 2013; QIAO, 2015; MOSHIRI; MANZARI, 2019).

De modo geral, esse método examina se existe uma composição y diferente da original z para a qual o sistema reduz sua energia livre de Gibbs. Este procedimento é realizado através da busca por pontos estacionários, que são pontos onde a tangente à superfície de variação da energia livre de Gibbs molar é paralela à tangente no ponto da composição original z , vide Figura 2.

Figura 2 – Representação da distância entre os planos tangentes no ponto estacionário para uma mistura binária.



Fonte: Elaborado pela autora (2021), adaptado de Michelsen (1982).

O termo $F(y_{SP})$ da Figura 2, representa a distância entre os planos tangentes que pode ser escrita em função dos potenciais químicos das fases através da Equação 33:

$$F(y_{SP}) = \mu_k(y_{SP}) - \mu_k(z), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (33)$$

onde, a fase é instável se existir um ponto estacionário para o qual $F(y_{SP}) < 0$. Para detalhes de como esse critério de estabilidade surge, ver Apêndice B ou Michelsen (1982).

Por vias de praticidade, a equação a ser resolvida para avaliar a distância entre os planos tangentes é escrita em termos do coeficiente de fugacidade e reorganizada de modo a obter a Equação 34:

$$\ln(Y_k) + \ln(\phi_k(y)) - h_k = 0, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (34)$$

onde, $h_k = \ln(z_k) + \ln(\phi_k(z))$ e $Y_k = e^{-c} y_k$, tal que c representa a relação constante da distância entre os planos tangentes. Ademais, Y_k pode ser formalmente interpretado como número molar e y_k a fração molar correspondente. Os termos Y_k e y_k se relacionam pela Equação 35:

$$y_k = \frac{Y_k}{\sum_k Y_k}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (35)$$

O procedimento para obter a Equação 34 a partir da Equação 33 é também detalhado no Apêndice B. Para encontrar os pontos estacionários, Michelsen (1982) utiliza de métodos numéricos que dependem do valor inicial proposto, como será visto na seção 4.3.

3.2.3 Cálculo de Flash

O cálculo de *flash* consiste na etapa subsequente ao teste de estabilidade de fase, de modo que, caso o teste de estabilidade indique que a fase é instável, o

cálculo de *flash* deve ser realizado, caso contrário, a fase deve ser identificada, se desconhecida, e deve-se avançar com a simulação.

O cálculo de *flash* consiste na obtenção das composições que deixam o sistema em equilíbrio. Esta condição de equilíbrio, pode ser definida pela igualdade do potencial químico dos componentes nas fases, que é expressa pela igualdade das fugacidades, dada pela Equação 2.

Para a obtenção das composições, será utilizada a equação de Rachford e Rice (1952) que é facilmente obtida a partir das relações mostradas nas Equações 36, 37 e 38:

$$y_k = K_k x_k, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (36)$$

$$z_k = L x_k + V y_k, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (37)$$

$$L = 1 - V, \quad (38)$$

onde y_k e x_k correspondem à fração molar do componente hidrocarboneto nas fases gás e óleo, respectivamente, e V e L representam a fração molar das fases gás e óleo, respectivamente, tal que:

$$V = \frac{N_g}{N_g + N_o}, \quad (39)$$

onde N_g e N_o representam o número de mols das fases gás e óleo.

Substituindo as Equações 36 e 38 em 37 e isolando o termo x_k , é possível obter a Equação 40:

$$x_k = \frac{z_k}{1 + V(K_k - 1)}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (40)$$

Definindo uma função F tal que, $F(V) = \sum_{k=1}^{n_c} y_k - \sum_{k=1}^{n_c} x_k = 0$, e com as Equações 40 e 36, é possível obter a Equação 41:

$$F(V) = \sum_{k=1}^{n_c} \frac{z_k(K_k - 1)}{1 + V(K_k - 1)} = 0. \quad (41)$$

A Equação 41 é chamada de equação de Rachford-Rice, a qual é resolvida para V pelo método numérico de Newton-Raphson, a ser detalhado na subseção 4.3.2. O procedimento de solução consiste em buscar uma composição para cada fase que garanta o equilíbrio local (Equação 2). Dessa forma, enquanto que a Equação 41 é resolvida, os valores de x_k , y_k e K são atualizados até que o equilíbrio seja atingido.

3.3 PROPRIEDADES DA FASE

Nessa seção serão expostos os cálculos das propriedades de densidade molar, densidade mássica e saturação.

3.3.1 Densidade Molar

A densidade molar da fase j , por definição, é o inverso do volume específico molar. Logo, para as fases formadas por hidrocarbonetos, ela é calculada conforme a Equação 42:

$$\xi_j = \frac{P}{Z_j RT}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (42)$$

O cálculo dessa propriedade para a água se altera um pouco. Por ser considerada uma fase independente, que não se mistura com as fases óleo e gás, assume-se que a densidade da água varia diretamente com a compressibilidade, que é um dado de entrada do problema. Logo, seja a água levemente compressível, sua densidade molar pode ser calculada como mostra a Equação 43:

$$\xi_w = \xi_w^0 [1 + C_w (P - P_w^0)], \quad (43)$$

onde ξ_w^0 é a densidade molar tomada em uma pressão de referência P_w^0 e C_w é a compressibilidade da água.

3.3.2 Densidade Mássica

A densidade mássica das fases hidrocarbonetos é calculada pela relação mostrada na Equação 44:

$$\rho_j = \xi_j \sum_{k=1}^{n_c} x_{kj} MW_k, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (44)$$

onde MW_k é o peso molecular do componente.

A densidade mássica da água é obtida de maneira análoga à Equação 44, com apenas um componente na fase água tal que $x_{ww} = 1$, conforme mostra a Equação 45:

$$\rho_w = \xi_w MW_w. \quad (45)$$

3.3.3 Saturação

A saturação de uma fase é formalmente definida como a razão entre o volume ocupado por ela e o volume poroso. Logo, a saturação da água é calculada conforme a Equação 46:

$$S_w = \frac{N_w v_w}{V_p}, \quad (46)$$

onde V_p é o volume dos poros da rocha, calculado segundo a Equação 7.

Com a saturação de água, pode-se obter a saturação de uma das fases hidrocarbonetos utilizando a relação da Equação 47:

$$S_j = (1 - S_w) \frac{\mathcal{L}_j / \xi_j}{\sum_j \mathcal{L}_j / \xi_j}, \quad j = 1, \dots, n_p - 2, \quad (47)$$

onde \mathcal{L}_j é a fração molar da fase j . A saturação da última fase é então obtida pela restrição volumétrica, dada na Equação 4.

3.4 VISCOSIDADE

O cálculo da viscosidade das fases hidrocarbonetos foi realizado seguindo o trabalho de Lohrenz *et al.* (1964). A viscosidade da água, por sua vez, é assumida constante no simulador e configura um parâmetro de entrada no mesmo.

No modelo de Lohrenz, Bray e Clark (LBC), primeiramente são avaliadas a viscosidade dos componentes puros a baixa pressão, seguindo a correlação de Stiel e Thodos (1961) dada na Equação 48:

$$\tilde{\mu}_k = \begin{cases} \frac{34 \times 10^{-5} T_{r,k}^{0,94}}{\zeta_k} & \text{se } T_{r,k} \leq 1,5 \\ \frac{17,78 \times 10^{-5} (4,58 T_{r,k} - 1,67)^{5/8}}{\zeta_k} & \text{se } T_{r,k} > 1,5 \end{cases}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (48)$$

onde $T_{r,k} = T/T_{c,k}$ e representa a temperatura reduzida do componente e ζ_k é um parâmetro calculado como mostra a Equação 49 abaixo:

$$\zeta_k = \frac{T_{c,k}^{1/6}}{MW_k^{1/2} P_{c,k(atm)}^{2/3}}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (49)$$

onde, na equação acima, a pressão deve estar em *atm*, o peso molecular em *g/mol* e a temperatura em *Kelvin*.

A viscosidade da mistura completa a baixa pressão é então obtida utilizando a equação de Hering e Zipperer (1936 apud LOHRENZ *et al.*, 1964), mostrada na Equação 50:

$$\mu_j^* = \frac{\sum_k (x_{kj} \tilde{\mu}_k \sqrt{MW_k})}{\sum_k (x_{kj} \sqrt{MW_k})}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (50)$$

Por fim, a viscosidade de cada fase na pressão P é calculada pela relação de Jossi *et al.* (1962), dada na Equação 51:

$$\mu_j = \mu_j^* + \frac{(\mathcal{X}_j^4 - 1)}{10^4 \zeta_j^*}, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (51)$$

onde \mathcal{X}_j é dado na Equação 52:

$$\mathcal{X}_j = 1,023 + 0,23364 \xi_{rj} + 0,58533 \xi_{rj}^2 - 0,40758 \xi_{rj}^3 + 0,093324 \xi_{rj}^4, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (52)$$

onde ξ_{rj} é a densidade reduzida da fase e é calculada na Equação 53:

$$\xi_{rj} = \xi_j \sum_{k=1}^{n_c} x_{kj} v_{c,k}, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (53)$$

onde $v_{c,k}$ é o volume molar crítico. O parâmetro de viscosidade de mistura ζ_j^* da equação 51 é dado na Equação 54 abaixo:

$$\zeta_j^* = \frac{[\sum_k (x_{kj} T_{c,k})]^{1/6}}{[\sum_k (x_{kj} MW_k)]^{1/2} [\sum_k (x_{kj} P_{c,k})]^{2/3}}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (54)$$

A Equação 51 retorna a viscosidade em cP e para converter em Pa.s, unidade trabalhada, deve-se multiplicar a viscosidade por 10^{-3} .

3.5 PERMEABILIDADE RELATIVA

Como mencionado, neste trabalho é utilizado o modelo de Corey, a ser detalhado nesta seção.

Considerando que o sistema é composto por até 3 fases (água, óleo e gás), a permeabilidade relativa de cada fase é obtida segundo as relações mostradas nas Equações 55 a 57:

$$k_{rw} = k_{rw}^0 \left(\frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{orw} - S_{gr}} \right)^{e_w}, \quad (55)$$

$$k_{ro} = k_{ro}^0 \left(\frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{wr} - S_{orw} - S_{gr}} \right)^{e_o}, \quad (56)$$

$$k_{rg} = k_{rg}^0 \left(\frac{S_g - S_{gr}}{1 - S_{wr} - S_{orw} - S_{gr}} \right)^{e_g}, \quad (57)$$

onde k_{rj}^0 é chamado de permeabilidade relativa *end-point*, conhecida, e e_j é um expoente da equação, com $j = w, o, g$. Além disso, S_{wr} , S_{or} e S_{gr} são as saturações residuais das fases água, óleo e gás, e S_{orw} é a saturação residual da fase óleo na água. Todos os valores mencionados configuram parâmetros de entrada do simulador.

4 METODOLOGIA

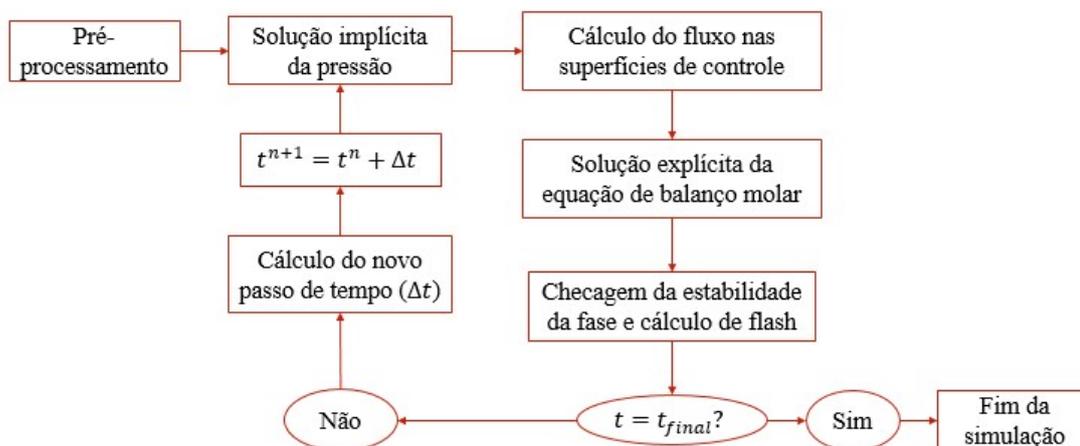
Nesta seção será apresentado o funcionamento do simulador, bem como as ferramentas utilizadas para solução numérica computacional do modelo matemático do problema. O simulador foi desenvolvido na linguagem Python (ROSSUM, 1995), em conjunto com o simulador bifásico do aluno João Paulo (ANDRADE, 2019), pertencente ao grupo de pesquisa PADMEC (Processamento de Alto Desempenho em Mecânica Computacional) da UFPE, do qual a autora também faz parte. Para geração das malhas foi utilizado o *software* Gmsh (GEUZAINÉ; REMACLE, 2021). Para visualização dos resultados, foi utilizado o *software* VisIt (CHILDS *et al.*, 2012). O código desenvolvido encontra-se disponível em: <https://github.com/DudaGalindo/compositional_adm.git>.

A primeira etapa do simulador numérico é o pré-processamento da malha, onde os pontos, faces e volumes são mapeados e todos os dados da malha são armazenados em uma estrutura. Para tanto, neste trabalho foi utilizado o IMPRESS (2020) (*Intuitive Multilevel Preprocessor for Smart Simulation* – Pré-processador Multinível para Simulação Inteligente), ferramenta de pré-processamento criada por alunos e professores do grupo PADMEC (SILVA *et al.*, 2020). Além disso, outra etapa importante do pré-processamento é a leitura e interpretação dos dados do problema, que se dividem em:

- Condições iniciais: composição global, campo de pressão e campo de saturação de água iniciais;
- Condições de contorno: pressões e vazões prescritas nos poços produtores e injetores, que também devem estar sinalizados em conformidade com a malha;
- Propriedades do fluido: informar quais os componentes hidrocarbonetos presentes e suas propriedades, bem como as propriedades da água (se presente) como viscosidade, densidade e pressão de referência;
- Propriedades da rocha: porosidade, compressibilidade e tensor de permeabilidade absoluta;
- Dados para controle do passo de tempo, a exemplo do CFL;
- Tempo total de simulação.

Após a leitura dos dados, alguns cálculos preliminares devem ser realizados para obter as propriedades e composições iniciais das fases. Após a inicialização, tem-se a etapa de processamento, que envolve o uso das formulações composicionais necessárias à solução do problema simulado. Esta etapa é repetida até que o tempo final da simulação seja atingido. Na Figura 3 é apresentado um algoritmo simplificado que detalha a etapa de processamento do simulador.

Figura 3 – Algoritmo simplificado do código.



Fonte: A autora (2021).

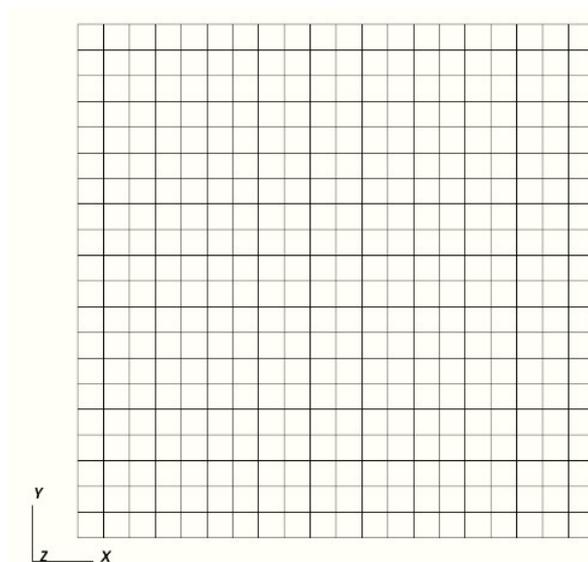
Detalhes sobre a geração da malha e as etapas deste algoritmo serão descritas nas seções a seguir.

4.1 MALHA COMPUTACIONAL

A simulação numérica envolve a divisão do domínio computacional em estudo em vários elementos, criando uma malha computacional (CARVALHO, 2005). No método dos volumes finitos, utilizado neste trabalho, cada elemento da malha é tratado como um volume de controle onde são aplicadas as equações fundamentais do escoamento. Por simplificação, serão considerados esquemas 2-D e cuja malha tem espessura Δz . As malhas utilizadas são geradas pelo *software* Gmsh (GEUZAIN; REMACLE, 2021) e um exemplo de malha estruturada uniforme 2-D é mostrado na Figura 4.

O nível de refinamento da malha necessário para obter uma solução com a precisão desejada varia com o problema em estudo e com a metodologia de solução numérica utilizadas. Para resolução do modelo matemático em cada volume de controle, os métodos numéricos aproximam as equações diferenciais parciais do escoamento. A solução final é obtida com um certo erro de discretização, associado às aproximações realizadas.

Figura 4 – Modelo de malha 2D.



Fonte: A autora (2021).

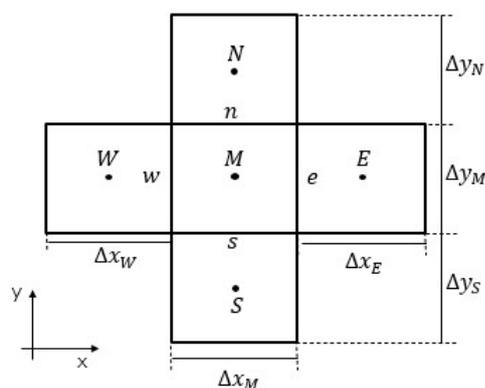
4.2 FORMULAÇÃO NUMÉRICA

A formulação utilizada para a solução computacional do modelo composicional foi a IMPEC baseada em (ÁCS *et al.*, 1985).

4.2.1 Equação Aproximada da Pressão

Para obter a equação aproximada da pressão, foi utilizado o método de volumes finitos (FVM-*Finite Volume Method*) onde a equação é integrada no volume de controle avaliado e os fluxos difusivos são aproximados pelo método de aproximação de fluxo por dois pontos (TPFA). Para melhor ilustração do modelo, considera-se um volume M arbitrário, esquematizado na Figura 5, como o volume de controle em estudo.

