

CAROLINE NASCIMENTO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE DADOS PVT DE MISTURAS MULTICOMPONENTES
DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO COM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE OLEFINA**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

SANTOS

2020

CAROLINE NASCIMENTO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE DADOS PVT DE MISTURAS MULTICOMPONENTES
DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO COM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE OLEFINA**

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do diploma de Engenharia de Petróleo.**

**Área de concentração: Engenharia de
Perfuração**

Orientadora: Profa. Dra. Nara A. Policarpo

SANTOS

2020

AGRADECIMENTOS

Deixo registrado meu agradecimento e reconhecimento a todos que fizeram parte da minha caminhada e que me apoiaram por essa etapa tão difícil da minha vida.

Agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de crescer e me desenvolver diante dessa experiência na Universidade.

Agradeço à minha mãe Valdete, meu irmão Felipe, minha tia Lucia, minha avó Dalva e meu avô Manuel que foram a base para conseguir me manter diante de tantos obstáculos e permaneceram do meu lado me incentivando quando eu mesma já duvidava.

À minha orientadora Profa. Dra. Nara A. Policarpo por ter acreditado no meu potencial e desenvolvido esse projeto que representa o fim de um ciclo.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, coordenador do grupo de pesquisas LEP da FEM/DE/UNICAMP, pelos dados experimentais cedidos.

Ao LISTEC/PMI/EP/USP que disponibilizou a utilização da ferramenta CMG WinProp® para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Profs. Drs. Edvaldo Fonseca, Patricia Matai, Regina Branski e Antonio Massola, por terem me acolhido tão generosamente no decorrer da minha graduação.

Aos funcionários Regiane Isabel, Rosangela Tavares, Senhor Oziel e Junior Rocha que foram essenciais para minha permanência na universidade.

Ao coletivo Poli Negra e ao Cursinho Pré-Vestibular AtuaMente (CPVAM), que foram projetos sociais que desenvolvi ao longo da graduação, sendo imensamente grata por tudo que construímos e por todas as vidas que impactamos dentro e fora da universidade.

À minha equipe de atletismo e handebol, que me acolheram e me ensinaram tanto, e que estiveram presentes na minha vida em momentos em que duvidei do meu próprio potencial.

Ao Eudes Frankilys, Giovanna Reis, Douglas Medeiros, Andressa Cardoso e Tamara Nunes, que são amigos que me carregaram e me incentivaram quando eu senti que deveria desistir e que não era meu lugar.

Catálogo-na-publicação

Nascimento dos Santos, Caroline

Obtenção de dados PVT de misturas multicomponentes de metano e dióxido de carbono com fluidos de perfuração base olefina / C. Nascimento dos Santos -- São Paulo, 2020.

41 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1.Engenharia de Perfuração 3.Fluidos de Perfuração 4.Envelope de fases
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

RESUMO

No processo de perfuração de um poço de petróleo, se a pressão hidrostática no poço for menor que a pressão da formação, pode ocorrer influxo indesejado de gás (*kick* de gás) da formação para dentro do poço. Os fluidos de perfuração devem garantir que a pressão hidrostática do poço se mantenha maior que a pressão da formação perfurada. Em contradição aos benefícios da utilização dos fluidos de perfuração não-aquosos está a detecção de *kicks* de gás, pois o influxo é mascarado devido à sua elevada solubilidade nesses fluidos que são de base orgânica. O emprego da modelagem termodinâmica dessas misturas – gás da formação e fluido de perfuração – para condições de pressão e temperatura similares as do campo auxiliam no entendimento desse cenário. Neste trabalho, o comportamento de fases de duas misturas metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina foi estudado. As pressões de saturação e os envelopes de fases para as duas misturas foram obtidos através de simulação computacional com o CMG WinProp®, utilizando-se a Equação de Estado de Peng-Robinson. Para as misturas, variaram-se as frações molares de metano (CH_4) na mistura de 10 a 40% e temperaturas de 20 a 80°C. Na mistura com dióxido de carbono (CO_2), a fração molar foi mantida fixa em 10%, enquanto a de CH_4 variou de 10 a 40%. Os resultados para ambas as misturas estudadas foram comparados com dados da literatura para a mistura metano/olefina e apresentaram desvios menores que 10%, mesmo para as misturas com CO_2 . As pressões de saturação variaram entre 1300 e 5500 psi e, como esperado, aumentaram com o aumento de metano na mistura e com a temperatura. Com a obtenção dos envelopes de fases e, conseqüentemente, das pressões de saturação das misturas torna possível a aplicação desses dados em simuladores de kick, visando a detecção mais rápida do kick para implementação de ações de controle de poço imediatas.

Palavras-chave: Fluidos de perfuração, fluidos da formação, envelope de fases.

ABSTRACT

In the process of drilling an oil well, if the hydrostatic pressure in the well is less than the pressure of the formation, an unwanted influx of gas (gas kick) from the formation into the well may occur. Drilling fluids must ensure that the hydrostatic pressure in the well remains higher than the pressure of the drilled formation. In contradiction to the benefits of using non-aqueous drilling fluids is the detection of gas kicks, as the inflow is masked due to its high solubility in these fluids that are organic based. The use of thermodynamic modeling of these mixtures - formation gas and drilling fluid - for pressure and temperature conditions similar to those in the field helps to understand this scenario. In this work, the phase behavior of two mixtures methane / olefin and carbon dioxide / methane / olefin was studied. Saturation pressures and phase envelopes for the two mixtures were obtained through computer simulation with CMG WinProp®, using the Peng-Robinson Equation of State. For mixtures, the molar fractions of methane (CH₄) in the mixture were varied from 10 to 40% and temperatures from 20 to 80 ° C. In the mixture with carbon dioxide (CO₂), the molar fraction was kept fixed at 10%, while that of CH₄ varied from 10 to 40%. The results for both studied mixtures were compared with literature data for the methane / olefin mixture and showed deviations of less than 10%, even for mixtures with CO₂. Saturation pressures ranged between 1300 and 5500 psi and, as expected, increased with increasing methane in the mixture and with temperature. By obtaining the phase envelopes and, consequently, the saturation pressures of the mixtures, it is possible to apply this data in kick simulators, aiming at the faster detection of the kick for the implementation of immediate well control actions.