Figura 5 – Esquema de um volume de controle em uma malha estruturada 2-D.



Fonte: A autora (2021).

Logo, integrando a Equação 11 em M e no tempo de $t = t(n)$ a $t = t(n + 1)$, onde n é o passo de tempo anterior, tem-se a Equação 58:

$$\left(V_{bM} \varphi_M^0 C_f - \frac{\partial V_{tM}^n}{\partial P} \right) (P_M^{n+1} - P_M^n) = (V_{tM}^n - V_{pM}^n) + \sum_{k=1}^{n_c+1} \frac{\partial V_{tM}^n}{\partial N_k} \int_{V, t_M} \frac{1}{V_b} \frac{\partial N_k}{\partial t} dV dt, \quad (58)$$

onde, o termo $(V_{tM}^n - V_{pM}^n)$ que surge nessa equação é chamado de termo de discrepância de volume. Este termo aparece para corrigir os erros de truncamento cometidos nas aproximações lineares feitas por Ács *et al.* (1985) que assumiu que, em um passo de tempo, os volumes totais e porosos variam linearmente com a pressão, onde o coeficiente de proporcionalidade é a compressibilidade da rocha, no caso do volume poroso, e a do fluido, no caso do volume fluídico. Este termo de correção, ainda segundo Ács *et al.* (1985), permite o uso de maiores passos de tempo enquanto mantém o erro volumétrico máximo no mesmo nível. Para mais detalhes sobre o termo de discrepância do volume, ver Ács *et al.* (1985).

Aplicando o teorema da divergência de Gauss ao fluxo molar da Equação 58, vide Fernandes (2014), obtém-se a Equação 59.

$$\int_{V, t} \frac{1}{V_b} \frac{\partial N_k}{\partial t} dV dt = (N_{kM}^{n+1} - N_{kM}^n) = \Delta t \sum_{j=1}^{n_p} \int_A \left(x_{kj}^n \xi_j^n \frac{k_{rj}^n}{\mu_j^n} K (\nabla P^{n+1} - \rho_j^n g \nabla D) \right) \cdot dA + \Delta t q_{kM}^n, \quad k = 1, \dots, n_c + 1, \quad (59)$$

onde, o tensor de permeabilidade absoluta é definido em coordenadas cartesianas na Equação 60:

$$\underset{\sim}{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix}. \quad (60)$$

A integral na área, presente na Equação 59, deve ser feita para toda superfície pertencente ao volume de controle em questão. Como, por simplificação, foi considerado que o fluxo existe apenas nas direções x e y , ou seja, o gradiente na direção z é considerado nulo, serão expostas as equações para as quatro faces da Figura 5. Ademais, considerando que as propriedades são uniformes em cada superfície de controle e aplicando o método de aproximação de fluxo por dois pontos (TPFA), a aproximação da Equação 59 é escrita na Equação 61:

$$\begin{aligned}
(N_{k_M}^{n+1} - N_{k_M}^n) = \Delta t \sum_{j=1}^{n_p} \left\{ \left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_x \right)_e [(P_E^{n+1} - P_M^{n+1}) - \rho_{j_e}^n g(D_E - D_M)] - \right. \\
\left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_x \right)_w [(P_M^{n+1} - P_W^{n+1}) - \rho_{j_w}^n g(D_M - D_W)] + \\
\left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_y \right)_n [(P_N^{n+1} - P_M^{n+1}) - \rho_{j_n}^n g(D_N - D_M)] - \\
\left. \left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_y \right)_s [(P_M^{n+1} - P_S^{n+1}) - \rho_{j_s}^n g(D_M - D_S)] \right\} + \\
\Delta t q_{k_M}^n, \quad k = 1, \dots, n_c + 1,
\end{aligned} \tag{61}$$

onde, T_x é a transmissibilidade da face, definida na Equação 62 para a face e :

$$T_{x_e} = \frac{2\Delta y \Delta z}{\left(\frac{\Delta x}{K_{xx}}\right)_E + \left(\frac{\Delta x}{K_{xx}}\right)_M}. \tag{62}$$

e λ_j é a mobilidade da fase, calculada na Equação 63 abaixo:

$$\lambda_j = \frac{k_{rj}}{\mu_j}, \quad j = 1, \dots, n_p. \tag{63}$$

É importante ressaltar que o sinal negativo que surge para os termos de fluxo nas faces w e s são decorrentes do produto interno com o vetor normal da área da face, que aponta no sentido oposto ao dos eixos principais nas faces em questão.

Substituindo a Equação 61 na Equação 58, obtém-se finalmente a equação aproximada da pressão para o volume M como mostra a Equação 64:

$$\begin{aligned}
\left(V_{b_M} \varphi_M^0 C_f - \frac{\partial V_{t_M}^n}{\partial P} \right)_M (P_M^{n+1} - P_M^n) = (V_{t_M}^n - V_{p_M}^n) + \\
\Delta t \sum_{k=1}^{n_c+1} \left(\frac{\partial V_t}{\partial N_k} \right)_M \sum_{j=1}^{n_p} \left\{ \left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_x \right)_e [(P_E^{n+1} - P_M^{n+1}) - \rho_{j_e}^n g(D_E - D_M)] - \right. \\
\left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_x \right)_w [(P_M^{n+1} - P_W^{n+1}) - \rho_{j_w}^n g(D_M - D_W)] + \\
\left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_y \right)_n [(P_N^{n+1} - P_M^{n+1}) - \rho_{j_n}^n g(D_N - D_M)] - \\
\left. \left(x_{kj}^n \xi_j^n \lambda_j^n T_y \right)_s [(P_M^{n+1} - P_S^{n+1}) - \rho_{j_s}^n g(D_M - D_S)] \right\} + \Delta t q_{k_M}^n. \tag{64}
\end{aligned}$$

A equação 64 deve ser aplicada a todos os blocos da malha, resultando em um sistema de equações lineares que deve ser resolvido implicitamente para a pressão. As propriedades do fluido na face são aproximadas através da média ponderada pelo volume poroso, utilizando as propriedades do fluido nos blocos adjacentes, conforme exemplifica a Equação 65 para o cálculo da densidade do fluido na face e .

$$\rho_{j_e} = \frac{V_{p_M}}{V_{p_M} + V_{p_E}} \rho_{j_M} + \frac{V_{p_E}}{V_{p_M} + V_{p_E}} \rho_{j_E}, \quad j = 1, \dots, n_p. \tag{65}$$

4.2.2 Cálculo do Fluxo

Após obter o campo de pressão, deve-se calcular o fluxo através das superfícies de controle, que são necessários para solução da equação da composição. Isto pode ser observado ao aplicar TPFA aos termos advectivos da equação 1, resultando na Equação 66 abaixo:

$$\frac{dN_{kM}}{dt} = (F_{k_w}^{n+1} + F_{k_s}^{n+1} - F_{k_e}^{n+1} - F_{k_n}^{n+1}) + q_{kM}^{n+1}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (66)$$

Seja a face e da Figura 5, o fluxo do componente através desta face é representado na Equação 67:

$$F_{k_e}^{n+1} = \sum_{k=1}^{n_c} (x_{kj}^n \xi_j^n F_j^{n+1})_e, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (67)$$

onde $F_{j_e}^{n+1}$ é o fluxo da fase j , calculado conforme a Equação 68:

$$F_{j_e}^{n+1} = f_{rj}^{n+1} \left[F_{t_e}^{n+1} - \sum_{s=1}^{n_p} \lambda_{s_e}^{n+1} T_{x_e} (\rho_{s_e}^n - \rho_{j_e}^n) g \Delta D \right], \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (68)$$

onde f_{rj} é chamado fluxo fracionário da fase j e é calculado segundo a Equação 69 e $\lambda_{j_e}^{n+1}$ é calculado conforme a Equação 70:

$$f_{rj}^{n+1} = \frac{\lambda_{j_e}^{n+1}}{\sum_{j=1}^{n_p} \lambda_{j_e}^{n+1}}, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (69)$$

$$\lambda_{j_e}^{n+1} = \frac{k_{rj_e}^{n+1}}{\mu_{j_e}^n}, \quad j = 1, \dots, n_p. \quad (70)$$

Ademais, o termo $F_{t_e}^{n+1}$ da Equação 68 representa o fluxo total na interface, calculado uma vez atualizado o campo de pressão, como mostra a Equação 71:

$$F_{t_e}^{n+1} = - \sum_{j=1}^{n_p} [(\lambda_j^n T_x)_e (\Phi_E^{n+1} - \Phi_M^{n+1})], \quad (71)$$

onde, $\Phi_j^{n+1} = P^{n+1} - \rho_j^n g D$ e é definido como potencial hidráulico.

A aproximação do fluxo do componente na interface, vide Equação 67, pode ser feita utilizando diferentes formulações numéricas. Para tanto, neste trabalho são considerados três esquemas: LLF, MDW e *Upwind* Clássico, que serão detalhados na seção seguinte. Ademais, o cálculo do fluxo do componente na interface depende ainda da forma com que a variável transportada é aproximada na interface. Neste projeto foram utilizados dois métodos para aproximação do número de mols, os esquemas FOU e o MUSCL.

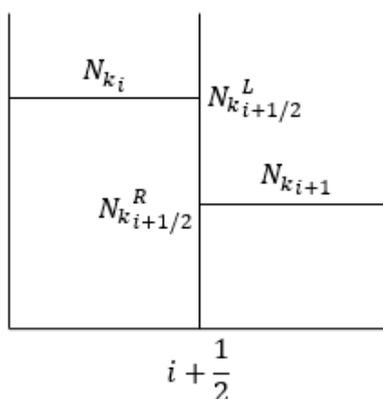
4.2.3 Equação Aproximada do Transporte

Após o cálculo do fluxo total, pode-se partir para a resolução da equação de balanço molar, Equação 1. Para tanto, neste trabalho são considerados dois métodos, o método MUSCL de segunda ordem e o método FOU de primeira ordem, que aproximam a variável transportada na interface com a ordem especificada. Posteriormente, é calculado o fluxo único através de cada superfície, sendo possível usar, para isto, alguns resolvidores aproximados de Riemann existentes na literatura (MOSHIRI; MANZARI, 2019). Na presente monografia foram apenas considerados e implementados os resolvidores centrais LLF e MDW e o resolvidor do tipo *upwind* clássico. A principal diferença entre o *upwind* e os dois esquemas centrais é que o segundo adiciona mais dissipação numérica. Nas seções a seguir serão detalhados os métodos e esquemas mencionados.

4.2.3.1 Método FOU

O método de ponderação à montante de primeira ordem utiliza do esquema *upwind* clássico para aproximação do fluxo e, por ser um método de primeira ordem, a aproximação do número de mols à esquerda e à direita da interface $i + 1/2$ é então dada nas Equações 72 e 73, respectivamente, e na Figura 6:

Figura 6 – Esquema do método FOU para aproximação de primeira ordem.



Fonte: A autora (2021).

$$N_{k_{i+1/2}}^L = N_{k_i}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (72)$$

$$N_{k_{i+1/2}}^R = N_{k_{i+1}}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (73)$$

4.2.3.2 Método MUSCL

Para a discretização dos termos advectivos presentes na equação da composição, é proposta uma abordagem de segunda ordem do tipo MUSCL (HIRSCH, 2007; SOUZA, 2015; CONTRERAS, 2017; MOSHIRI; MANZARI, 2019; GALINDEZ-RAMIREZ *et al.*, 2020). O método MUSCL de VAN LEER (1979) se baseia em uma extensão do método de Godunov (HIRSCH, 2007) para uma aproximação de maior ordem na variável transportada, resultando numa melhor aproximação do fluxo na interface (CARVALHO, 2005).

O método de Godunov foi desenvolvido no contexto da dinâmica dos fluidos e propõe uma solução para as leis de conservação, que é obtida a partir de três etapas (LYRA, 1994; CARVALHO, 2005):

- Aproximação discreta (constante) da variável transportada no interior de cada volume de controle;
- Obtenção da solução exata local do problema de Riemann na interface;
- Determinar o valor médio dos estados da variável transportada na interface para cada volume de controle decorrido um intervalo de tempo Δt .

A abordagem de Godunov resulta em uma aproximação conservativa de primeira ordem e sem oscilações numéricas. Todavia, em alguns casos, a obtenção da solução exata para o problema de Riemann é extremamente custosa, podendo ser utilizado um resolvidor aproximado.

Utilizando o método de Godunov como base, Van-Leer adotou uma reconstrução linear por partes a partir dos valores das células vizinhas (LYRA, 1994). Dessa forma, para a aproximação com erro de truncamento dois, uma reconstrução linear é feita e, após esta, a propriedade é extrapolada do lado esquerdo e direito para cada superfície de controle utilizando as Equações 74 e 75, respectivamente, escritas para a face $i + 1/2$. O esquema da reconstrução linear é mostrado na Figura 7.

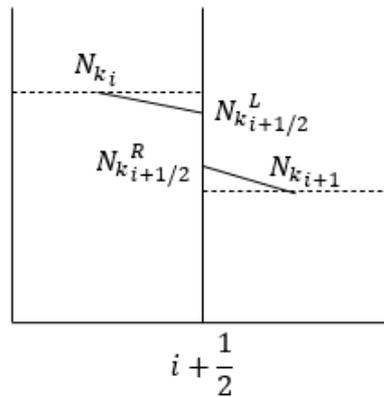
$$N_{k_{i+1/2}}^L = N_{k_i} + Lim(r_{k_{i+3/2}}^L)(N_{k_{i+2}} - N_{k_{i+1}}), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (74)$$

$$N_{k_{i+1/2}}^R = N_{k_i} + Lim(r_{k_{i-1/2}}^R)(N_{k_i} - N_{k_{i-1}}), \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (75)$$

Nas equações 74 e 75 e na Figura 7, os subscritos $i + 1/2$ e $i + 3/2$ indicam que a propriedade é tomada na interface, enquanto que os subscritos $i - 1$, i , $i + 1$ e $i + 2$ indicam que a propriedade é tomada no volume de controle. Além disso, os sobrescritos R e L indicam os estados à direita e à esquerda da face, respectivamente, r são as razões dos gradientes, definidas nas Equações 76 e 77 abaixo, como:

$$r_{k_{i-1/2}}^R = \frac{(N_{k_{i+1}} - N_{k_i})}{(N_{k_i} - N_{k_{i-1}})}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (76)$$

Figura 7 – Esquema do método MUSCL para reconstrução polinomial de segunda ordem.



Fonte: A autora (2021).

$$r_{k_{i+3/2}}^L = \frac{(N_{k_{i+1}} - N_{k_i})}{(N_{k_{i+2}} - N_{k_{i+1}})}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (77)$$

e Lim é a função limitadora, necessária para garantir a monotonicidade da solução, evitando a geração de extremos locais. Neste trabalho, é utilizada a limitadora de Van Leer (VAN LEER, 1979), mostrada na Equação 78:

$$Lim_{VanLeer} = \frac{r + |r|}{r + 1}. \quad (78)$$

É importante ressaltar que, para os elementos do contorno, a ordem da aproximação é reduzida para um na direção perpendicular ao referido contorno.

4.2.3.3 Resolvedores Aproximados de Riemann

Nesta seção serão apresentados alguns dos resolvedores de Riemann utilizados no presente trabalho.

4.2.3.3.1 Esquema de Ponderação à Montante

O esquema *upwind* consiste na aproximação do fluxo com base no gradiente do potencial hidráulico, de forma que o fluxo do componente é aproximado na interface conforme a Equação 79 abaixo:

$$F_{k_{i+1/2}} = \begin{cases} F_{k_{i+1/2}}^L & \text{se } \Phi_i \geq \Phi_{i+1} \\ F_{k_{i+1/2}}^R & \text{se } \Phi_i < \Phi_{i+1} \end{cases}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (79)$$

4.2.3.3.2 Esquema LLF

O esquema *Local Lax-Friedrichs* (LLF) (MOSHIRI; MANZARI, 2019; EDWARDS, 2010) para cálculo do fluxo é um esquema central, cuja aproximação do fluxo em uma interface qualquer, representada por $i + 1/2$, é dada na Equação 80:

$$F_{k_{i+1/2}} = 0.5[F_{k_{i+1/2}}^R + F_{k_{i+1/2}}^L - |\alpha_{LLF}|(N_{k_{i+1/2}}^R - N_{k_{i+1/2}}^L)], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (80)$$

onde, $|\alpha_{LLF}|$ é o máximo autovalor do sistema hiperbólico e representa a velocidade da onda, calculada através da Equação 81 abaixo, vide Moshiri e Manzari (2019):

$$|\alpha_{LLF}| = \max(|\alpha_R^{max}|, |\alpha_L^{max}|, |\alpha_{GR}^{max}|, |\alpha_{GL}^{max}|, |\alpha_M^{max}|), \quad (81)$$

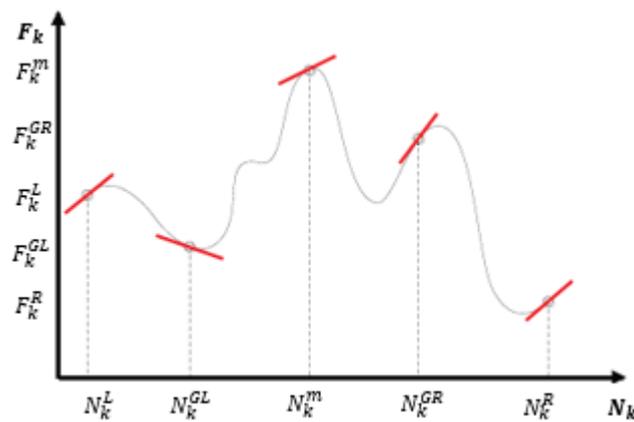
onde $|\alpha_R^{max}|$, $|\alpha_L^{max}|$ e $|\alpha_M^{max}|$ são os máximos autovalores avaliados em $N_{k_{i+1/2}}^R$, $N_{k_{i+1/2}}^L$ e em $N_{k_{i+1/2}}^M = (N_{k_{i+1/2}}^R + N_{k_{i+1/2}}^L)/2$, respectivamente. Já $|\alpha_{GR}^{max}|$ e $|\alpha_{GL}^{max}|$ são os máximos autovalores avaliados nos pontos de Gauss que são dados nas Equações 82 e 83, respectivamente:

$$N_{k_{i+1/2}}^{GR} = N_{k_{i+1/2}}^m + \frac{(N_{k_{i+1/2}}^R - N_{k_{i+1/2}}^M)}{\sqrt{3}}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (82)$$

$$N_{k_{i+1/2}}^{GL} = N_{k_{i+1/2}}^m + \frac{(N_{k_{i+1/2}}^L - N_{k_{i+1/2}}^M)}{\sqrt{3}}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (83)$$

Para melhor visualizar como cada componente da velocidade da onda do esquema LLF é calculado, pode-se observar a Figura 8.

Figura 8 – Aproximação da velocidade da onda do esquema LLF.



Fonte: Elaborado pela autora (2021), adaptado de Moshiri e Manzari (2019).

Para o cálculo dos autovalores, é necessário obter a matriz dF_k/dN_k . Cada termo desta matriz é obtido numericamente através de um esquema de diferenças centradas, como mostra a Equação 84 a seguir:

$$\frac{dF_k}{dN_k} = \frac{F_k(N_k + \Delta/2) - F_k(N_k - \Delta/2)}{\Delta}, \quad (84)$$

onde, Δ é definido de acordo com o valor de N_k , variando para cada exemplo de forma que $\Delta = 10^{-3} \times \text{abs}(N_k)$.

Ademais, o fluxo molar do componente à esquerda e à direita da face, $F_{ki+1/2}^L$ e $F_{ki+1/2}^R$, são obtidos utilizando a Equação 67 para a face $i + 1/2$, com os respectivos valores de N_k aproximados.

4.2.3.3.3 Esquema MDW

O esquema MDW (MOSHIRI; MANZARI, 2019) incorpora bases do esquema DW (EDWARDS, 2006) e LLF para aproximação do fluxo. Neste método, o fluxo na interface é aproximado segundo a Equação 85:

$$F_{ki+1/2} = 0.5 [F_{ki+1/2}^R + F_{ki+1/2}^L - |\alpha_{MDW}| (N_{ki+1/2}^R - N_{ki+1/2}^L)], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (85)$$

onde, $|\alpha_{MDW}|$ é calculado de acordo com a expressão da Equação 86:

$$|\alpha_{MDW}| = \max(|\bar{\alpha}_{L-GL}|, |\bar{\alpha}_{GL-M}|, |\bar{\alpha}_{M-GR}|, |\bar{\alpha}_{GR-R}|), \quad (86)$$

onde, $\bar{\alpha}_{1-2}$ é calculado segundo a Equação 87:

$$\bar{\alpha}_{1-2} = \frac{(N_k^2 - N_k^1) \cdot (F_k^2 - F_k^1)}{(N_k^2 - N_k^1) \cdot (N_k^2 - N_k^1)}. \quad (87)$$

Ademais, para garantir que a velocidade da onda calculada esteja dentro de limites físicos dos autovalores, é utilizada a Equação 88 (EDWARDS, 2006; MOSHIRI *et al.*, 2013) que limita a velocidade da onda calculada:

$$\min|\alpha_j| \leq |\alpha_{MDW}| \leq \max|\alpha_j|, \quad j = 1, \dots, n_p. \quad (88)$$

Para evitar ondas de expansão, no presente trabalho foi ainda incluída a correção de entropia proposta por HARTEN (1983 apud MOSHIRI; MANZARI, 2019). Nesta abordagem, a velocidade da onda numérica é modificada segundo a Equação 89:

$$\alpha_{MDW} = \begin{cases} \frac{\alpha_{MDW}^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} & \text{se } |\alpha_{MDW}| < \varepsilon \\ |\alpha_{MDW}| & \text{se } |\alpha_{MDW}| \geq \varepsilon \end{cases}, \quad (89)$$

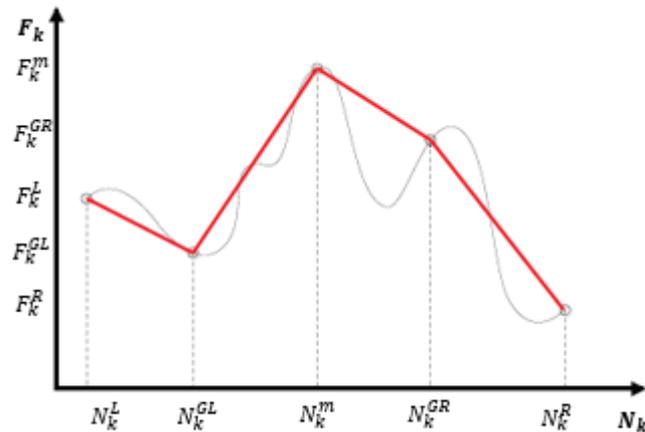
onde, ε é um parâmetro de ajuste que pode ser otimizado para cada problema. No presente trabalho foi aplicada a correção dada por Moshiri *et al.* (2013), apresentada na Equação 90:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\alpha_R - \alpha_L), \quad (90)$$

onde α_R e α_L são os máximos autovalores calculados nos pontos à direita e à esquerda da interface, respectivamente. Além disso, segundo Moshiri *et al.* (2013), $1 \leq \varepsilon_0 \leq 2$, sendo recomendado o valor de $\varepsilon_0 = 2$ na maioria dos casos.

Para melhor visualizar como cada componente da velocidade da onda do esquema MDW é calculado, pode-se observar a Figura 9.

Figura 9 – Aproximação da velocidade da onda do esquema MDW.



Fonte: Elaborado pela autora (2021), adaptado de Moshiri e Manzari (2019).

4.2.3.4 Método de Euler Explícito

Por fim, após calculado o fluxo através de cada superfície pertencente ao volume de controle em estudo, pode-se escrever a equação aproximada do balanço molar em função dos fluxos computados em cada interface, como mostra a Equação 91 escrita para o volume de controle M da Figura 5. Para aproximação do termo temporal foi utilizado em todos os casos o método de Euler Explícito por meio de um esquema de diferenças avançadas, que configura um esquema de primeira ordem no tempo. A equação aproximada do balanço molar é enfim descrita na Equação 91, na qual, devido ao seu caráter explícito, é resolvida de forma direta para o número de mols de cada componente.

$$N_{kM}^{n+1} - N_{kM}^n = \Delta t (F_{k_w}^{n+1} + F_{k_s}^{n+1} - F_{k_e}^{n+1} - F_{k_n}^{n+1}) + \Delta t q_{kM}^{n+1}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (91)$$

4.3 TRATAMENTO DO APARECIMENTO E DESAPARECIMENTO DA FASE

Buscando capturar corretamente o número de fases presente em cada volume de controle, são realizados procedimentos para identificar a existência ou não da fase na mistura, bem como suas composições. Para tanto, é realizado o teste de estabilidade de fase e o cálculo de *flash*. Os dados de entrada para essas rotinas são: composição global z_k , temperatura T e pressão P , em cada volume de controle da malha, além dos dados dos componentes.

Nesta seção serão apresentados os métodos numéricos utilizados para resolução do problema de equilíbrio termodinâmico local.

4.3.1 Teste de Estabilidade de Fase

O teste de estabilidade de fase segundo o método de Michelsen (1982) consiste na localização dos pontos estacionários e posterior checagem da distância dos planos tangentes através de critérios mostrados no Apêndice B. Para buscar por tais pontos, Michelsen propõe resolver a Equação 34 através do método de substituição sucessiva, utilizando, para tanto, duas estimativas iniciais diferentes para Y_k , dadas nas Equações 92 e 93 abaixo:

$$Y_k = K_k z_k, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (92)$$

$$Y_k = \frac{z_k}{K_k}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (93)$$

onde K é a razão de equilíbrio, estimada inicialmente pela equação de Wilson (1969) (Equação 94):

$$K_k = \frac{P_{c,k}}{P} e^{[5.37(1 + w_k)(1 - T_{c,k}/T)]}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (94)$$

Em muitos casos apenas uma dessas estimativas iniciais é necessária, como, por exemplo, quando a fase investigada de composição z é claramente líquida (Equação 92) ou quando é claramente vapor (Equação 93).

Dessa forma, após calcular a estimativa inicial das razões de equilíbrio (K -values) através da Equação 94 e computar a estimativa inicial de Y_k utilizando as Equações 93 ou 92, é possível atualizar y_k com a Equação 35. Após isto, pode-se calcular $\ln(\phi(z))$ através da Equação 32 e, em seguida, deve-se inicializar o processo iterativo para solução da equação 34, o qual consiste nas seguintes etapas:

1. Cálculo de $\ln(\phi(y))$ utilizando a Equação 32;
2. Atualização de Y_k através da Equação 34;
3. Atualização de y_k por meio da Equação 35.
4. Checar se foi atingida a convergência através da relação abaixo:

$$\max \left(\text{abs} \left(\frac{Y_k^{m+1}}{Y_k^m} \right) - 1 \right) < 10^{-9}, \quad (95)$$

onde, $m + 1$ representa a iteração atual.

5. Se o critério de convergência acima for satisfeito, foi encontrado um ponto estacionário e o processo iterativo é finalizado. Caso contrário, deve-se retornar ao passo 1.

Caso o procedimento acima retorne que $\sum_k Y_k > 1$ para um dos dois testes (são duas estimativas iniciais), a fase é dita termodinamicamente instável, sendo necessário o cálculo de *flash* para obter a nova composição da fase. O resultado dos testes de estabilidade de fase podem servir como estimativa inicial do valor da constante de equilíbrio para o cálculo de *flash*.

4.3.2 Cálculo de *Flash*

O cálculo de *flash* é utilizado para obter as composições do sistema no equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio pode ser expresso através da igualdade dos potenciais químicos dos componentes nas fases, expressa também pela igualdade das fugacidades (Equação 2). Para resolver esta equação, primeiramente, necessita-se de uma estimativa inicial das razões de equilíbrio (*K-values*), que pode ser obtida pela equação de Wilson (Equação 94) ou utilizando o valor resultante do teste de estabilidade de fase. Por conseguinte, deve-se obter uma estimativa inicial para o valor de V , estimando-o como a média entre V_{min} e V_{max} , dados por Whitson e Michelsen (1989) nas Equações 96 e 97:

$$V_{min} = \frac{1}{K_{max}}, \quad (96)$$

$$V_{max} = \frac{1}{K_{min}}, \quad (97)$$

onde $K_{max} = \max(K_k)$ e $K_{min} = \min(K_k)$.

Após essas estimativas iniciais, o processo iterativo para resolução da função de Rachford e Rice (1952) é inicializado, o qual é composto pelas seguintes etapas:

1. Resolução da função objetivo de Rachford e Rice (1952), utilizando o método de Newton-Raphson, que será detalhado posteriormente;
2. Cálculo das fugacidades dos componentes nas fases, f_{kj} , utilizando as Equações 31 e 32;
3. Atualização dos valores de K pelo método da substituição sucessiva acelerada de MEHRA *et al.* (1983), tal que:

$$K_k^{m+1} = K_k^m \frac{f_{k,oil}}{f_{k,gas}}. \quad (98)$$

4. Checagem se o equilíbrio foi atingido para todos os componentes pela seguinte relação (DANDEKAR, 2013):

$$\sum_{k=1}^{n_c} \left(\frac{f_{k,g}}{f_{k,o}} - 1 \right)^2 \leq 10^{-10}. \quad (99)$$

5. Caso o equilíbrio tenha sido atingido, o cálculo de *flash* foi finalizado, devendo então continuar com a simulação. Caso contrário, deve-se retornar ao passo 1.

Abaixo será detalhado o procedimento de resolução da equação de Rachford-Rice. Primeiramente, necessita-se do chute inicial da variável V . Para tanto, é utilizado o valor de V convergido na interação anterior do cálculo de flash. Posteriormente, um processo iterativo é necessário, cujas etapas são detalhadas a seguir:

- i. Cálculo do valor da função objetivo ($F(V)$):

$$F(V) = \sum_{k=1}^{n_c} \frac{z_k(K_k - 1)}{1 + V(K_k - 1)}. \quad (100)$$

- ii. Cálculo da derivada de $F(V)$ com respeito a V :

$$dF(V) = - \sum_{k=1}^{n_c} \frac{z_k(K_k - 1)^2}{1 + V(K_k - 1)^2}. \quad (101)$$

- iii. Cálculo de V por Newton-Raphson:

$$V^{m+1} = V^m - \frac{F}{dF}. \quad (102)$$

- iv. Checagem se V está entre os limites especificados (WHITSON; MICHELSEN, 1989) e posterior limitação, de forma que:

$$V^{m+1} = \begin{cases} 0,5(V_{max} + V^m), & \text{se } V^{m+1} > V_{max} \\ 0,5(V_{min} + V^m), & \text{se } V^{m+1} < V_{min} \end{cases} \quad (103)$$

- v. Checagem se a convergência foi atingida:

$$abs\left(\frac{V^{m+1}}{V^m} - 1\right) < 10^{-9} \quad (104)$$

- vi. Caso tenha convergido, a equação de Rachford-Rice foi resolvida e pode-se retornar ao passo 3 do processo iterativo referente ao cálculo de *flash*. Caso contrário, deve-se retornar ao passo i.

Enfim, ao finalizar o cálculo de *flash* pode-se computar as demais propriedades do fluido no passo de tempo atual, utilizando as correlações mostradas na seção 3.3.

4.4 PASSO DE TEMPO

Para o cálculo do passo de tempo, foi utilizado neste trabalho um método empírico, mostrado em Fernandes (2014) e em Qiao (2015), que se baseia em quatro critérios: variações da pressão, da saturação e do número de mols entre um passo de tempo e outro e o erro volumétrico total. Esses parâmetros são utilizados para controlar o tamanho do passo de tempo de acordo com as Equações 105 a 108:

$$\Delta t_P^{n+1} = \Delta t^n \frac{\Delta P_{lim}}{|\Delta P|_{max}}, \quad (105)$$

$$\Delta t_S^{n+1} = \Delta t^n \frac{\Delta S_{lim}}{|\Delta S|_{max}}, \quad (106)$$

$$\Delta t_N^{n+1} = \Delta t^n \frac{\Delta N_{lim}}{|\Delta N|_{max}}, \quad (107)$$

$$\Delta t_V^{n+1} = \Delta t^n \frac{\Delta V_{lim}}{|\Delta V|_{max}}, \quad (108)$$

onde o subscrito *lim* indica a tolerância para alteração dessas variáveis. Este limite permitido de variação é definido pelo usuário e deve ser ajustado empiricamente para obter os passos de tempo mais estáveis em cada simulação (FERNANDES, 2014). Os termos com subscrito *max* são calculados pelas Equações 109 a 112:

$$|\Delta P|_{max} = \max_m \left(\frac{|P_m^{n+1} - P_m^n|}{P_m^n} \right), \quad m = 1, 2, \dots, n_b, \quad (109)$$

$$|\Delta S|_{max} = \max_{m,j} (|S_j^{n+1} - S_j^n|), \quad m = 1, 2, \dots, n_b, \quad j = 1, \dots, n_p, \quad (110)$$

$$|\Delta N|_{max} = \max_{m,k} \left(\frac{|N_{km}^{n+1} - N_{km}^n|}{N_{km}^n} \right), \quad m = 1, 2, \dots, n_b, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (111)$$

$$|\Delta V|_{max} = \max_m \left(\frac{|V_{tm}^{n+1} - V_{pm}^{n+1}|}{V_{pm}^{n+1}} \right), \quad m = 1, 2, \dots, n_b, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (112)$$

onde n_b representa o número de blocos da malha computacional.

O passo de tempo é então obtido segundo a Equação 113:

$$\Delta t^{n+1} = \min(\Delta t_P, \Delta t_S, \Delta t_N, \Delta t_V). \quad (113)$$

Adicionalmente, conforme Qiao (2015), o passo de tempo calculado na equação 113 deve estar entre intervalos estabelecidos pelo usuário, delimitados por um valor mínimo (Δt_{min}) e um valor máximo (Δt_{max}), e não deve exceder a condição de estabilidade linear de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL), como mostra a Equação 114:

$$\Delta t_{min} \leq \Delta t \leq \min(\Delta t_{CFL}, \Delta t_{max}), \quad (114)$$

onde, Δt_{CFL} é o máximo passo de tempo calculado utilizando o número de CFL, estabelecido na Equação 115:

$$CFL = \frac{|\alpha|^{max} \Delta t}{\Delta x}, \quad (115)$$

onde, $|\alpha|^{max}$ é a máxima velocidade da onda global da solução e, para o esquema IMPEC, onde a lei de conservação hiperbólica é resolvida explicitamente, $CFL < 1$ para garantia da estabilidade no método de primeira ordem. Para utilização de esquemas de alta ordem, a seguinte correção deve ser aplicada:

$$CFL = \frac{CFL}{2p + 1}, \quad (116)$$

onde p indica a ordem da aproximação, ou seja, se de primeira ordem $p = 1$, se de segunda ordem $p = 2$.

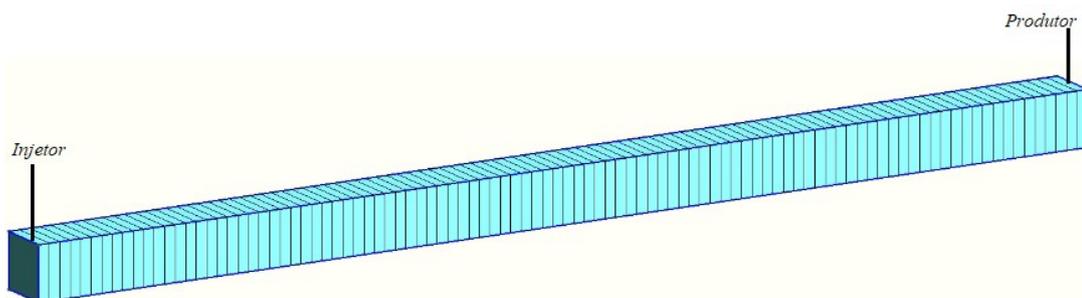
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados para alguns problemas 1-D e 2-D disponíveis na literatura, com os quais foi possível verificar a capacidade e robustez do código em lidar com casos homogêneos, heterogêneos, compressíveis, incompressíveis e escoamentos de água, óleo e gás, utilizando os métodos MUSCL e FOU implementados. É importante ressaltar que, com exceção dos caso 2 e 3, foi utilizado o esquema LLF para obtenção do fluxo na interface em conjunto com o método MUSCL nos exemplos simulados. As propriedades dos componentes foram retiradas de Danesh (1998). As malhas cartesianas foram geradas utilizando o *software* Gmsh (GEUZAINÉ; REMACLE, 2021) e a visualização dos resultados bidimensionais foi feita utilizando o *software* VisIt (CHILDS *et al.*, 2012).