Keywords: Drilling fluids, formation fluids, phase envelopes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros das equações de estado cúbicas PR e SRK.....	22
Tabela 2 – Frações molares de metano e dióxido de carbono nas duas misturas e temperaturas das simulações.	30
Tabela 3 – Parâmetros de interação binária utilizados na EDE.	30
Tabela 4 – Erros obtidos entre os valores de pressão de saturação simulados e experimentais para a mistura CH ₄ /olefina.....	33
Tabela 5 – Erros obtidos entre os valores de pressão de saturação simulados e experimentais para a mistura CO ₂ / CH ₄ /olefina.	36
Tabela 6 – Desvios obtidos entre os valores simulados para as misturas sem e com CO ₂	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito da pressão e temperatura sobre a variação de densidade do fluido de perfuração sintético base n-parafina.....	9
Figura 2 – Variação de densidade em função da pressão para diferentes bases de fluidos de perfuração a 100°C.....	10
Figura 3 – Efeito da pressão e temperatura sobre a viscosidade plástica do fluido de perfuração sintético base n-parafina.	11
Figura 4 – Variação da pressão de saturação da mistura de fluido de perfuração base n-parafina e metano em função da temperatura e da fração molar de metano na mistura.	13
Figura 5 – Pressão versus temperatura obtido do simulador WinProp®.....	13
Figura 6 – Efeito da pressão e temperatura na variação da massa específica da olefina linear.	14
Figura 7 – Solubilidade do metano em n-parafina, éster e olefina.	15
Figura 8 – Diagrama de fases P-X para mistura de CO ₂ / óleo de Wasson a 32,2°C.	27
Figura 9 – Diagrama genérico das etapas de uma simulação no WinProp®.	29
Figura 10 – Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) e experimentais (Exp) em função da fração molar de metano (y) e da temperatura da mistura metano/olefina.	33
Figura 11 – Envelope de fases P-T para a mistura metano/olefina.....	34
Figura 12 – Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) para a mistura CO ₂ /CH ₄ /olefina e experimentais (Exp) para a mistura CH ₄ /olefina em função da fração molar de metano (y) e da temperatura.	35
Figura 13 – Envelope de fases P-T para a mistura CO ₂ /CH ₄ /olefina.....	36

Figura B.314 – Tela de saída do WinProp®.....	45
---	----

NOMENCLATURA

Letras Latinas

B_g	Fator de Formação de Volume de Gás	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}[\text{bbl}/\text{std}]$
B_m	Fator de Formação de Volume de Emulsão	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}[\text{bbl}/\text{std}]$
B_o	Fator de Formação de Volume de Óleo	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}[\text{bbl}/\text{std}]$
f_i^L	Fugacidade do componente i na fase líquida	
f_i^V	Fugacidade do componente i na fase vapor	
f_g	Fração de gás	%
f_o	Fração de óleo	%
g^E	Energia livre de Gibbs molar em excesso	
k_{ij}	Parâmetro de interação binária entre os componentes i e j	
m	Massa	g
P	Pressão	MPa [psia]
P_c	Pressão Crítica	MPa [psia]
p_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i	MPa [psia]
POY	Fator de correção de Poynting	
R_s	Solubilidade	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}[\text{scf}/\text{std}]$
R_{s_o}	Solubilidade no Óleo	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}[\text{bbl}/\text{std}]$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ [$^{\circ}\text{F}$]
T_c	Temperatura Crítica	$^{\circ}\text{C}$ [$^{\circ}\text{F}$]

v	Volume molar	m^3/mol
v_c	Volume molar crítico	m^3/mol
V	Volume	m^3
V_G	Volume da fase gasosa	m^3
$V_{\text{gás}}$	Volume de gás no poço	scf
$V_{\text{g.res}}$	Volume de gás nas condições de reservatório	m^3
$V_{\text{g.sc}}$	Volume de gás nas condições padrão	m^3 [scf]
V_L	Volume da fase líquida	m^3
V_M	Volume da mistura	m^3
x	Fração molar	
x_i	Fração molar do componente da fase líquida	
y_i	Fração molar do componente da fase vapor	
Z	Fator de compressibilidade	

Letras Gregas

α	Coeficiente de expansão isobárica	$^{\circ}\text{C}^{-1}$
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i	
μ_i^V	Potencial químico do componente i na fase vapor	
ϕ_i^L	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida	

ϕ_i^V	Coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor	
ϕ_i^{sat}	Coeficiente de fugacidade do componente i na pressão de saturação	
ρ	Massa específica	g/cm ³ [lbm/gal]
ω	Fator acêntrico	

Siglas

PR	Peng-Robinson
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
RGO	Razão Gás-Óleo
RK	Redlich-Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	OBJETIVOS	7
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1	Fluidos de Perfuração.....	8
3.2	Propriedades Termodinâmicas	16
3.2.1	Pressão de Saturação	16
3.2.2	Solubilidade	16
3.2.3	Massa Específica.....	17
3.2.4	Fator Volume de Formação de Óleo.....	17
3.2.5	Fator Volume de Formação de Gás.....	18
3.3	Equações de Estado	18
3.3.1	Equilíbrio de Fases	18
3.3.2	Equações de Estado Cúbicas.....	21
3.4	Simulador Computacional: WinProp®	26
4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Simulação Computacional no WinProp®.....	28
4.1.1	Dados de Entrada.....	29
4.1.2	Dados de Saída.....	31
5	RESULTADOS	32
5.1	Misturas Metano/Olefina.....	32
5.2	Misturas Dióxido de Carbono/Metano/Olefina	34
5.3	Discussão dos Resultados.....	38
6	CONCLUSÃO.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40
	APÊNDICE A – WINPROP®.....	43