5.1 CASO 1: ESCOAMENTO UNIDIMENSIONAL INCOMPRESSÍVEL

O primeiro caso de estudo foi retirado de Li (2012) e é utilizado para validar um exemplo unidimensional monofásico incompressível no simulador em desenvolvimento. Neste problema, a água é o único fluido existente e é injetada no reservatório através de um poço localizado na extrema esquerda, e é produzida por um poço localizado na extrema direita. Um esquema do modelo do reservatório para o caso 1, bem como a localização dos poços, é mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Modelo do domínio do reservatório do caso 1.



Fonte: A autora (2021).

Os dados do reservatório e da água são mostrados na Tabela 1.

As condições iniciais e de contorno do problema são dadas na Tabela 2, onde $q_{w,inj}$ representa a taxa de injeção de água pelo poço (condição de Neumann) e P_{prod} representa a pressão prescrita no poço produtor.

Tabela 1 – Dados do reservatório do caso 1.

Comprimento	0,6096 m
Largura	0,03048 m
Altura	0,03048 m
Temperatura	288,71 K
φ^0	0,2
C_f	0 Pa ⁻¹
K_{xx}	5x10 ⁻¹³ m ²
K_{yy}	5x10 ⁻¹³ m ²
K_{zz}	5x10 ⁻¹³ m ²
μ_w	0,249 cP
C_w	0 Pa ⁻¹
ρ_w	716,02 kg/m ³

Fonte: Adaptado de Li (2012).

Tabela 2 – Condições iniciais e de contorno do caso 1.

$P(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	13,79 MPa
$S_w(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	1
$q_{w,inj}$	1,311x10 ⁻⁸ m ³ /s
P_{prod}	13,79 MPa

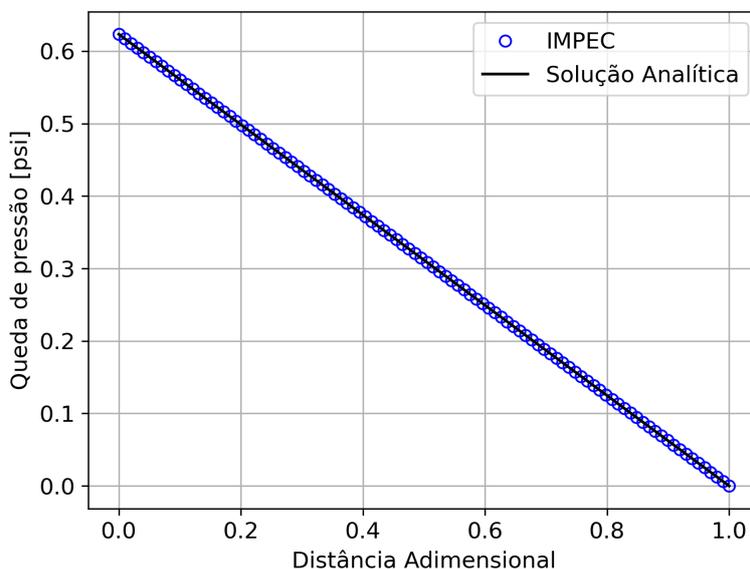
Fonte: Adaptado de Li (2012).

O caso foi simulado utilizando uma malha de 100x1x1 volumes de controle (VC), representada na Figura 10. Por se tratar de um processo em regime permanente, a solução independe do tempo. Logo, para verificação, foi utilizada a solução analítica como referência, onde o campo de pressão foi obtido diretamente através da lei de Darcy, dada na Equação abaixo:

$$q_{w,inj} = -\frac{KA}{\mu_w} \frac{dP}{dx}. \quad (117)$$

O problema foi simulado como um "falso transiente" e o resultado obtido foi comparado com a referência em termos da variação do campo de pressão, mostrado na Figura 11, onde observa-se um comportamento excelente da solução obtida com respeito à analítica.

Figura 11 – Queda da pressão ao longo do reservatório para o caso 1.



Fonte: A autora (2021).

5.2 CASO 2: MISTURA DE VOLUME CONSTANTE (NVCM)

Neste segundo caso é estudado o escoamento composicional de um fluido com 5 componentes hidrocarbonetos em um domínio 1-D. Este problema foi retirado de Moshiri e Manzari (2019), onde apenas é resolvida a parte hiperbólica do modelo composicional, sendo de bastante utilidade para comparar os esquemas numéricos MUSCL e FOU. Para tanto, neste exemplo é assumida a hipótese NVCM (*No Volume Change on Mixing*).

A hipótese NVCM é válida quando a pressão no reservatório é alta o suficiente para que o volume dos componentes hidrocarbonetos não mude quando estes migrarem da fase líquida à fase vapor. Nos casos onde esta hipótese é utilizada, a velocidade total se torna independente da pressão, o que elimina a necessidade da solução da equação da pressão, podendo ser aplicado um valor constante em todo o reservatório (MOSHIRI; MANZARI, 2019).

Ademais, neste caso, Moshiri e Manzari (2019) utilizam valores constantes para as razões de equilíbrio (*K-values*), o que, segundo os autores, é uma aproximação válida uma vez que: "se as condições de temperatura, pressão e composição são tais que o ponto crítico não aparece na solução, as razões de equilíbrio dependem fracamente da composição". Esta última hipótese permite eliminar a necessidade do uso das EOS, sendo apenas necessário realizar um passo da rotina do cálculo de *flash* que envolve a solução da equação de Rachford-Rice.

Neste problema, CO_2 puro é injetado na extremidade esquerda do reservatório

de comprimento 1,5 m que contém óleo com quatro componentes hidrocarbonetos (C_1 , C_4 , C_{10} , C_{16}). Uma velocidade total de 1 m/dia é predefinida no domínio. Os demais dados do problema são expostos nas Tabelas a seguir, onde, na Tabela 3, são apresentadas as condições iniciais, as condições de contorno e os valores constantes das razões de equilíbrio e , na Tabela 4, são expostos os dados das propriedades dos componentes. Além disso, a viscosidade das fases são consideradas iguais, ou seja $\mu_o/\mu_g = 1$.

Tabela 3 – Condições iniciais e de contorno do caso 2.

Componentes	CO_2	C_1	C_4	C_{10}	C_{16}
Composição global injetada	1	0	0	0	0
Composição global inicial	0	0,25	0,25	0,25	0,25
K	1,5	2,8	0,4	0,2	0,01

Fonte: Adaptado de Moshiri e Manzari (2019).

Tabela 4 – Propriedades dos componentes do caso 2.

Componentes	CO_2	C_1	C_4	C_{10}	C_{16}
T_c [K]	304,13	190,56	425,2	618,1	723
P_c [MPa]	7,38	4,599	3,8	2,1	1,41
v_c [m ³ /kmol]	0,0939	0,0986	0,255	0,624	0,943
MW [g/m ³]	44,1	16,043	58,1243	142,286	226,448
w	0,239	0,0115	0,199	0,484	0,721

Fonte: Adaptado de Moshiri e Manzari (2019).

O modelo de permeabilidade relativa utilizado equivale a uma função quadrática da saturação da fase, de modo que, utilizando o modelo de Corey (COREY, 1986), todas as saturações residuais são nulas e os demais dados da Tabela 5 devem ser aplicados.

Tabela 5 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 2 utilizando o modelo de Corey.

Fases	óleo	gás
k_r^0	1	1
e	2	2

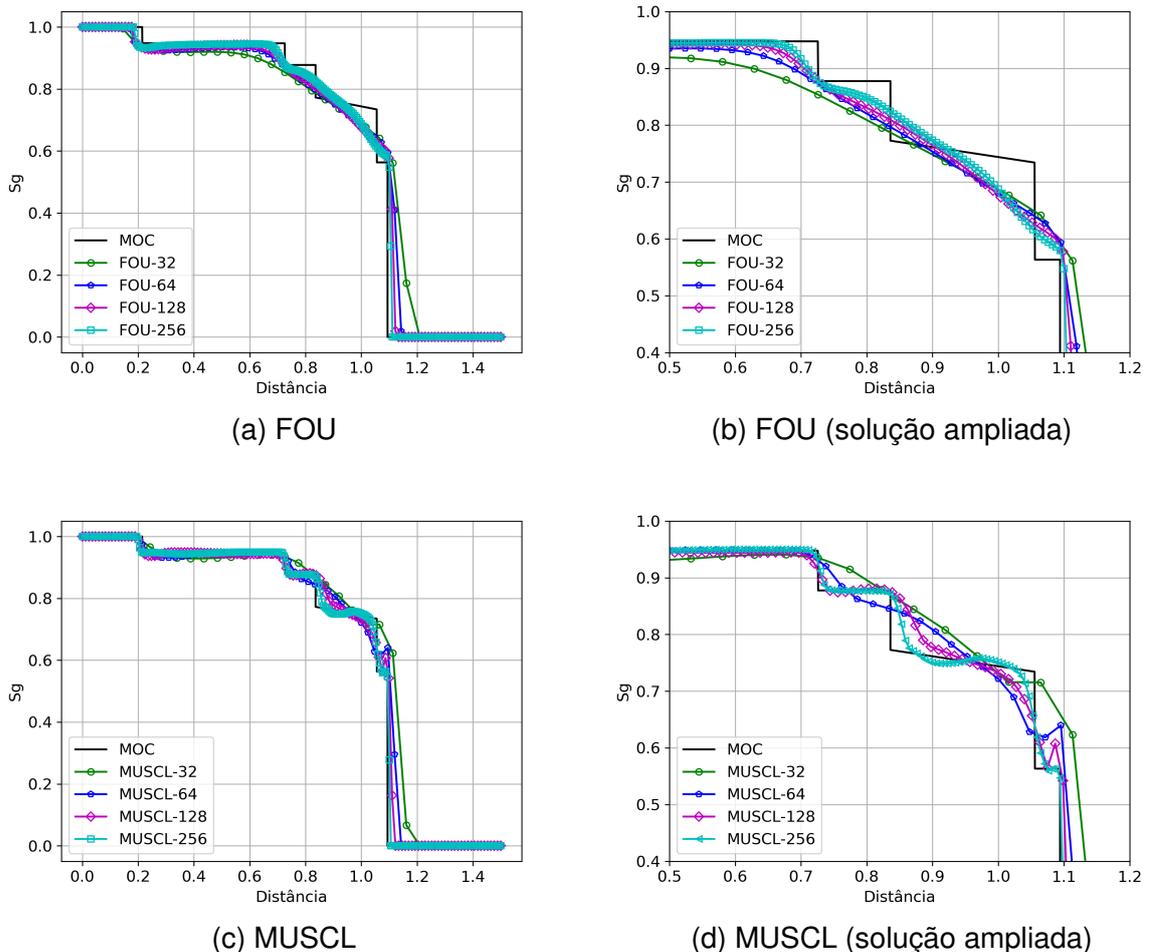
Fonte: Adaptado de Moshiri e Manzari (2019).

A simulação foi realizada utilizando CFL de 0,7 como critério de passo de tempo e os resultados foram obtidos após 1 dia de simulação, para malhas com 32, 64,

128, 256 e 512 VC através das quais pode-se observar a evolução da solução. Para comparação, o problema foi simulado utilizando o método FOU clássico e o método MUSCL de segunda ordem em conjunto com o MDW como resolvidor aproximado do problema de Riemann. Foi optado por usar o MDW neste caso para não só verificá-lo, como testar sua eficácia na redução do custo computacional. Deve-se observar que também foi simulado este caso utilizando o MUSCL acoplado com o LLF e grandes diferenças não foram visualizadas com relação ao uso do MDW como resolvidor do problema de Riemann.

Como referência, foi utilizada a solução do MOC (*Method Of Characteristics*), como em Moshiri e Manzari (2019) (DINDORUK; ORR, 1992, 2005 apud MOSHIRI; MANZARI, 2019). Na Figura 12 são mostrados os resultados em função do campo de saturação da fase gás para os dois métodos considerados com as malhas mencionadas.

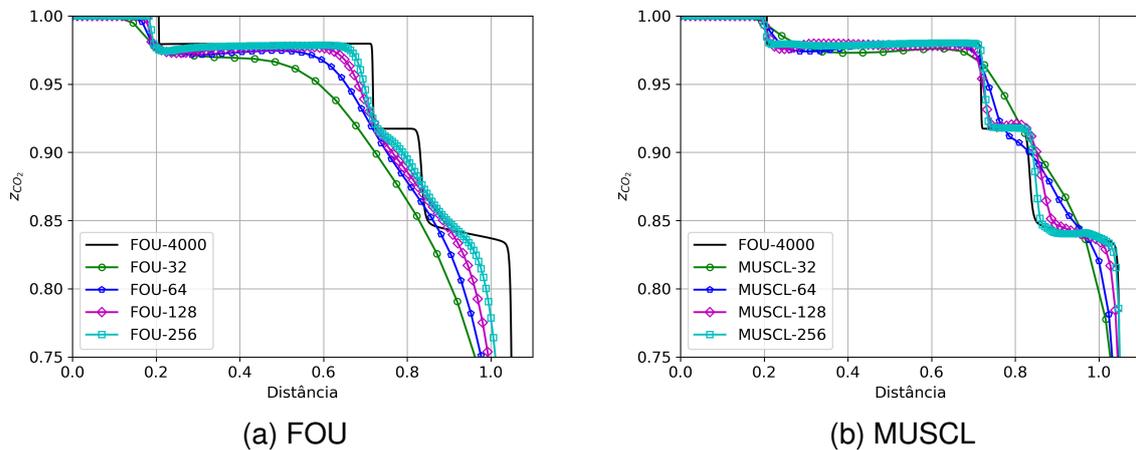
Figura 12 – Evolução do campo de saturação de gás para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 32, 64, 128, 256 e 512 VC.



Fonte: A autora (2021).

Da Figura 12, pode-se observar que ambos os métodos tendem a convergir à solução de referência e que o MUSCL apresenta melhores resultados que o método de primeira ordem, como esperado, devido à aproximação de segunda ordem. Uma segunda análise é ainda realizada comparando as soluções em termos do campo da composição global de dióxido de carbono (z_{CO_2}) ao longo do reservatório. Para obtenção da solução de referência para este gráfico, foi utilizado o método de primeira ordem com uma malha bastante refinada de 4.000 elementos (MOSHIRI; MANZARI, 2019). Este resultado é mostrado na Figura 13, onde pode-se observar novamente o melhor desempenho do MUSCL na solução.

Figura 13 – Evolução do campo de composição global de dióxido de carbono para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 32, 64, 128, 256 e 512 VC.



Fonte: A autora (2021).

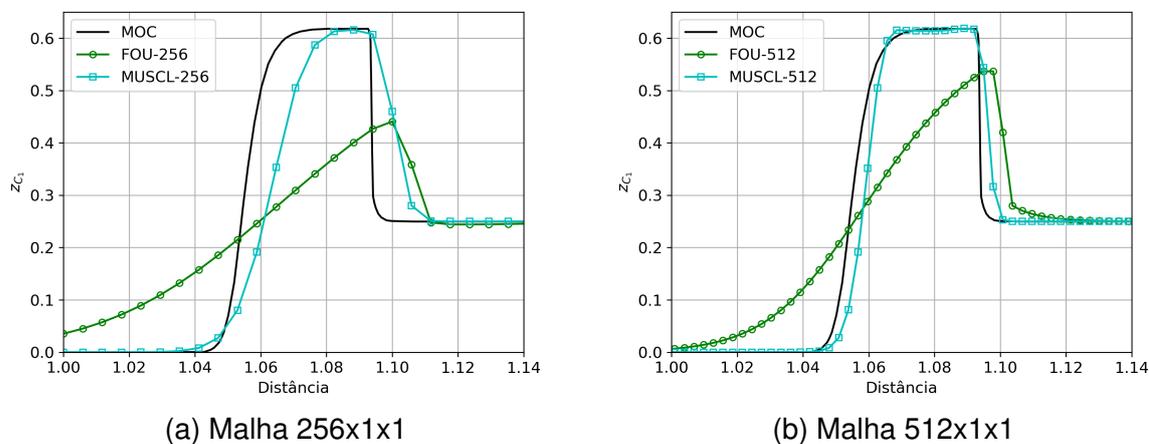
Para uma melhor visualização comparativa entre os métodos MUSCL e FOU, são mostradas nas Figuras 14a e 14b a solução obtida pelos métodos para o campo de composição global de metano (z_{C_1}) utilizando as malhas de 256 e 512 VC, respectivamente. Das Figuras fica evidente a superioridade do método de segunda ordem.

Ademais, uma análise em função do erro e do custo computacional foi realizada. Para avaliar o erro, foi utilizada a norma L_1 e a composição global de CO_2 utilizando como solução de referência o método de primeira ordem na escala fina (malha de 4.000 VC). A norma L_1 do erro é obtida segundo a Equação 118 (CONTRERAS *et al.*, 2016; GALINDEZ-RAMIREZ *et al.*, 2020):

$$E_{L1} = \sum_{b=1}^{n_b} h_b |z_{CO_2} - z_{CO_2}^{ref}|, \quad (118)$$

onde, h_b é o espaçamento da malha, de modo que, para uma malha uniforme e unidimensional $h_b = L_x/n_b$, sendo n_b o número de blocos.