1 INTRODUÇÃO

Para Atolini (2008), a partir dos anos 90, com o adendo do aumento do preço do petróleo e a saturação dos poços já existentes, começou a se estudar sobre a exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, impulsionado pela descoberta de imensos reservatórios de petróleo, como no caso do pré-sal. Sendo que a Petrobras, a maior detentora da exploração destes reservatórios no Brasil, vem demonstrando ser um cenário de grandes desafios. Nesses ambientes, as pressões e as temperaturas tendem a ser cada vez mais elevadas, influenciando diretamente nas propriedades dos fluidos de perfuração utilizados na perfuração de poços em tais ambientes.

Do ponto de vista técnico, o fluido de perfuração tem como objetivos a estabilidade do poço, limpeza, lubrificação e resfriamento da broca e da coluna de perfuração sem causar nenhuma interferência e efeitos negativos à formação perfurada e aos equipamentos (BOURGOYNE JR. et al., 1986). Segundo Atolini (2008) e Guimarães e Rosa (2007), fluidos de perfuração de base sintética apresentam a característica de manutenção da estabilidade dos poços, sendo capazes de formar uma membrana semipermeável ideal evitando a passagem de íons do fluido para a rocha e da rocha para o fluido. Esses fluidos começaram a ser utilizados no início de 1990, dado que apresentavam maior eficiência do que fluidos de perfuração à base de água em alguns cenários, pontuado por Guimarães e Rosa (2007), como sendo fluidos utilizados para perfurar rochas com elevado grau de atividade na presença de água doce.

Atolini (2008) acrescenta que o influxo indesejado de fluidos da formação para dentro do poço (denominado *kick*) pode ocorrer se a pressão de poros da formação for maior que a pressão hidrostática no poço durante o processo de perfuração. Quando o influxo de fluidos da formação é detectado, o poço deve ser fechado devendo-se conduzir o fluido para fora do poço. Porém, deve-se ter um controle apropriado do poço, dado que a ocorrência de influxo de gás pode incorrer em um *blowout*, causando danos ambientais e perdas humanas, econômicas e de equipamentos.

Kim et al. (2015) pontuam que dado todo o cenário da exploração e perfuração em água profundas, a utilização de fluidos de perfuração de base orgânica demonstra a dificuldade na detecção de *kicks* de gás. Devido à alta solubilidade dos gases nesses

fluidos, a detecção do influxo é dificultada, facilitando a ocorrência de *kicks*, podendo resultar na menor eficiência de controle do poço. Kim et al. (2015) ainda descrevem que a solubilidade do gás no líquido é afetada pela composição, pressão e temperatura. Sendo que, em primeira análise, a solubilidade do gás em líquido é aumentada com a semelhança molecular entre os componentes, bem como com o aumento da pressão e redução da temperatura.

O estudo das propriedades do fluido de perfuração, dada a escolha adequada da base do fluido, tem um impacto determinante na sua eficiência e, conseqüentemente, no sucesso do processo de perfuração. Quando em contato com o fluido da formação (gás natural) em situação de *kick*, o fluido apresenta redução de pressão hidrostática no poço aumentando ainda mais o volume do *kick* (KIM et al., 2015).

Marques et al. (2018) enfatizam a importância de entender o comportamento termodinâmico entre a mistura de gás (metano, dióxido de carbono e outros) da formação e o fluido de perfuração diante de influxo de gás. Sabendo-se que o fluido de perfuração atravessa longos processos e caminhos durante a perfuração, estimar o cálculo da densidade de circulação equivalente é fundamental, além da pressão de saturação da mistura e solubilidade do gás no fluido. Tais dados de comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) dessas misturas podem ser estimados com precisão por meio de simuladores comerciais de comportamento de fases que são alimentados com as propriedades físico-químicas dos compostos de ambos os fluidos.

Buscando alcançar demandas ambientais e viabilidade técnica para perfuração em águas ultraprofundas, tem-se procurado tecnologias para a utilização de fluidos de perfuração que apresentem propriedades que satisfaçam critérios técnicos e ambientais, como os dispostos na Instrução Normativa N°01/2018 do IBAMA. Nesse contexto, os fluidos base olefina entraram em utilização por possuírem menor toxicidade humana e ambiental (IBAMA/MMA, 2018).

O presente estudo tem como objetivo obter o comportamento de fases de duas misturas – metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina – através de experimentos computacionais PVT com simulador comercial.

2 OBJETIVOS

Dados termodinâmicos de misturas de gás da formação com fluido de perfuração podem ser utilizados em simuladores de *kick* visando a detecção prévia e implementação de ações de controle de poço mais rápidas e eficazes, conhecendo-se, por exemplo, em que profundidade o gás sai de solução.

Visando a obtenção de dados de termodinâmicos de misturas que simulem o comportamento do gás da formação quando em contato com o fluido de perfuração em situação de kick, o presente estudo tem por objetivos:

- Obter dados através de simulação computacional usando o CMG WinProp® de comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) de misturas de fluido de perfuração base olefina linear interna e metano, sem e com 10% em mol de dióxido de carbono na fração gasosa, para diferentes frações molares de gás na mistura (10 a 40%) e temperaturas (20 a 80°C);
- Obter as pressões de saturação para as duas misturas e para as condições citadas, através de simulação computacional usando o CMG WinProp®, e compará-las com dados da literatura;
- Obter envelopes de fases para as misturas citadas através de simulação computacional usando o CMG WinProp®;
- Comparar os resultados obtidos via simulação computacional para as duas misturas (metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina) para avaliar a influência do dióxido de carbono na mistura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica engloba os fundamentos sobre fluidos de perfuração sintéticos e propriedades termodinâmicas associadas ao entendimento da interação entre o fluido da formação e o fluido de perfuração.

3.1 Fluidos de Perfuração

Em meados das décadas de 1970 e 1980, os fluidos de perfuração base óleo estavam sendo amplamente utilizados, porém com o aumento da exploração *offshore*, e devido a esses fluidos serem altamente tóxicos, fluidos de base sintética começaram a ser empregados (DUARTE, 2020).

Para operações bem sucedidas de perfuração, a estimativa das densidades estática e de circulação e a pressão de fundo de poço são dados fundamentais, ainda mais para perfurações com MPD (*Managed Pressure Drilling*) (CHAGAS; RIBEIRO; SANTOS, 2021). MPD é uma técnica adaptada na perfuração convencional no qual utiliza alguns equipamentos de superfície adicionais durante o processo de perfuração, com a finalidade de controlar com melhor precisão o perfil de pressão no anular, aplicando uma contrapressão, mantendo a pressão do fundo do poço constante (DEMIRDAL et al., 2007).

A alteração das características PVT do fluido de perfuração influencia diretamente na pressão hidrostática e de circulação, sendo a solubilização de gás no fluido advindo de *kick* um dos fatores mais críticos, pois altera diretamente na redução da densidade do fluido. Sabendo-se que os fluidos sintéticos são sensíveis à mudança de pressão e temperatura por serem mais compressíveis, entender o comportamento desses fluidos nessas condições é fundamental (DEMIRDAL et al., 2007).

Segundo o estudo de Demirdal et al. (2007), que levantou dados comparativos entre fluidos base n-parafina, fluido base (somente n-parafina) e fluido completo (emulsionado com água e com aditivos), ambos com densidade de 8,6 ppg (*pounds per gallon* ou lb/gal), para entender os efeitos da pressão e temperatura sobre as propriedades volumétricas e reológicas desses fluidos de perfuração. Os

pesquisadores ajustaram modelos reológicos aos dados experimentais, avaliaram a tensão de cisalhamento e o comportamento do fluxo sobre a tensão de escoamento. O melhor modelo reológico ajustado aos dados obtidos foi o de potência modificado ou Herschel-Buckley. Os fluidos de perfuração de n-parafina, que são fluidos de base sintética, são sensíveis a mudanças de pressão e temperatura, como mostrado pelos resultados dos autores que também observaram que o aumento da pressão intensifica o efeito da temperatura sobre a densidade dos fluidos. A Figura 1 mostra o comportamento da densidade sob efeito de variação pressão e temperatura do fluido de perfuração sintético base n-parafina (8,6 ppg), demonstrando a sensibilidade da densidade dado o cenário exposto. Pelas curvas obtidas percebe-se variação significativa da densidade do fluido com o aumento de pressão e de temperatura.

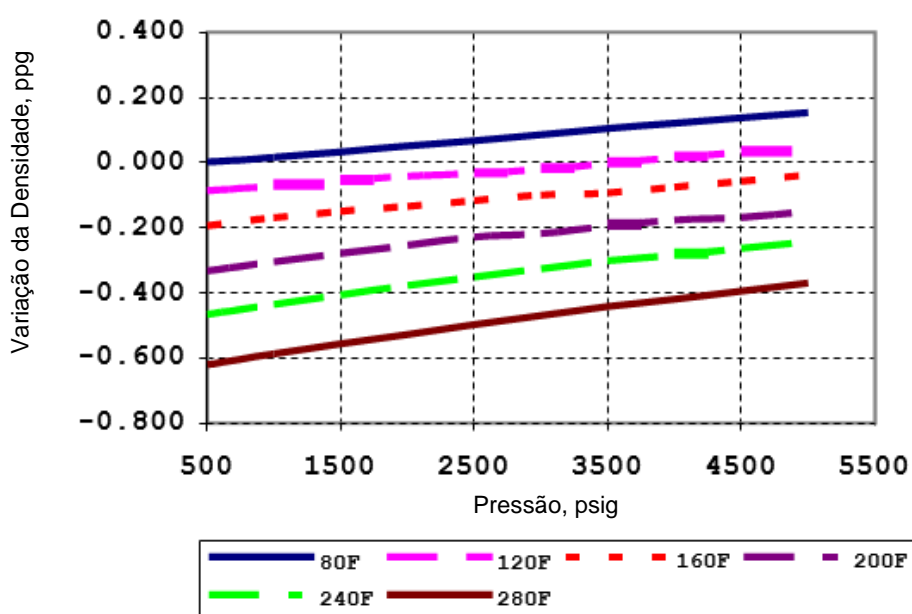


Figura 1 – Efeito da pressão e temperatura sobre a variação de densidade do fluido de perfuração sintético base n-parafina.

Fonte: Demirdal et al. (2007)

Continuando os estudos sobre fluidos de perfuração sintéticos, Demirdal e Cunha (2009a) fizeram testes experimentais em célula PVT com fluidos base olefina, alfa linear e linear interna, para uma ampla faixa de temperatura (25 a 175°C) e de pressão (0 a 14000 psig). As olefinas são misturas de alcenos (C_nH_{2n}) com uma ligação

simples, que se diferenciam entre alfa linear, com dupla ligação na posição primária ou alfa, ou linear interna, com dupla ligação no interior da estrutura.