Figura 14 – Comparação da evolução do campo de composição global de metano para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL para as malhas com 256 e 512 VC.

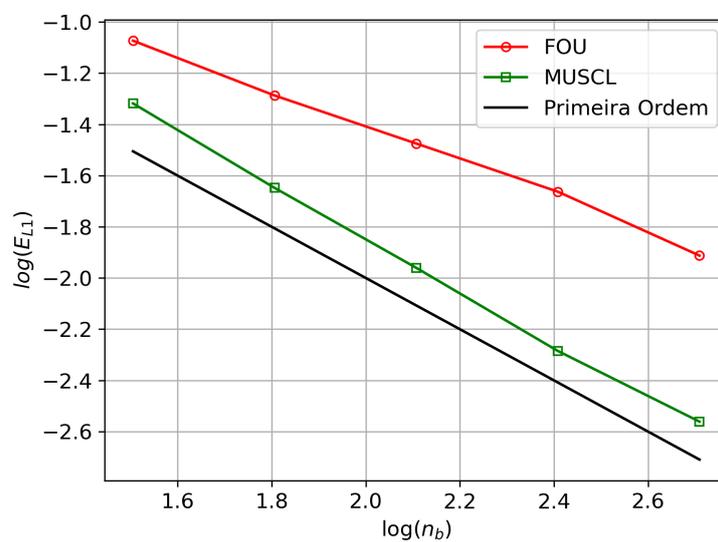


Fonte: A autora (2021).

Por fim, na Figura 15 é mostrado o gráfico do logaritmo do erro em função do número de blocos da malha para os métodos simulados. Da figura pode-se notar o menor erro do MUSCL com relação ao FOU para todas as malhas. Além disso, observa-se que a taxa de convergência do MUSCL está mais próxima de 1, que é a taxa de convergência ótima para este exemplo, que consiste de uma solução descontínua com grandes gradientes, utilizando a norma L1 (BASTIAN, 1999; GALINDEZ-RAMIREZ, 2018).

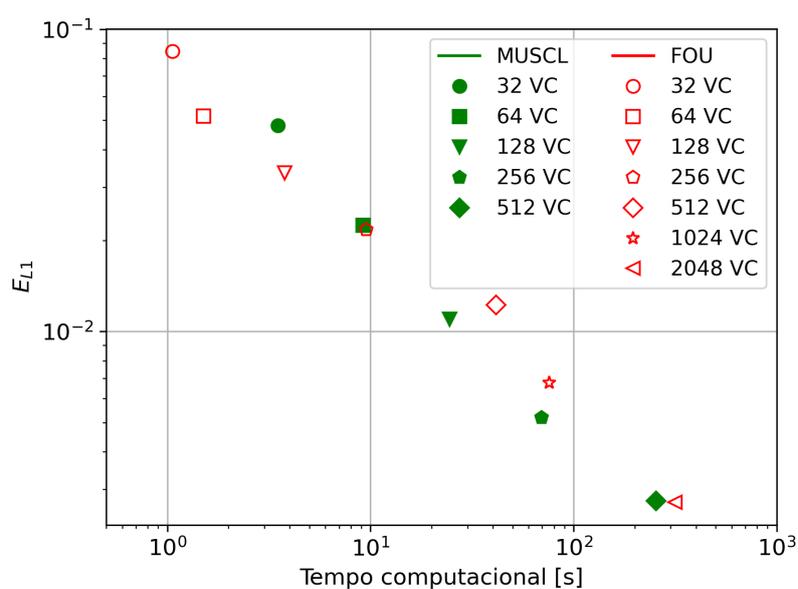
Para analisar a vantagem do MUSCL com relação ao custo computacional, foram avaliados o tempo de CPU para cada simulação com o MUSCL e com o FOU. Os resultados desta análise são mostrados na Figura 16 e na Tabela 6, onde observa-se que, em geral, para obter uma solução com o método MUSCL que tenha o mesmo erro do método FOU, o primeiro demanda menos tempo computacional, especialmente para as malhas com mais de 128 VC.

Figura 15 – Variação do erro com o nível de refinamento da malha para o caso 2 utilizando os métodos FOU e MUSCL.



Fonte: A autora (2021).

Figura 16 – Erro e custo computacional de cada método (FOU e MUSCL) com diferentes níveis de refinamento da malha para o caso 2.



Fonte: A autora (2021).

Tabela 6 – Erro e tempo de CPU [s] para cada método com diferentes níveis de refinamento para o caso 2.

Malha	MUSCL		FOU	
	E_{L1}	tempo[s]	E_{L1}	tempo[s]
32	0,0481	3,49	0,0845	1,06
64	0,0225	9,19	0,0516	1,505
128	0,0109	24,52	0,0335	3,777
256	0,0052	69,63	0,0217	9,52
512	0,0027	254,55	0,0122	41,54
1024	-	-	0,0068	75,82
2048	-	-	0,0027	315,14

Fonte: A autora (2021).

5.3 CASO 3: ESCOAMENTO TRIFÁSICO UNIDIMENSIONAL COMPRESSÍVEL

O caso 3 configura um problema de injeção de água em um reservatório 1-D que contém inicialmente óleo e gás com 6 componentes. Este caso é uma adaptação de um problema 3-D de Santos (2013). Através desse exemplo, pôde-se avaliar a capacidade do código em lidar com o escoamento trifásico de água, óleo e gás e de realizar as rotinas de *flash* completas. Os dados do reservatório são fornecidos na Tabela 7 e as condições iniciais e de contorno são expostas na Tabela 8. O modelo de permeabilidade relativa utilizado foi o de Corey, cujos parâmetros são dados na Tabela 9. Ademais, $S_{orw} = 0,1$, $S_{org} = 0$, $S_{wr} = 0,3$ e $S_{gr} = 0$.

Tabela 7 – Dados do reservatório do caso 3.

Comprimento	2731,2 m
Largura	10,67 m
Altura	10 m
Temperatura	344,25 K
φ^0	0,35
C_f	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
K_{xx}	$1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$
K_{yy}	$1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$
K_{zz}	$1 \times 10^{-14} \text{ m}^2$
C_w	0 Pa^{-1}
ρ_w	$1000,73 \text{ kg/m}^3$
μ_w	1 cP

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Santos (2013).

Tabela 8 – Condições iniciais e de contorno do caso 3.

Componentes	C_1	C_3	C_6	C_{10}	C_{15}	C_{20}
Composição global inicial	0,5	0,03	0,07	0,2	0,15	0,05
$P(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	10,34 MPa					
P_{prod}	8,96 MPa					
$q_{w,inj}$	$4,14 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{s}$					

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Santos (2013).

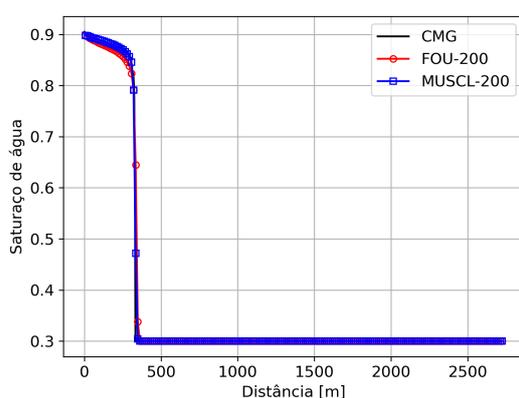
Tabela 9 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 3 (modelo de Corey).

Fase	água	óleo	gás
k_r^0	0.4	0.9	0.9
e	2	2	2

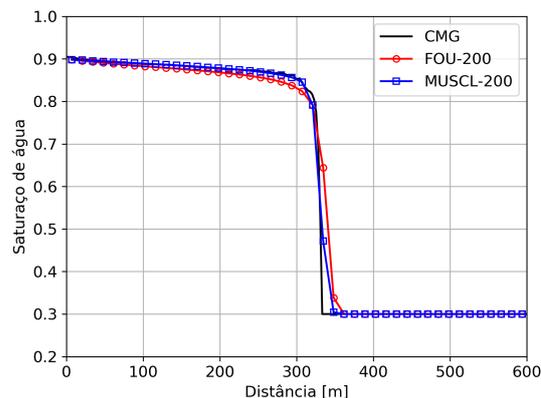
Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Santos (2013).

A solução deste problema foi obtida para $t = 200$ dias, utilizando uma malha de $200 \times 1 \times 1$ VC para os dois métodos analisados, FOU clássico e MUSCL em conjunto com o resolvidor MDW. A solução de referência foi obtida utilizando o software GEM da Computer Modelling Group (CMG, 2019) para uma malha de $1024 \times 1 \times 1$ VC. O resultado é mostrado na Figura 17 em termos do campo de saturação de água, onde, observa-se que ambas as soluções estão próximas da solução de referência e a solução do MUSCL está mais acurada, como esperado.

Figura 17 – Campo de saturação de água para o caso 3 utilizando malha de 200 VC.



(a) Saturação de água

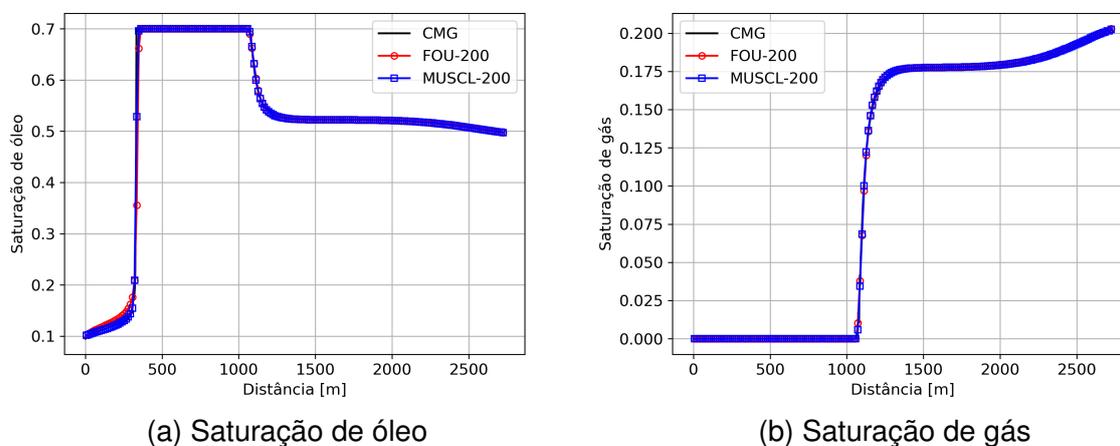


(b) Saturação de água (solução ampliada)

Fonte: A autora (2021).

Na Figura 18 são mostrados os resultados em função do campo de saturação de óleo e gás, sendo notório o excelente desempenho do simulador para um caso trifásico multicomponente.

Figura 18 – Campo de saturação das fases óleo e gás para o caso 3 utilizando malha de 200 VC.



Fonte: A autora (2021).

5.4 CASO 4: ESCOAMENTO BIDIMENSIONAL COMPRESSÍVEL

O quarto caso consiste em um problema 2-D compressível onde óleo é injetado no centro de um meio poroso retangular. Este teste foi retirado de Li (2012), para avaliar a capacidade do simulador em tratar problemas bidimensionais. Os dados do problema se encontram na Tabela 10 e as condições iniciais e de contorno são expostas na Tabela 11.

Tabela 10 – Dados do reservatório do caso 4.

Comprimento	609,6 m
Largura	609,6 m
Altura	0,3048 m
Temperatura	366,4833 K
φ^0	0,2
C_f	$7,252 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
K_{xx}	$1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$
K_{yy}	$1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$
K_{zz}	$1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$
μ_o	0,249 cP
C_w	0 Pa^{-1}
Componentes	$n - C_{10}H_{22}$

Fonte: Adaptado de Li (2012).

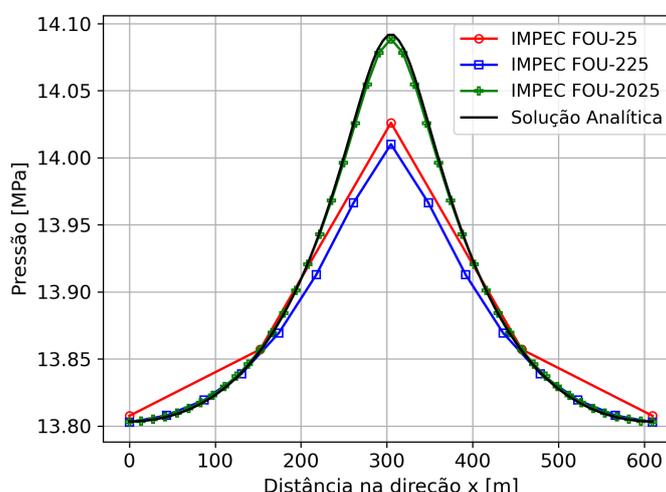
A água inicialmente presente no reservatório é imóvel. Os resultados são obtidos em $t = 365$ dias em termos da distribuição de pressão ao longo do reservatório.

Tabela 11 – Condições iniciais e de contorno do caso 4.

$P(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	13,79 MPa
$S_w(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	0,2
$z_{nC_{10}}(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	1
$q_{o,inj}$	$2,72 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
P_{prod}	13,79 MPa

Fonte: Adaptado de Li (2012)

Figura 19 – Distribuição da pressão em $y=256,032\text{m}$ para o caso 4 com as malhas de 25, 225 e 2025 VC.



Fonte: A autora (2021).

A solução de referência utilizada é a solução analítica apresentada em Li (2012). Na Figura 19 são mostrados os resultados para da distribuição da pressão em $y = 256,032$ m, utilizando o modelo IMPEC com as malhas de 5×5 (25 VC), 15×15 (225 VC) e 45×45 (2025 VC). Do gráfico pode-se observar que a solução tende a convergir para a referência, o que auxilia na verificação do modelo IMPEC implementado para casos 2D.

5.5 CASO 5: ESCOAMENTO MULTICOMPONENTE BIDIMENSIONAL COMPRESSÍVEL

Este caso de estudo foi retirado de Mikyska e Firoozabadi (2010) e utilizado para validar e checar a eficácia do MUSCL com problemas bidimensionais. O exemplo consiste de injeção de metano em um reservatório composto por propano na fase gasosa. O fluido presente no reservatório nas condições de pressão e temperatura dadas, é gás durante toda simulação.

Os dados do reservatório se encontram na Tabela 12 e as condições iniciais e de contorno são dadas na Tabela 13.

Tabela 12 – Dados do reservatório do caso 5.

Comprimento	50 m
Largura	50 m
Altura	1 m
Temperatura	397 K
φ^0	0,2
C_f	0 Pa ⁻¹
K_{xx}	1x10 ⁻¹⁶ m ²
K_{yy}	1x10 ⁻¹⁶ m ²
K_{zz}	1x10 ⁻¹⁶ m ²

Fonte: Adaptado de Mikyska e Firoozabadi (2010).

Tabela 13 – Condições iniciais e de contorno do caso 5.

Componentes	C_1	C_3
Composição global injetada	1	0
Composição global inicial	0	1
$P(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	5 MPa	
$S_w(\vec{x}, t = 0), \forall \vec{x} \in \Omega$	0	
P_{prod}	5 MPa	
q_{inj}	4,92x10 ⁻⁴ m ³ /s	

Fonte: Adaptado de Mikyska e Firoozabadi (2010).

Neste caso, o fluido injetado se encontra nas condições de superfície, dadas na referência como $P = 1$ atm e $T = 293$ K. Ademais, o modelo de permeabilidade relativa é linear, e os respectivos dados para o modelo de Corey são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados para cálculo da permeabilidade relativa do caso 5 utilizando o modelo de Corey.

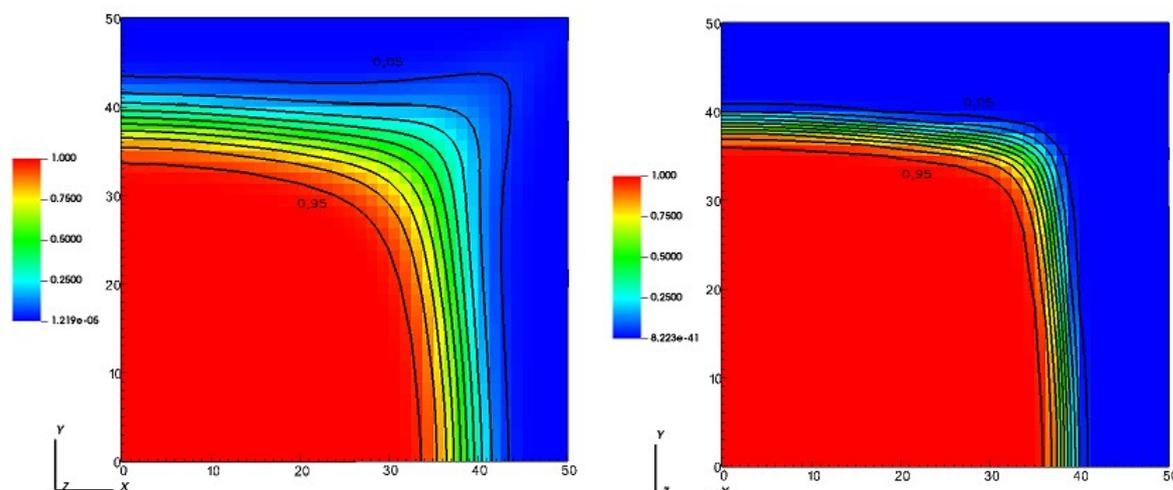
Fases	óleo	gás
k_r^0	1	1
e	1	1
S_{jr}	0	0

Fonte: Adaptado de Mikyska e Firoozabadi (2010).

Por fim, os resultados são obtidos após 252 dias, utilizando uma malha de 40x40 e comparados com a solução fornecida pela referência para a mesma malha utilizando o método MHFE (*Mixed Hybrid Finit Element*) em conjunto com o MUSCL.

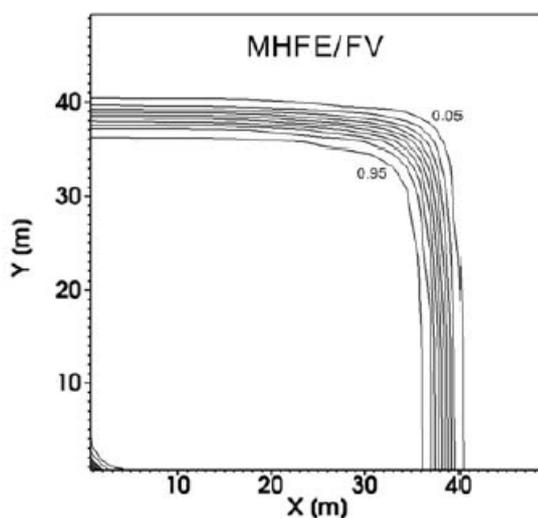
As soluções são dadas na Figura 20 em termos da distribuição da composição global de metano, onde 20a representa a solução obtida pelo simulador desenvolvido neste trabalho utilizando o método FOU, 20b representa a solução obtida utilizando o MUSCL e a 20c representa a solução de referência. As Figuras 20a e 20b foram obtidas com auxílio do *software* VisIt (CHILDS *et al.*, 2012).

Figura 20 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 5 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 40x40.



(a) FOU.

(b) MUSCL.



(c) MHFE-MUSCL (MIKYSKA; FIROOZABADI, 2010).

Fonte: A autora (2021).

Da Figura 20, pode-se observar a difusão numérica excessiva do método FOU. Essa difusão é reduzida ao modo que refinamos a malha. Observa-se também a clara superioridade do método MUSCL sobre o FOU no que diz respeito a representação do perfil de composição devido a redução de difusão numérica artificial.

5.6 CASO 6: ESCOAMENTO MULTICOMPONENTE BIDIMENSIONAL COMPRESSÍVEL EM RESERVATÓRIO HETEROGÊNEO

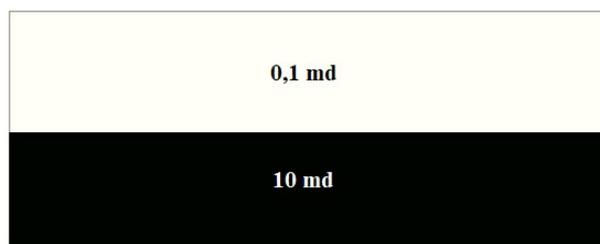
O caso 6 foi retirado de Hoteit e Firoozabadi (2006) e consiste em injeção de gás (metano) em um reservatório 2-D heterogêneo cujos dados são expostos na Tabela 15 e na Figura 21. Os dados para o cálculo da permeabilidade relativa, bem como as condições iniciais, são os mesmos do caso anterior (caso 5). Ademais, neste exemplo, metano é injetado a uma taxa de $3,62 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ uniformemente distribuída através da face esquerda do domínio e a pressão é mantida constante e igual a 5 MPa ao longo da face direita do domínio.

Tabela 15 – Dados do reservatório do caso 6.

Comprimento	50 m
Largura	20 m
Altura	1 m
Temperatura	397 K
φ^0	0,2
C_f	0 Pa^{-1}

Fonte: Adaptado de Mikyska e Firoozabadi (2010).

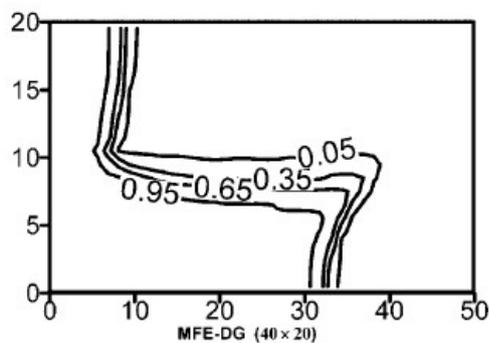
Figura 21 – Campo de permeabilidade absoluta para o caso 6.



Fonte: A autora (2021).

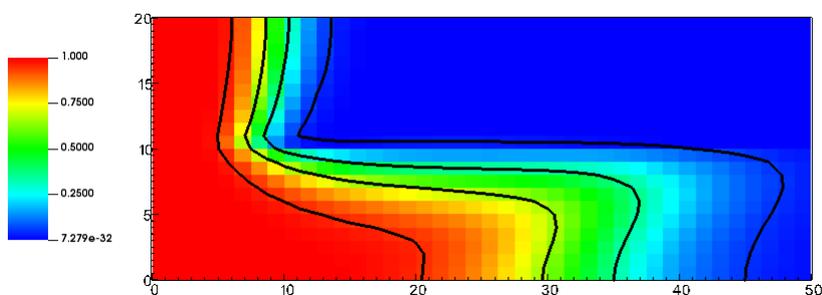
Os resultados são obtidos para os dois métodos (MUSCL e FOU) com malhas de 40×20 e 80×40 e são comparados com a solução de referência dada em Hoteit e Firoozabadi (2006), obtida com o método MFE-DG (*Mixed Finite Element - Discontinuous Galerkin*), em $t = 0,37 \text{ VPI}$ (Volume Poroso Injetado). Nas Figuras 23 e 24 são mostrados os resultados obtidos, onde as isolinhas representam a composição global de 0,95, 0,65, 0,35 e 0,05 da esquerda para a direita, respectivamente. Através das figuras mencionadas pode-se observar a eficácia da implementação para uma mistura monofásica de dois componentes hidrocarbonetos, onde a acurácia do MUSCL é destacada em detrimento da maior difusão do FOU, perceptível nos resultados mostrados.

Figura 22 – Solução de Referência (MFE-DG) para o caso 6.

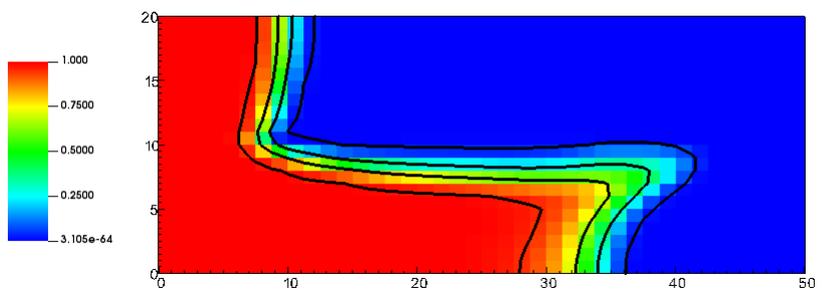


Fonte: Hoteit e Firoozabadi (2006).

Figura 23 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 6 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 40x20.



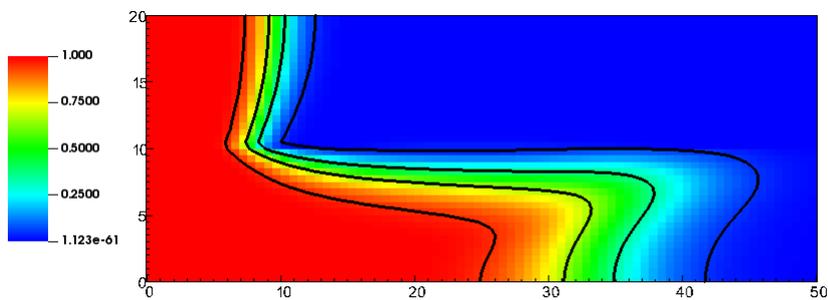
(a) FOU.



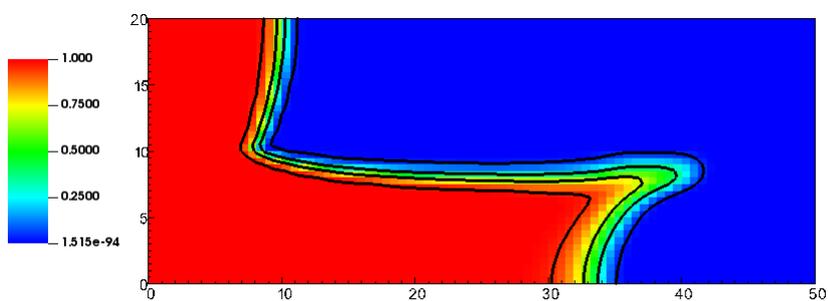
(b) MUSCL.

Fonte: A autora (2021).

Figura 24 – Evolução do campo de composição global de metano para o caso 6 utilizando os métodos FOU e MUSCL para a malha 80x40.



(a) FOU.



(b) MUSCL.

Fonte: A autora (2021).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um simulador numérico escrito na linguagem Python para modelagem e simulação do escoamento composicional em reservatórios de petróleo. Para tanto, foi utilizada a formulação IMPEC, onde, para discretização dos termos difusivos foi implementado o método TPFA e para aproximação das leis de conservação foram implementados dois métodos: FOU clássico de primeira ordem e o método MUSCL de segunda ordem. Ademais, foram implementados dois resolvedores do problema de Riemann, os esquemas LLF e MDW, e, para a integração temporal, empregou-se o método de Euler explícito.

Para verificação do que foi implementado, utilizou-se exemplos uni e bidimensionais, onde, através dos casos 1 e 4 pôde-se avaliar a capacidade do simulador em lidar com problemas 1-D e 2-D simples cuja solução analítica é possível de obter. Após a avaliação inicial em cada dimensão, foi possível simular casos mais complexos e avaliar a acurácia e a eficiência do método MUSCL quando comparado com o clássico método FOU. Ademais, através dos exemplos foi possível testar o método MUSCL com os dois resolvedores implementados.

Por meio do caso 2 pôde-se observar uma melhor acurácia do MUSCL que, com malhas grossas, conseguiu obter soluções com mesmo erro que o método FOU e menor custo computacional, quando utilizado o resolvedor de fluxo do tipo MDW. Já através do caso 3 conseguiu-se avaliar a capacidade do código em lidar com sistemas trifásicos e multicomponentes. Com os casos 5 e 6 foi possível verificar a capacidade do simulador em lidar com reservatórios de petróleo homogêneos e heterogêneos. Em todos os exemplos a superioridade do método MUSCL quando comparado com o método FOU foi evidenciada.

Como trabalhos futuros, pode-se sugerir:

- Investimento em métodos de de altíssima resolução (>2) para aproximação das leis de conservação hiperbólicas (já em desenvolvimento);
- Expansão do simulador composicional para lidar com problemas 3-D (já em desenvolvimento);
- Estudo comparativo utilizando outros resolvedores do problema de Riemann (e.g. ROE, DW, HLL, etc.);
- Investimento em métodos de Aproximação do Fluxo por Múltiplos Pontos (MPFA - *Multi-Point Flux Approximation*) para lidar com reservatórios anisotrópicos e casos onde o efeito de orientação de malha é importante (GOE - *Grid Orientation Effect*);

- Estudo e implementação de formulações totalmente implícitas para solução do modelo matemático visando redução do custo computacional total;
- Implementação de cálculos de *flash* que incluem a interação da água com as fases hidrocarbonetos;
- Implementação de cálculos de *flash* que consideram a formação da segunda fase líquida de hidrocarbonetos (comum em exemplos que envolvem CO₂);
- Inclusão de efeitos térmicos (já em desenvolvimento);
- Inclusão dos efeitos da pressão capilar e da dispersão física;
- Investimento em métodos multiescala (já em desenvolvimento);
- Investimento em ferramentas de Inteligência Artificial e Aprendizagem de Máquina (*Machine Learning*) para aceleração dos cálculos de *flash* que são responsáveis pela maior parte do custo computacional do modelo composicional.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, J. P. An algebraic dynamic multilevel (adm) method for the simulation of two-phase flows through highly heterogeneous petroleum. In: CILAMCE - IBERO-LATIN AMERICAN CONGRESS ON COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING. [S.l.], 2019.
- BASTIAN, P. *Numerical Computation of Multiphase Flows in Porous Media*. Tese (Doutorado) — Universitat Kiel, Kiel, 1999.
- BRANCO, C.; RODRIGUEZ, F. A semi-implicit formulation for compositional reservoir simulation. *Paper SPE 27053, SPE Advanced Technology Series*, v. 4, n. 1, p. 171–177, 1996.
- CARVALHO, D. K. E. de. *Uma Formulação do Método dos Volumes Finitos com Estrutura de Dados por Aresta para a Simulação de Escoamentos em Meios Porosos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.
- CHANG, Y.-b.; POPE, G. A.; SEPEHRNOORI, K. A higher-order finite-difference compositional simulator. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 5, p. 35–50, 1990.
- CHEN, Z.; HUAN, G.; MA, Y. *Computational Methods for Multiphase Flow in Porous Media*. Philadelphia, United States: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006. v. 2.
- CHIEN, M. C. H.; LEE, S. T.; CHEN, W. H. A new fully implicit compositional simulator. *Paper SPE 13385, 8th SPE Symposium on Reservoir Simulation, Dallas, TX*, p. 10–13, 1985.
- CHILDS, H.; BRUGGER, E.; WHITLOCK, B.; MEREDITH, J.; AHERN, S.; PUGMIRE, D.; BIAGAS, K.; MILLER, M.; HARRISON, C.; WEBER, G. H.; KRISHNAN, H.; FOGAL, T.; SANDERSON, A.; GARTH, C.; BETHEL, E. W.; CAMP, D.; RÜBEL, O.; DURANT, M.; FAVRE, J. M.; NAVRÁTIL, P. Visit: An end-user tool for visualizing and analyzing very large data. In: *High Performance Visualization—Enabling Extreme-Scale Scientific Insight*. United States: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2012. p. 357–372.
- CMG. *CMG User Guide 2019*. Calgary, Alberta, Canada: Computer Modelling Group Ltd, 2019.
- COATS, K. An equation of state compositional model. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 20, n. 5, p. 363–376, 1980.
- COLLINS, D.; NGHIEM, L.; LI, Y. An efficient approach to adaptive-implicit compositional simulation with an equation-of-state. *Paper SPE 15133, SPE Reservoir Engineering*, v. 7, n. 2, p. 259–264, 1992.
- CONTRERAS, F. R. L. *Métodos de Volumes Finitos Robustos para a Simulação de Escoamentos Bifásicos de Água e Óleo em Reservatórios de Petróleo*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.
- CONTRERAS, F. R. L.; LYRA, P. R. M.; SOUZA, M. R. A.; CARVALHO, D. K. E. A cell-centered multipoint flux approximation method with a diamond stencil coupled with a higher order finite volume method for the simulation of oil–water displacements in heterogeneous and anisotropic petroleum reservoirs. *Computer and Fluids*, v. 127, p. 1–16, 2016.

- COREY, A. T. *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*. 2nd. ed. Littleton, CO: Water Resources Publications, 1986.
- DANDEKAR, A. Y. *Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties*. 2nd. ed. Boca Raton, Florida, United States: CRC Press, 2013.
- DANESH, A. *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*. Oxford, United Kingdom: Elsevier, 1998.
- DINDORUK, B. *Analytical theory of multiphase multicomponent displacement in porous media*. Tese (Doutorado) — Stanford, 1992.
- EDWARDS, M. G. The dominant wave-capturing flux: A finite-volume scheme without decomposition for systems of hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics*, v. 218, n. 1, p. 275–294, 2006.
- EDWARDS, M. G. Global and local central non-upwind finite volume schemes for hyperbolic conservation laws in porous media. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, v. 64, n. 7, p. 793–811, 2010.
- FERNANDES, B. R. B. *Implicit and semi-implicit techniques for the compositional petroleum reservoir simulation based on volume balance*. 167 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- FIROOZABADI, A.; NUTAKKI, R.; WONG, T. W.; AZIZ, K. Eos predictions of compressibility and phase behavior in systems containing water, hydrocarbons, and CO₂. *SPE Reservoir Engineering*, v. 3, n. 2, p. 673–684, 1988.
- FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos basin's pre-salt reservoir development - the way ahead. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE. Houston, TX, 2009.
- FUSSEL, L. T.; FUSSEL, D. D. An iterative technique for compositional reservoir models. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 19, n. 4, p. 211–220, 1979.
- GALINDEZ-RAMIREZ, G. *Numerical simulation of two-phase flow in petroleum reservoirs using high-order CPR method coupled to a non-orthodox MPFA-D finite volume scheme*. 100 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- GALINDEZ-RAMIREZ, G.; CARVALHO, D. K. E.; LYRA, P. R. M. Numerical simulation of 1-d oil and water displacements in petroleum reservoirs using the correction procedure via reconstruction (cpr) method. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 24, p. 1–15, 2020.
- GEUZAIN, C.; REMACLE, J.-L. Computer Software, *Gmsh: A three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities, version 4.8.3*. 2021. Disponível em: <<http://geuz.org/gmsh>>.
- HARTEN, A. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws. *Journal of computational physics*, v. 49, n. 3, p. 357–393, 1983.
- HERNING, F.; ZIPPERER, L. Calculation of the viscosity of technical gas mixtures from the viscosity of individual gases. *Gas und Wasserfach*, v. 79, p. 49–54, 1936.
- HIRSCH, C. *Numerical Computation of Internal and External Flow*. 2nd. ed. Brussels, Belgium: Elsevier, 2007. (Fundamentals of computational fluid dynamics).
- HOTEIT, H.; FIROOZABADI, A. Compositional modeling by the combined discontinuous galerkin and mixed methods. *SPE Journal*, v. 11, n. 1, p. 19–34, 2006.