Demirdal e Cunha (2009a) compararam o comportamento da densidade das olefinas com fluidos base água, óleo diesel número 2, óleo mineral e n-parafina, em condições de superfície e de fundo de poço, para compreender seus comportamentos volumétricos. Assim como no trabalho anterior, os autores levantaram dados experimentais de densidade em função da temperatura e pressão, que demonstraram que qualquer variação de pressão no fundo do poço que não seja pré-estabelecida e conhecida, pode causar problemas na perfuração do poço. Os autores enfatizaram ainda a importância da densidade no gerenciamento da perfuração através de MPD. A Figura 2 mostra a variação de densidade dos fluidos de perfuração aquosos e não aquosos, incluindo as olefinas, publicada pelos autores.

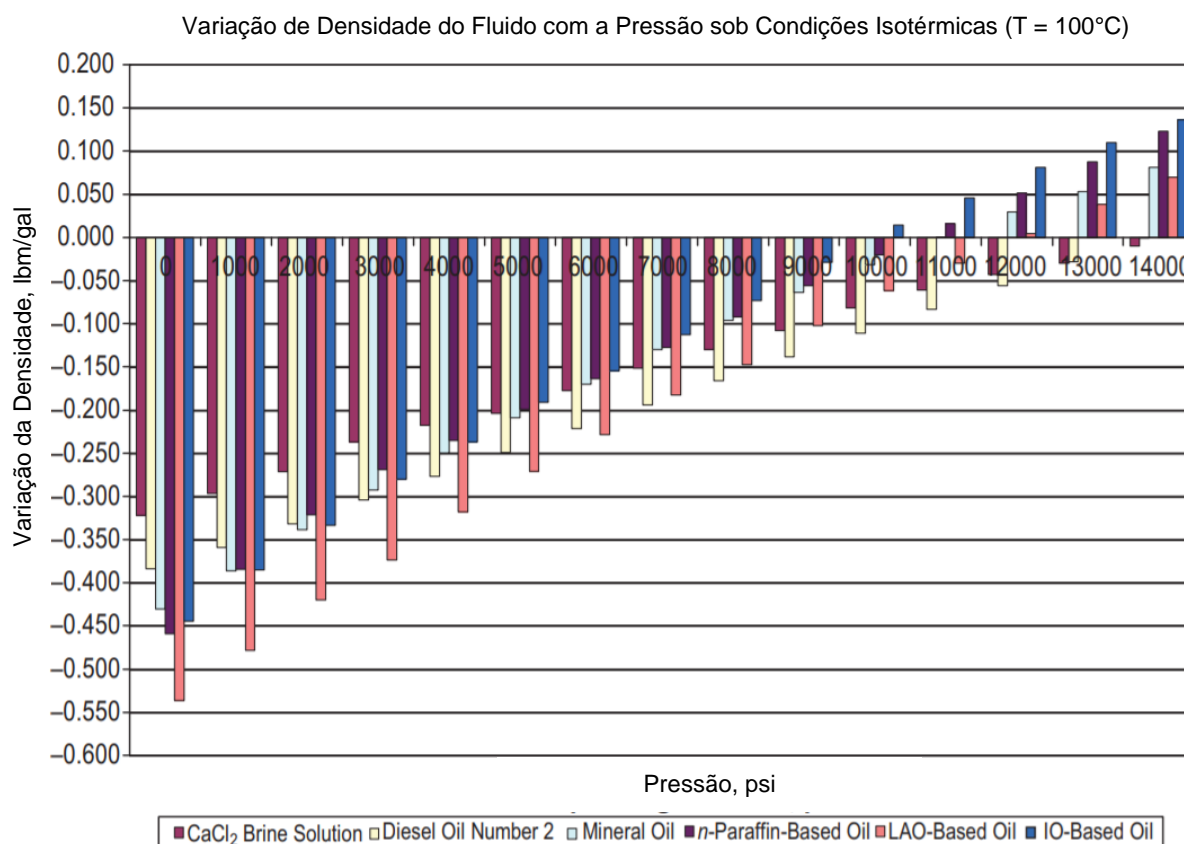


Figura 2 – Variação de densidade em função da pressão para diferentes bases de fluidos de perfuração a 100°C .

Fonte: Demirdal e Cunha (2009a)

Ainda em 2009, os mesmos autores (DEMIRDAL; CUNHA, 2009b) publicaram um trabalho avaliando o comportamento das propriedades volumétricas e reológicas do fluido de perfuração base n-parafina e sua influência para operações de perfuração com MPD. Geralmente, utilizam-se medições na superfície para estimar as propriedades reológicas e volumétricas dos fluidos de perfuração durante a perfuração, sendo que podem ocorrer diferenças entre os cálculos teóricos e os observados em campo. Os autores estudaram o efeito das condições de fundo de poço nas equações hidráulicas, estimando com precisão a densidade de circulação equivalente (ECD – *Equivalent Circulation Density*) durante a perfuração e a pressão estática do fundo do poço. Utilizando-se técnicas de regressão linear e não linear, puderam observar, novamente, a sensibilidade à temperatura e pressão de fluidos de perfuração de base sintética. Concluíram que em temperaturas inferiores a 65°C, como pode ser observado na profundidade onde se localizam os *risers*, a pressão tem menos influência nas propriedades reológicas do fluido estudado (Figura 3). Concluíram que utilizar fluidos de perfuração mais leves e aplicando pressão da linha de retorno do espaço anular promove a perfuração com maior economia de tempo e dinheiro.