- IMPRESS. Computer Software, *Intuitive Multilevel Preprocessor for Smart Simulation*. 2020. Disponível em: <<https://github.com/padmec-reservoir/impres>>.
- JOSSI, J. A.; STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of pure substances in the dense gaseous and liquid phases. *AIChE Journal*, v. 8, n. 1, p. 59–63, 1962.
- LI, X. *A Collection of Case Studies for Verification of Reservoir Simulators*. Dissertação (Mestrado) — The University of Texas at Austin, Austin, 2012.
- LOHRENZ, J.; BRAY, B. G.; CLARK, C. R. Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions. *Journal of Petroleum Technology*, v. 16, n. 10, p. 1171–1176, 1964.
- LYRA, P. R. M. *Unstructures Grid Adaptive Algorithms for Fluid Dynamics and Heat Conduction*. Tese (Doutorado) — University of Wales, United Kingdom, 1994.
- LYRA, P. R. M.; MORGAN, K. A review and comparative study of upwind biased schemes for compressible flow computation. part ii: 1-d higher-order schemes. *Archives of Computational Methods in Engineering*, v. 7, n. 3, p. 19–55, 2000.
- MEHRA, A. R.; HEIDEMANN, R. A.; AZIZ, K. An accelerated successive substitution algorithm. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 61, n. 4, p. 590–596, 1983.
- MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem. Part I: Stability. *Fluid Phase Equilib.*, v. 9(1), p. 1–19, 1982.
- MIKYSKA, J.; FIROOZABADI, A. Implementation of higher-order methods for robust and efficient compositional simulation. *Journal of Computational Physics*, v. 229, n. 8, p. 2898–2913, 2010.
- MOSHIRI, M.; MANZARI, M. A comparative study of explicit high-resolution schemes for compositional simulations. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, v. 19, n. 1, p. 94–131, 2019.
- MOSHIRI, M.; MANZARI, M. T.; HANNANI, S. K.; RASOULI, A. Simulation of multiphase flows in porous media with gravitational effects using dominant wave method. *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, v. 23, n. 7, p. 1204–1224, 2013.
- NGHIEM, L. X.; FONG, D. K.; AZIZ, K. Compositional modeling with an equation of state. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 21, n. 6, p. 687–698, 1981.
- ORR, F. M. *Theory of gas injection processes*. California, United States: Tie-Line Publications, 2005.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals*, v. 15(1), p. 59–64, 1976.
- PETROBRÁS. *Pré-Sal*. n.d. <<https://petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/oil-and-gas-exploration-and-production/pre-salt/>>. Acessado em: 01-12-2021.
- QIAO, C. *GENERAL PURPOSE COMPOSITIONAL SIMULATION FOR MULTIPHASE REACTIVE FLOW WITH A FAST LINEAR SOLVER*. Tese (Doutorado) — The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 2015.
- QUANDALLE, P.; SAVARY, D. An implicit in pressure and saturations approach to fully compositional simulation. *Paper SPE 18423, SPE Symposium on Reservoir Simulation, Houston, TX*, 1989.

- RACHFORD, H. H.; RICE, J. D. Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, v. 4, n. 10, p. 237–238, 1952.
- ROE, P. L. Approximate riemann solvers, parameter vectors, and difference schemes. *Journal of Computational Physics*, v. 43, n. 2, p. 357–372, 2000.
- ROSA, A. J.; de Souza Carvalho, R.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Brasil: Interciência, 2006.
- ROSSUM, G. van. *Python tutorial*. Amsterdam, 1995.
- RUSANOV, V. V. Calculation of interaction of non-steady shock waves with obstacles. *Zhur Vychislitel noi Matematicheskoi Fiziki*, v. 1, n. 2, p. 267–279, 1961.
- SANTOS, L. O. S. dos. *Development of a Multi-formulation Compositional Simulator*. Tese (Doutorado) — The University of Texas at Austin, Austin, 2013.
- SILVA, R. N. T.; MATOS, G. M.; SOUZA, A. C. R.; LIRA FILHO, R. J. M.; CARVALHO, D. K. E. d.; LYRA, P. R. M. Some results on the accuracy of a classical upscaling technique using an intuitive mul-tilevel preprocessor for smart simulation. In: CILAMCE - IBERO-LATIN AMERICAN CONGRESS ON COMPUTATIONAL METHODS IN ENGINEERING. [S.I.], 2020.
- SOUZA, M. R. de A. *Simulação Numérica de Escoamento Bifásico em Reservatórios de Petróleo Heterogêneos e Anisotrópicos Utilizando um Método de Volumes Finitos “Verdadeiramente” Multidimensional com Aproximação de Alta Ordem*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, 2015.
- STIEL, L. I.; THODOS, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressure. *AUChe Journal*, v. 7, n. 04, p. 611–615, 1961.
- VAN LEER, B. Towards the ultimate conservative difference scheme. v. a second-order sequel to godunov’s method. *Journal of computational Physics*, v. 32, n. 1, p. 101–136, 1979.
- WATTS, J. A compositional formulation of the pressure and saturation equations. *Paper SPE 12244, SPE Reservoir Engineering*, v. 1, n. 3, p. 243–252, 1986.
- WHITSON, C. H.; MICHELSEN, M. L. The negative flash. *Fluid Phase Equilibr.*, v. 53, p. 51–71, 1989.
- WILSON, G. *A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations*. 1969.
- YOUNG, L. C.; STEPHENSON, R. E. A generalized compositional approach for reservoir simulation. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 23, n. 5, p. 727–742, 1983.
- ÁCS, G.; DOLESCHALL, S.; FARKAS, E. General purpose compositional model. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 25, n. 04, p. 543–553, 1985.

APÊNDICE A – CÁLCULO DAS DERIVADAS DO VOLUME TOTAL

No presente apêndice será demonstrado o cálculo das derivada do volume total com respeito à pressão e ao número de mols de componentes, necessários à resolução da equação da pressão. Os cálculos foram desenvolvidos com o auxílio dos trabalhos de Fernandes (2014), Firoozabadi *et al.* (1988). Todo o procedimento a ser descrito nesta seção foi implementado em um código computacional e testado utilizando alguns exemplos fornecidos em Firoozabadi *et al.* (1988).

Por vias de clareza e como consequência das hipóteses simplificadoras utilizadas neste trabalho, será apresentado o cálculo para um sistema trifásico apenas, composto por água, óleo e gás, devendo o leitor se dirigir a Fernandes (2014) para a extensão desta dedução a um sistema com mais fases.

O volume total ocupado pelas fases, V_t , é definido como a soma dos volumes ocupados pelas fases individualmente, como mostra a Equação 119:

$$V_t = \sum_{j=1}^{n_p} V_j, \quad (119)$$

onde V_j representa o volume da fase.

Derivando a Equação 119 com respeito à pressão, obtém-se a Equação 120:

$$\frac{\partial V_t}{\partial P} = \sum_{j=1}^{n_p} \frac{\partial V_j}{\partial P}, \quad (120)$$

onde, para a fase água, a derivada do volume com respeito à pressão é dada na Equação 121 (FERNANDES, 2014):

$$\frac{\partial V_w}{\partial P} = -\frac{N_w \xi_w^0 C_w}{\xi_w^2}. \quad (121)$$

Já para as fases hidrocarbonetos, que são consideradas como duas nesse trabalho (óleo e gás), pode-se fazer uso da equação de estado dos gases reais, dada na Equação 122:

$$PV_j = Z_j N_j RT, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (122)$$

Aplicando a Equação 122 para cada fase e isolando o termo de volume, tem-se a Equação 123:

$$V_j = \frac{RT}{P} Z_j N_j, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (123)$$

onde N_j representa o número de mols da fase. Logo, tomando a derivada da Equação 123 com respeito à pressão, aplicando a regra da cadeia e mantendo T e N_k constantes (FIROOZABADI *et al.*, 1988), é possível escrever $\partial V_j / \partial P$ para as fases hidrocarbonetos conforme a Equação 124 abaixo:

$$\frac{\partial V_j}{\partial P} = \frac{RT}{P^2} Z_j N_j + \frac{RT}{P} \left[N_j \frac{\partial Z_j}{\partial P} + Z_j \frac{\partial N_j}{\partial P} \right], \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (124)$$

onde, na equação acima e nas que se seguem os subscritos T, N_k que indicam a derivada calculada com essas propriedades constantes, foram retirados por via de praticidade. O termo $\partial Z_j/\partial P$ é calculado via a Equação 125:

$$\left(\frac{\partial Z_j}{\partial P}\right)_{T, N_k} = \left(\frac{\partial Z_j}{\partial P}\right)_{T, N_{kj}} + \sum_{k=1}^{n_c} \frac{\partial Z_j}{\partial N_{kj}} \frac{\partial N_{kj}}{\partial P}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (125)$$

onde, $\partial Z_j/\partial P$ e $\partial Z_j/\partial N_{kj}$ são obtidos através da equação de estado cúbica de Peng-Robinson, dada na Equação 28. Tomando a derivada dessa equação com respeito à pressão e reorganizando-a para isolar o termo $\partial Z_j/\partial P$, tem-se a Equação 126 abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_j}{\partial P} [3Z_j^2 - 2Z_j(1 - B_j) + (A_j - 3B_j^2 - 2B_j)] + \frac{\partial A_j}{\partial P} (Z_j - B_j) + \\ \frac{\partial B_j}{\partial P} (Z_j^2 - 6B_j Z_j - 2Z_j - A_j + 2B_j + 3B_j^2) = 0, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (126) \end{aligned}$$

onde, $\partial A_j/\partial P$ e $\partial B_j/\partial P$ são obtidos tomando a derivada parcial das equações 29 e 30, respectivamente, com respeito a pressão, resultando nas Equações 127 e 128:

$$\frac{\partial A_j}{\partial P} = \frac{a_j}{(RT)^2}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (127)$$

$$\frac{\partial B_j}{\partial P} = \frac{b_j}{RT}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (128)$$

O termo $\partial Z_j/\partial N_{kj}$ por sua vez, é obtido de forma análoga ao termo $\partial Z_j/\partial P$. Logo, tomando a derivada da Equação 28 com respeito ao número de mols do componente na fase (N_{kj}) e reorganizando-a para isolar o termo $\partial Z_j/\partial N_{kj}$, tem-se a Equação 129 abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_j}{\partial N_{kj}} [3Z_j^2 - 2Z_j(1 - B_j) + (A_j - 3B_j^2 - 2B_j)] + \frac{\partial A_j}{\partial N_{kj}} (Z_j - B_j) + \\ \frac{\partial B_j}{\partial N_{kj}} (Z_j^2 - 6B_j Z_j - 2Z_j - A_j + 2B_j + 3B_j^2) = 0, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (129) \end{aligned}$$

onde, $\partial A_j/\partial N_{kj}$ e $\partial B_j/\partial N_{kj}$ são obtidos tomando a derivada parcial das equações 29 e 30, respectivamente, com respeito a N_{kj} , o que resulta nas Equações 130 e 131:

$$\frac{\partial A_j}{\partial N_{kj}} = \frac{P}{(RT)^2} \frac{\partial a_j}{\partial N_{kj}}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (130)$$

$$\frac{\partial B_j}{\partial N_{kj}} = \frac{P}{RT} \frac{\partial b_j}{\partial N_{kj}}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (131)$$

onde, $\partial a_j/\partial N_{kj}$ e $\partial b_j/\partial N_{kj}$ são obtidos derivando as Equações 21 e 22 com respeito a N_{kj} e lembrando que $x_{kj} = N_{kj}/\sum_k N_{kj}$ por definição. Logo, aplicando a regra da cadeia e reorganizando as expressões, é possível obter as Equações 132 e 133:

$$\frac{\partial a_j}{\partial N_{kj}} = \frac{2}{N_j^2} \left(\sum_{i=0}^{n_c} N_{ij} a_{ki} - N_j a_j \right), \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (132)$$

$$\frac{\partial b_j}{\partial N_{kj}} = \frac{(b_k - b_j)}{N_j}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (133)$$

Antes de calcular $\partial N_{kj}/\partial P$, necessário para concluir o cálculo da derivada do fator de compressibilidade com respeito à pressão (Equação 125, será apresentado agora o cálculo da derivada do número de mols da fase com respeito à pressão, uma vez que o termo $\partial N_{kj}/\partial P$ surge neste processo de cálculo.

Dessa forma, a derivada parcial do número de mols da fase com respeito à pressão é calculada através da Equação 134:

$$\frac{\partial N_j}{\partial P} = \sum_{k=1}^{n_c} \frac{\partial N_{kj}}{\partial P}, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (134)$$

onde o cálculo de $\partial N_{kj}/\partial P$, por sua vez, segundo Firoozabadi *et al.* (1988), não pode ser feito de forma explícita, sendo necessária uma solução implícita, a ser exposta a seguir.

O número de mols total de um componente pode ser escrito como a soma do número de mols contidos em cada fase. Como neste trabalho é considerado que há apenas duas fases compostas por hidrocarbonetos, que são as fases óleo e gás, o número de mols total de cada componente hidrocarbonetos é calculado pela Equação 135 como:

$$N_k = N_{ko} + N_{kg}, \quad k = 1, \dots, n_c \quad (135)$$

onde, N_{ko} e N_{kg} representam o número de mols de cada componente nas fases óleo e gás, respectivamente.

A derivada da Equação 135 com respeito à pressão é então dada na Equação 136:

$$\frac{\partial N_k}{\partial P} = \frac{\partial N_{ko}}{\partial P} + \frac{\partial N_{kg}}{\partial P}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (136)$$

onde, como N_k é constante, a expressão acima resulta na Equação 137:

$$\frac{\partial N_{ko}}{\partial P} + \frac{\partial N_{kg}}{\partial P} = 0, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (137)$$

Reorganizando a Equação 137, é possível escrever a derivada do número de mols de uma fase com respeito à outra da seguinte forma, vide Equação 138:

$$\frac{\partial N_{ko}}{\partial P} = -\frac{\partial N_{kg}}{\partial P}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (138)$$

O sistema de equações provido pela Equação 137 aplicada à cada componente hidrocarboneto, resulta em n_c equações e $2n_c$ incógnitas. As n_c equações restantes, necessárias para solução do sistema, são provenientes das condições de equilíbrio, expressas através das restrições de fugacidade, escritas na forma logarítmica na Equação 139:

$$\ln(f_{ko}) = \ln(f_{kg}), \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (139)$$

Derivando a Equação 139 com respeito à pressão e aplicando nesta a regra da cadeia (FERNANDES, 2014), é possível obter a Equação 140 abaixo:

$$\frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial P} + \sum_{i=0}^{n_c} \frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial N_{io}} \frac{\partial N_{io}}{\partial P} = \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial P} + \sum_{i=0}^{n_c} \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial N_{ig}} \frac{\partial N_{ig}}{\partial P}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (140)$$

Substituindo a Equação 138 na Equação 140, tem-se a Equação 141:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial N_{io}} + \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial N_{ig}} \right) \frac{\partial N_{ig}}{\partial P} = \frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial P} - \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial P}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (141)$$

Aplicando a Equação 141 para todos os componentes hidrocarbonetos, obtém-se um sistema de n_c equações lineares e n_c incógnitas, resolvido para $\partial N_{ig}/\partial P$ utilizando a Equação 142 (FERNANDES, 2014):

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial N_{1o}} + \frac{\partial \ln(f_{1g})}{\partial N_{1g}} & \dots & \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial N_{n_c o}} + \frac{\partial \ln(f_{1g})}{\partial N_{n_c g}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial N_{1o}} + \frac{\partial \ln(f_{n_c g})}{\partial N_{1g}} & \dots & \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial N_{n_c o}} + \frac{\partial \ln(f_{n_c g})}{\partial N_{n_c g}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{1g}}{\partial P} \\ \vdots \\ \frac{\partial N_{n_c g}}{\partial P} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial P} - \frac{\partial \ln(f_{1g})}{\partial P} \\ \vdots \\ \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial P} - \frac{\partial \ln(f_{n_c g})}{\partial P} \end{bmatrix} \quad (142)$$

onde o cálculo da derivada de $\ln(f_{kj})$ será detalhado a seguir.

Aplicando o logaritmo na Equação 31, obtém-se a Equação 143:

$$\ln(f_{kj}) = \ln(\phi_{kj} x_{kj} P), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (143)$$

Aplicando as propriedades de logaritmo na equação 143, pode-se reescrevê-la conforme mostra a Equação 144:

$$\ln(f_{kj}) = \ln(\phi_{kj}) + \ln(x_{kj} P), \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (144)$$

Diferenciando a Equação 144 com respeito à pressão para T e N_{kj} fixos (FIROOZABADI *et al.*, 1988), tem-se a Equação 145 a seguir:

$$\left(\frac{\partial \ln(f_{kj})}{\partial P} \right)_{T, N_{kj}} = \frac{\partial \ln(\phi_{kj})}{\partial P} + \frac{1}{P}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (145)$$

o subscrito T, N_{kj} será novamente omitido em algumas equações por brevidade. Para computar $\partial \ln(\phi_{kj})/\partial P$, diferencia-se a Equação 32 com respeito à pressão, de forma a obter a Equação 146:

$$\frac{\partial \ln(\phi_{kj})}{\partial P} = c_0 \frac{\partial Z_j}{\partial P} - c_1 \left(\frac{\partial Z_j}{\partial P} - \frac{\partial B_j}{\partial P} \right) - c_2 \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[c_3 \frac{1}{B_j^2} \left(B_j \frac{\partial A_j}{\partial P} - A_j \frac{\partial B_j}{\partial P} \right) + c_4 \frac{A_j}{B_j} \left(Z_j \frac{\partial B_j}{\partial P} - B_j \frac{\partial Z_j}{\partial P} \right) \right], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (146)$$

onde, C_0 , C_1 , C_2 , C_3 e C_4 são dados nas Equações 147 a 151:

$$C_0 = \frac{b_k}{b_j}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (147)$$

$$C_1 = \frac{1}{Z_j - B_j}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (148)$$

$$C_2 = 2 \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_{ij} a_{ki}}{a_j} - C_0, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (149)$$

$$C_3 = \ln \left(\frac{Z_j + (1 + \sqrt{2})B_j}{Z_j + (1 - \sqrt{2})B_j} \right), \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (150)$$

$$C_4 = \frac{2\sqrt{2}}{Z_j^2 + 2Z_j B_j - B_j^2} \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (151)$$

Já para obter $\partial \ln(f_{kj}) / \partial N_{kj}$, a Equação 144 é diferenciada com respeito a N_{kj} , resultando na Equação 152:

$$\left(\frac{\partial \ln(f_{kj})}{\partial N_{kj}} \right)_{T, N_{kj}, P} = \frac{\partial \ln(\phi_{kj})}{\partial N_{kj}} + \frac{1}{x_{kj}} \frac{(1 - x_{kj})}{N_j}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (152)$$

onde, $\partial \ln(\phi_{kj}) / \partial N_{kj}$ é obtido diferenciando a Equação 32 com respeito ao número de mols de componentes na respectiva fase, de forma a obter a Equação 153:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(\phi_{kj})}{\partial N_{kj}} &= \frac{C_0}{b_j} \left(b_j \frac{\partial Z_j}{\partial N_{kj}} - (Z_j - 1) \frac{\partial b_j}{\partial N_{kj}} \right) - C_1 \left(\frac{\partial Z_j}{\partial N_{kj}} - \frac{\partial B_j}{\partial N_{kj}} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\mathcal{A}_0 + C_3 \frac{A_j}{B_j} \left(\frac{\mathcal{A}_1}{N_j a_j} + \frac{C_0}{b_j} \frac{\partial b_j}{\partial N_{kj}} \right) \right], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \end{aligned} \quad (153)$$

onde, \mathcal{A}_0 e \mathcal{A}_1 e são calculados nas Equações 154 e 155:

$$\mathcal{A}_0 = C_2 \left[\frac{C_3}{B_j^2} \left(B_j \frac{dA_j}{dN_{kj}} - A_j \frac{dB_j}{dN_{kj}} \right) + C_4 \frac{A_j}{B_j} \left(Z_j \frac{\partial B_j}{\partial N_{kj}} - B_j \frac{\partial Z_j}{\partial N_{kj}} \right) \right], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (154)$$

$$\mathcal{A}_1 = 2 \left[a_{ki} - \left(\frac{N_j}{a_j} \frac{\partial a_j}{\partial N_{kj}} + 1 \right) \sum_{i=1}^{n_c} x_{ij} a_{ki} \right], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (155)$$

Com todos os termos do sistema linear calculados, pode-se resolver a Equação 142 para $\partial N_{ig} / \partial P$. Após esta etapa, deve-se utilizar a Equação 138 para obter $\partial N_{io} / \partial P$. Por conseguinte, tais derivadas devem ser substituídas nas Equações 125 e 137, para enfim poder concluir o cálculo da derivada do volume das fases hidrocarbonetos com respeito à pressão. Logo, em posse de $\partial V_j / \partial P$ para $j = o, g, w$ e utilizando a Equação 120, obtém-se a derivada do volume total com relação à pressão.