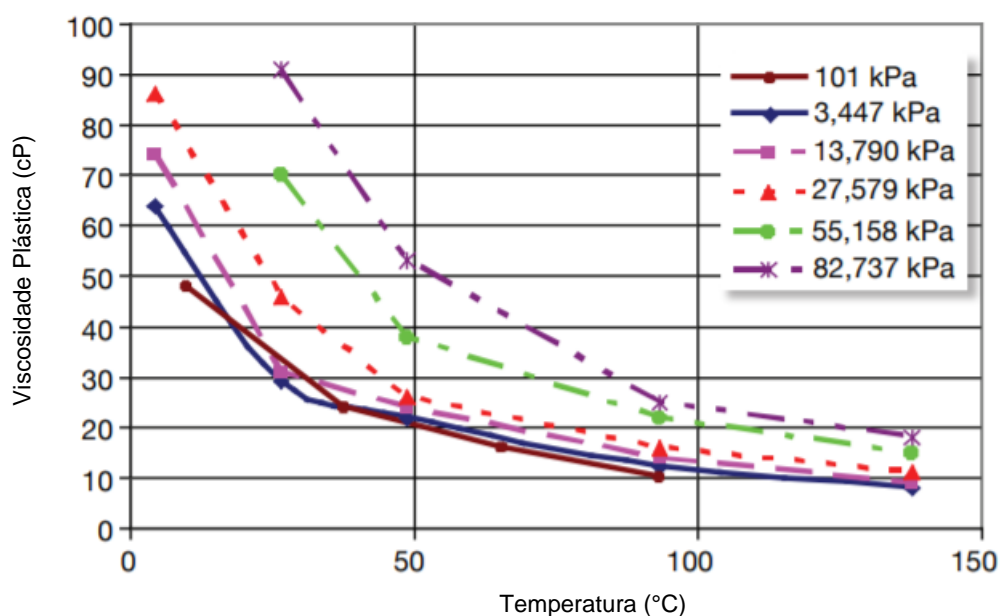


Figura 3 – Efeito da pressão e temperatura sobre a viscosidade plástica do fluido de perfuração sintético base n-parafina.

Fonte: Demirdal e Cunha (2009b)

Os trabalhos anteriores mostraram o comportamento volumétrico e reológico do de fluidos de perfuração sintéticos sem presença de gás natural. Do ponto de vista de controle de poço, além do conhecimento dessas propriedades para os fluidos puros, é importante entender o comportamento desses fluidos quando misturados com gás da formação em um cenário de influxo. Assim como qualquer reservatório, pode apresentar gás natural dissolvido ou associado. O gás natural, encontrado nos reservatórios, é composto majoritariamente de metano (CH_4). Nos campos do pré-sal, o gás natural apresenta também intensa presença do gás dióxido de carbono (CO_2), com frações molares que podem chegar até 12% (FORMIGLI FILHO et al., 2009). Nesse contexto, os trabalhos a seguir apresentam resultados experimentais de comportamento PVT obtidos para misturas de fluidos de perfuração sintéticos com metano e dióxido de carbono.

Atolini (2008) estudou o comportamento PVT de fluido base n-parafina com metano para uma ampla faixa de frações molares de metano na mistura. A autora obteve experimentalmente valores de pressão de saturação, densidade, solubilidade e fator volume de formação de óleo e de gás para essa mistura. Foi observado uma inversão de comportamento da pressão de saturação da mistura com o aumento da temperatura quando a fração molar de metano foi maior que 63%, como mostrado na Figura 4. Esse comportamento também foi observado por Kim et al. (2015) com fluido base éster e metano.

Atolini (2008) também utilizou simuladores comerciais tais como o CMG WinProp® (Figura 5) e o PVT-Pro da Schlumberger para obter e comparar os dados de pressão de saturação das misturas de n-parafina com metano obtidos experimentalmente. Para ambos os simuladores, os dados obtidos representaram bem os dados experimentais, principalmente para frações molares de metano abaixo de 70%.

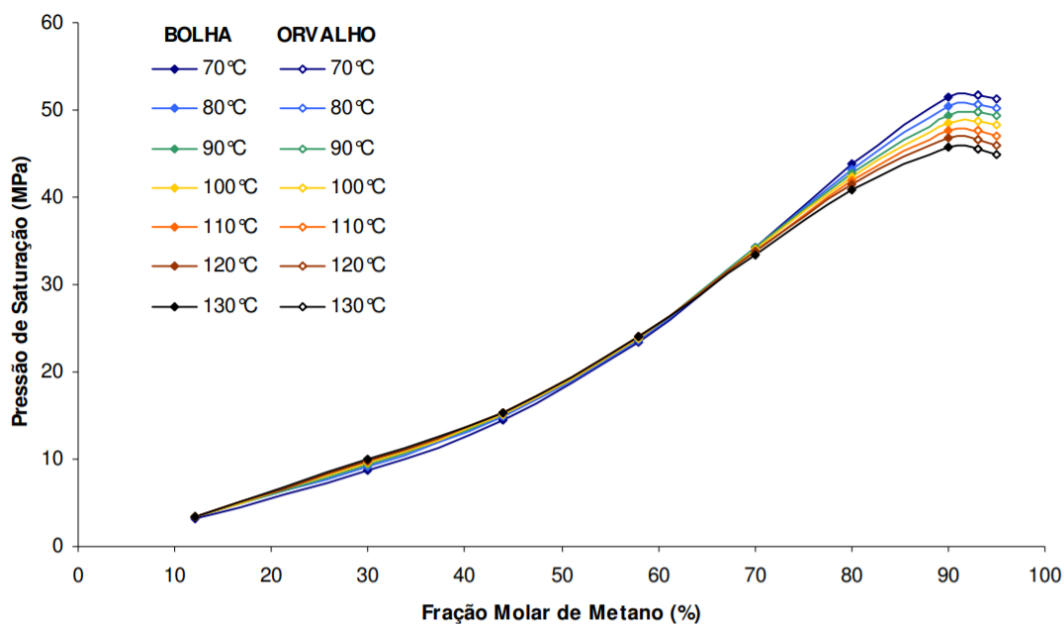


Figura 4 – Variação da pressão de saturação da mistura de fluido de perfuração base n-parafina e metano em função da temperatura e da fração molar de metano na mistura.