Para obter a derivada do volume total com respeito ao número de mols de cada componente, deve-se retornar à Equação 119 e tomar sua derivada com relação a N_k , o que resulta na Equação 156:

$$\frac{\partial V_t}{\partial N_k} = \sum_{j=1}^{n_p} \frac{\partial V_j}{\partial N_k}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (156)$$

onde, para a água a derivada do volume da fase com respeito ao número de mols dos componentes hidrocarbonetos é nula, enquanto que sua derivada com respeito ao número de mols de água é dada na Equação 157 como (FERNANDES, 2014):

$$\frac{\partial V_w}{\partial N_w} = \frac{1}{\xi_w}. \quad (157)$$

Já para as demais fases, será tomada a derivada da Equação 123 com respeito ao número de mols do componente, mantendo T e P constantes, resultando na Equação 158:

$$\frac{\partial V_j}{\partial N_k} = \frac{RT}{P} \left[Z_j \frac{\partial N_j}{\partial N_k} + N_j \frac{\partial Z_j}{\partial N_k} \right], \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (158)$$

onde, o termo $\partial Z_j / \partial N_k$ é calculado via Equação 159 :

$$\frac{\partial Z_j}{\partial N_k} = \sum_{i=0}^{n_c} \frac{\partial Z_j}{\partial N_{ij}} \frac{\partial N_{ij}}{\partial N_k}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1. \quad (159)$$

Além disso, o termo $\partial N_j / \partial N_k$ é calculado de forma análoga ao procedimento realizado para obter $\partial N_j / \partial P$, conforme mostra a Equação 160:

$$\frac{\partial N_j}{\partial N_k} = \sum_{i=0}^{n_c} \frac{\partial N_{ij}}{\partial N_k}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad j = 1, \dots, n_p - 1, \quad (160)$$

onde o cálculo de $\partial N_{kj} / \partial N_k$ é similar ao cálculo de $\partial N_{kj} / \partial P$, de modo que, derivando a Equação 135 com respeito a N_k , tem-se a Equação 161:

$$\frac{\partial N_i}{\partial N_k} = \frac{\partial N_{io}}{\partial N_k} + \frac{\partial N_{ig}}{\partial N_k} = \delta_{ik}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad i = 1, \dots, n_c, \quad (161)$$

onde, reescrevendo a Equação 161 em função de δ_{ik} , tem-se a Equação 162, (FERNANDES, 2014):

$$\frac{\partial N_{io}}{\partial N_k} = \delta_{ik} - \frac{\partial N_{ig}}{\partial N_k}, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad i = 1, \dots, n_c, \quad (162)$$

onde, $\delta_{ik} = 1$ para $i = k$ e $\delta_{ik} = 0$ para $i \neq k$.

Para resolver esse sistema, são necessárias novamente as equações de equilíbrio, de forma que, diferenciando a Equação 139 com respeito a N_k e aplicando a regra da cadeia, tem-se a Equação 163:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial N_{io}} \frac{\partial N_{io}}{\partial N_k} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial N_{ig}} \frac{\partial N_{ig}}{\partial N_k}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (163)$$

Substituindo a Equação 162 na Equação 163 e fazendo algumas manipulações algébricas, obtém-se a Equação 164:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial N_{io}} + \frac{\partial \ln(f_{kg})}{\partial N_{ig}} \right) \frac{\partial N_{ig}}{\partial N_k} = \frac{\partial \ln(f_{ko})}{\partial N_{ko}}, \quad k = 1, \dots, n_c. \quad (164)$$

Ao aplicar a Equação 164 para todos os componentes hidrocarbonetos, é formado um sistema linear como mostrado na Equação 165:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial N_{1o}} + \frac{\partial \ln(f_{1g})}{\partial N_{1g}} & \dots & \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial N_{n_c o}} + \frac{\partial \ln(f_{1g})}{\partial N_{n_c g}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial N_{1o}} + \frac{\partial \ln(f_{n_c g})}{\partial N_{1g}} & \dots & \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial N_{n_c o}} + \frac{\partial \ln(f_{n_c g})}{\partial N_{n_c g}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial N_{1g}}{\partial N_k} \\ \vdots \\ \frac{\partial N_{n_c g}}{\partial N_k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \ln(f_{1o})}{\partial N_{k1}} \\ \vdots \\ \frac{\partial \ln(f_{n_c o})}{\partial N_{kj}} \end{bmatrix} \quad (165)$$

A resolução do sistema acima resulta no cálculo de $\partial N_{ig}/\partial N_k$ para $i = 1, \dots, n_c$ e $k = 1, \dots, n_c$, que, ao ser substituído na Equação 162 permite obter $\partial N_{io}/\partial N_k$ e, conseqüentemente, $\partial N_j/\partial N_k$, utilizando a Equação 160, e $\partial Z_j/\partial N_k$, por meio da Equação 159. Por fim, substituindo esses termos na Equação 158, obtém-se a derivada do volume de cada fase com respeito ao número de mols de cada componente. Logo, em posse de $\partial V_j/\partial N_k$ para $j = o, g, w$ e utilizando a Equação 156, obtém-se a derivada do volume total com relação ao número de mols de cada componente presente na mistura.

APÊNDICE B – TESTE DE ESTABILIDADE DE FASE

Nesta seção será detalhado o método de Michelsen (1982) da localização dos pontos estacionários para realização do teste de estabilidade de fase. De modo geral, Michelsen (1982) formula o equilíbrio como um problema de minimização da energia livre de Gibbs, ou seja, dada uma fase com composição global z a uma T e P , se existir uma composição, diferente da original, na qual a energia livre de Gibbs atinge seu mínimo global, esta vai garantir uma maior estabilidade ao sistema. Neste caso, diz-se que a fase é termodinamicamente instável.

Neste trabalho, uma vez que foram utilizadas as hipóteses de que o sistema pode ter até três fases e que água não se mistura com as fases hidrocarbonetos, será mostrado apenas o procedimento de teste de estabilidade de fase para uma mistura monofásica que pode se dividir em duas fases. Para sistemas multifásicos, o leitor deve se dirigir a (MICHELSEN, 1982).

A energia livre de Gibbs de uma mistura de hidrocarbonetos de composição z pode ser calculada por meio da Equação 166:

$$G_0 = \sum_{k=1}^{n_c} N_k \mu_k^0, \quad (166)$$

onde, μ_k^0 é o potencial químico do componente na mistura, tal que $\mu_k^0 = \mu_k(z)$. Supondo que este sistema se divida em duas fases I e II com $N - \epsilon$ e ϵ número de mols cada, sendo ϵ um valor infinitesimal, a energia livre de Gibbs do sistema final é então dada na Equação 167 como:

$$G = G(N - \epsilon) + G(\epsilon). \quad (167)$$

Logo, a variação da energia livre de Gibbs desse sistema em estudo é obtida pela Equação 168:

$$\Delta G = G(N - \epsilon) + G(\epsilon) - G_0, \quad (168)$$

onde, fazendo uma expansão em séries de Taylor para $G(N - \epsilon)$ e descartando os termos de segunda ordem, é possível obter a Equação 169:

$$G(N - \epsilon) = G(N) - \epsilon \sum_{k=0}^{n_c} y_k \left(\frac{dG}{dN_k} \right)_N, \quad (169)$$

onde, y_k é a fração molar do componente na fase II. Como $G(N) = G_0$, equação acima pode ser escrita ainda da seguinte forma, vide Equação 170:

$$G(N - \epsilon) = G_0 - \epsilon \sum_{k=0}^{n_c} y_k \mu_k^0. \quad (170)$$

Substituindo a Equação 170 na Equação 168, tem-se a Equação 171:

$$\Delta G = G(\epsilon) - \epsilon \sum_{k=0}^{n_c} y_k \mu_k^0. \quad (171)$$

Reescrevendo $G(\epsilon)$ na Equação 171 em função do potencial químico, obtém-se a equação da variação da energia livre de Gibbs do sistema em termos do potencial químico do componente nas fases, vide Equação 172:

$$\Delta G = \epsilon \sum_{k=0}^{n_c} y_k (\mu_k(y) - \mu_k^0). \quad (172)$$

De forma análoga ao explicado anteriormente, uma mistura é dada como estável se sua composição original, z , corresponde ao mínimo global da energia livre de Gibbs, ou seja, é estável se $\Delta G \geq 0$ para qualquer composição y existente no espaço de composições. Sendo assim, definindo uma função $F(y)$ como mostra a Equação 173:

$$F(y) = \sum_{k=0}^{n_c} y_k (\mu_k(y) - \mu_k^0), \quad (173)$$

o critério de estabilidade pode ser expresso como $F(y) \geq 0$ para todas as composições de teste y .

Uma forma de saber se existe um ponto para o qual $F(y) < 0$ é utilizando o conceito de pontos estacionários. Para melhor entender este conceito e sua utilidade, primeiramente deve-se entender a definição do termo ΔG_M , chamado neste trabalho de variação da energia de Gibbs molar ou por unidade de mols. Esse termo representa a variação em termos molares da energia livre de Gibbs entre a solução química, real, e a solução mecânica, ideal. A diferença entre a solução real e ideal é que a segunda não considera as interações entre os componentes, de forma que a energia livre de Gibbs mecânica, G_{mec} , é calculada utilizando apenas o potencial químico dos componentes puros (μ_k^{puro}).

Considerando, por simplificação, um sistema composto por dois componentes A e B , com número de mols N , a G_{mec} desta mistura é obtida utilizando a Equação 174:

$$G_{mec} = N [(1 - z_B) \mu_A^{puro} + z_B \mu_B^{puro}]. \quad (174)$$

A variação da energia livre de Gibbs molar desse sistema pode então ser escrita como mostra a Equação 175 abaixo:

$$\Delta G_M = (1 - z_B) (\mu_A(z) - \mu_A^{puro}) + z_B (\mu_B(z) - \mu_B^{puro}). \quad (175)$$

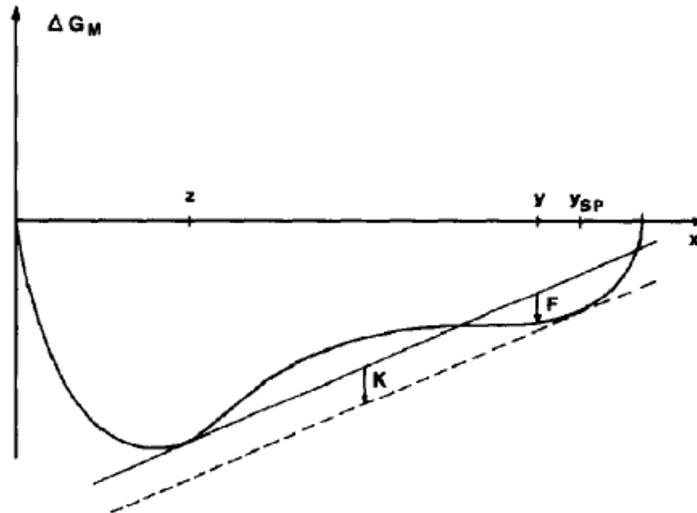
Generalizando a Equação 175 para um sistema multicomponente de composição global x , a variação da energia livre de Gibbs molar é calculada segundo a Equação 176:

$$\Delta G_M = \sum_{k=1}^{n_c} x_k (\mu_k(x) - \mu_k^{puro}). \quad (176)$$

A mesma relação da Equação 176 pode ser utilizada para calcular a estabilidade da fase, de forma que, se existir uma composição que reduza ΔG_M , a fase é instável.

Para melhor ilustrar esta explicação, considerando novamente uma mistura binária, a variação de ΔG_M com a composição de um de seus componentes pode ser exemplificada como mostra a Figura 25.

Figura 25 – Variação da Energia Livre de Gibbs Molar para uma mistura binária.



Fonte: Michelsen (1982).

Na Figura 25, o hiperplano que é tangente à superfície da Energia Livre de Gibbs molar na composição original z é obtido pela Equação 177:

$$\frac{d\Delta G_M}{dx} = \sum_{k=1}^{n_c} (\mu_k(z) - \mu_k^{puro}). \quad (177)$$

A função deste plano tangente aplicada no ponto y equivale ao início do vetor F , dado na Equação 178 por ΔG_{M0} . Já o ponto final do vetor F equivale a $\Delta G_M(y)$ dado na Equação 179.

$$\Delta G_{M0} = \Delta G_M(z) + \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - z_i)(\mu_k(z) - \mu_k^{puro}). \quad (178)$$

$$\Delta G_M(y) = \sum_{i=1}^{n_c} y_i(\mu_k(y) - \mu_k^{puro}). \quad (179)$$

Como $\Delta G_M(z) = \sum_{i=1}^{n_c} z_i(\mu_k(z) - \mu_k^{puro})$, após algumas manipulações algébricas, $F(y)$ se reduz à Equação 173. Desta forma, é possível perceber a correlação entre a condição de estabilidade e a Figura 25, notando também que, se o hiperplano tangente estiver em algum ponto acima da superfície de energia, a fase é instável, visto que $F < 0$.

Todavia, mapear todo domínio de composições possíveis para checar a existência de um caso que torne a fase instável é uma tarefa difícil. Logo, o critério dos pontos estacionários é utilizado. Os pontos estacionários, denominados por y_{SP} , são

pontos nos quais a tangente à superfície de energia é paralela à tangente em z , de forma que:

- F tem seu valor mínimo (ou máximo) nos pontos estacionários $dF/dx = 0$;
- Se $F > 0$ para todos os pontos estacionários (pode haver mais de um), este também o será para os demais pontos.

Como consequência das observações acima, pode-se chegar na Equação 180:

$$\mu_k(y_{SP}) - \mu_k(z) = C, \quad k = 1, \dots, n_c, \quad (180)$$

onde C independe de k . Para entender esta independência, basta perceber o paralelismo entre os planos em questão, vide Figura 25. Logo, a condição de estabilidade pode ser dada por $C \geq 0$, sendo apenas função dos pontos estacionários.

Entretanto, para cálculos envolvendo equações de estado, é mais conveniente trabalhar em termos dos coeficientes de fugacidade. Para tanto, seja $g(y)$ definida pela Equação 181 abaixo,

$$g(y) = \frac{F(y)}{RT_0} = \sum_{k=0}^{n_c} y_k (\ln(y_k) + \ln(\phi_k(y)) - (\ln(z_k) + \ln(\phi_k(z)))) \quad (181)$$

o critério de estabilidade pode ser escrito como: $g(y) \geq 0$. Definindo $h_k = \ln(z_k) + \ln(\phi_k(z))$, pode-se reescrever a Equação 181 conforme a Equação 182:

$$\sum_{k=0}^{n_c} y_k (\ln(y_k) + \ln(\phi_k(y)) - h_k) \geq 0, \quad k = 1, 2, \dots, n_c. \quad (182)$$

O critério do ponto estacionário pode então ser reescrito em termos do coeficiente de fugacidade como mostra a Equação 183:

$$\ln(y_k) + \ln(\phi_k(y)) - h_k = c, \quad k = 1, 2, \dots, n_c. \quad (183)$$

Definindo $Y_k = e^{-c} y_k$, ou seja, $\ln(y_k) - c = \ln(Y_k)$, pode-se escrever a Equação 183 como mostra a Equação 184:

$$\ln(Y_k) + \ln(\phi_k(y)) - h_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n_c. \quad (184)$$

Por fim, deve-se resolver a Equação 184 para encontrar os pontos estacionários, onde y_k e Y_k se correlacionam pela Equação 185:

$$y_k = \frac{Y_k}{\sum_k Y_k}, \quad k = 1, 2, \dots, n_c. \quad (185)$$

Todavia, para encontrar os pontos estacionários, deve-se partir de um procedimento numérico, mostrado na seção subseção 4.3.1, Equação 34. De modo análogo ao que foi feito em termos do potencial químico, a estabilidade é garantida se $c \geq 0$, que corresponde a $\sum_k Y_k \leq 1$. Esta última é a condição de estabilidade utilizada no método numérico.