Fonte: Atolini (2008)

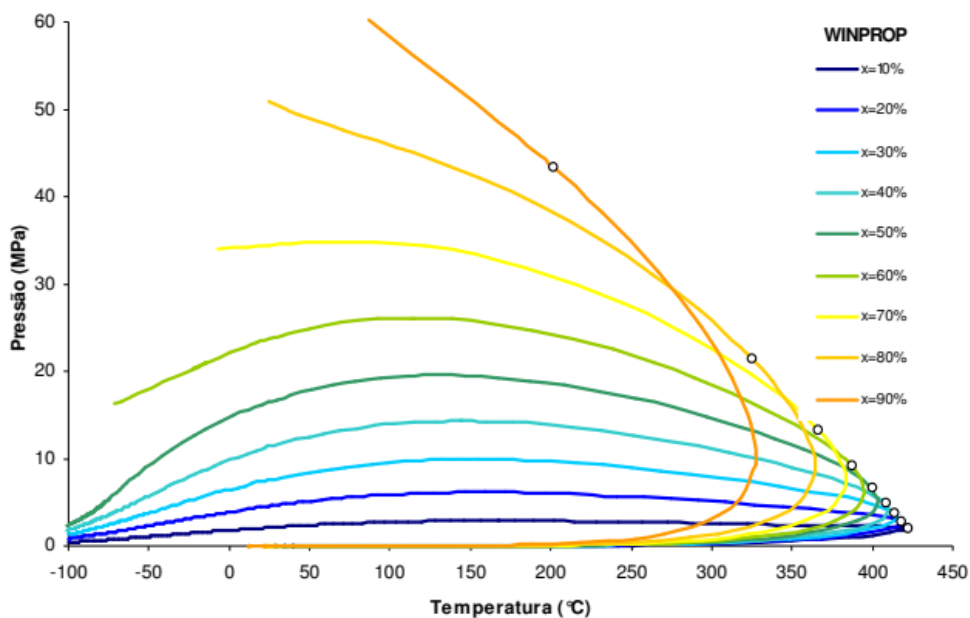


Figura 5 – Pressão versus temperatura obtido do simulador WinProp®.

Fonte: Atolini (2008)

Segundo a literatura, fluidos de perfuração de base parafínica apresenta maior toxicidade e menos biodegradabilidade do que fluidos de perfuração base olefínica. Por isso, mundialmente se utiliza fluidos base olefina que são os que melhor atendem as exigências ambientais aliadas à eficiência técnica (IBAMA/MMA, 2018).

Marques (2016) apresenta resultados experimentais do comportamento PVT da olefina linear, demonstrando que a massa específica aumenta conforme a pressão aumenta e a temperatura diminui, como pode ser visto na Figura 6. Esse comportamento se deve à compressibilidade isotérmica (c) e expansão térmica isobárica (α) do fluido, respectivamente. A autora também levantou esses dados, c e α , para a olefina pura em função da pressão e da temperatura. Os valores de compressibilidade e expansão térmica obtidos foram diretamente proporcionais à temperatura e inversamente proporcionais à pressão.

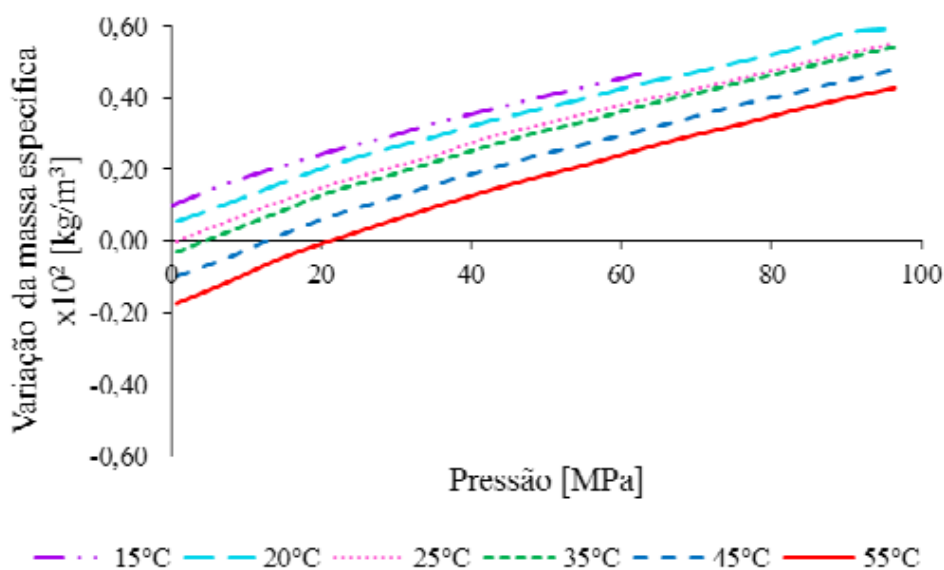


Figura 6 – Efeito da pressão e temperatura na variação da massa específica da olefina linear.
Fonte: Marques (2016)

Marques et al. (2018) realizaram uma pesquisa experimental para entender o comportamento da mistura fluido de perfuração sintética de base olefina e gás metano, representando o gás proveniente do reservatório. Executaram experimentos PVT com a mistura olefina/metano em função da pressão, temperatura e composição da mistura para determinar o fator volume de formação, densidade, razão de

solubilidade, e pressão de saturação da mistura. Concluíram que houve uma grande influência da densidade e do fator de formação para a mistura da olefina/metano para temperaturas de 20, 50 e 75°C e pressões inferiores a 34 MPa. Os autores observaram que o metano apresentou menor solubilidade no fluido base olefina do que nos fluidos base n-parafina e base éster, como mostrado na Figura 7. Os autores concluíram, então, que fluidos de perfuração à base de olefina propiciam maior velocidade de detecção de *kicks* quando o influxo de gás apresenta como principal componente o metano, quando comparada a fluidos a base de éster e n-parafina. Os autores ressaltam que é importante conhecer o comportamento termodinâmico do gás em fluido sintético, podendo as propriedades serem aplicadas em simuladores de controle de poço com o objetivo de fazer a previsão da ocorrência de *kicks*.

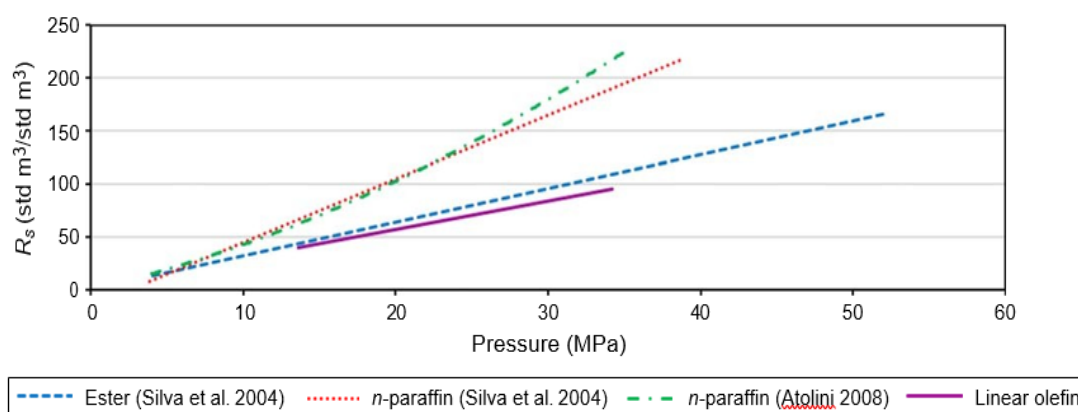


Figura 7 – Solubilidade do metano em n-parafina, éster e olefina.

Fonte: Marques et al. (2018)

Como visto, a densidade do fluido de perfuração de base sintética é um fator crítico por ser muito sensível a mudanças de pressão e temperatura. Na perfuração em ambientes de alta pressão e alta temperatura, a pressão de poros e de fratura são muito próximas, qualquer mudança brusca na densidade do fluido poderia impactar fortemente o processo de perfuração, causando fratura da formação, colapso do poço, *kicks*, entre outros problemas (MITCHELL; MISKA, 2011). Nesse contexto, a perfuração em águas profundas é uma operação delicada e demanda cuidados excepcionais, necessitando de cálculos de estimativa da pressão esperada e da

densidade ao longo do poço. Portanto, caracterizar a reologia e as propriedades termodinâmicas dos fluidos de perfuração de base sintética puros e em mistura com o gás da formação é fundamental.

3.2 Propriedades Termodinâmicas

A seguir são apresentadas as propriedades termodinâmicas que serão estudadas no presente trabalho para misturas de fluido de perfuração base olefina e metano e dióxido de carbono.

3.2.1 Pressão de Saturação

O conceito de pressão de saturação, segundo Rosa et al. (2006), é o valor da pressão na qual a fase gasosa ou líquida situa-se no seu limite de saturação. Quando a pressão de saturação é igual a pressão de bolha da mistura, encontra-se o limite de saturação de vapor no líquido, surgindo a primeira bolha. Sendo que quando a pressão de saturação se iguala a pressão de orvalho encontra-se no limite da saturação do líquido no vapor surgindo a primeira gota, sendo uma propriedade que pode ser obtida experimentalmente por meio de células PVT (ATOLINI, 2008; DUARTE, 2020; MARQUES, 2016; MCCAIN, 1990; ROSA et al., 2006).

3.2.2 Solubilidade

A quantidade de gás livre medida que se solubiliza em um volume de líquido medidos nas condições padrão de pressão e temperatura (1 atm e 15,6°C) é denominada de Razão de Solubilidade (R_s) mistura gás-líquido (MCCAIN, 1990; ROSA et al., 2006). Portanto, a solubilidade de gás dissolvido no fluido de perfuração em função da pressão, temperatura e fração molar de gás pode ser expressa pelo R_s de acordo com a Equação 3.1.

$$R_s = \frac{V_{g,sc}}{V_{o,sc}} \quad (3.1)$$

Onde $V_{g,sc}$ é o volume de gás nas condições padrão, $V_{o,sc}$ é o volume de fluido base óleo nas condições padrão.

3.2.3 Massa Específica

Para fluidos de perfuração, a massa específica é uma propriedade fundamental. O projeto do programa de fluido de perfuração, ou seja, sua massa específica deve obedecer a janela operacional para evitar problemas durante a perfuração dos poços, tais como influxos ou fraturamento da formação (BOURGOYNE JR. et al., 1986). Quando em contato com gás da formação por causa de um influxo, o fluido de perfuração pode sofrer variação de densidade severamente, agravando ainda mais o influxo de gás (CHAGAS; RIBEIRO; SANTOS, 2021).

Por definição, a massa específica (ρ) de uma mistura é definida como a razão entre a massa e o volume dessa mistura, numa certa condição de pressão e temperatura, e é dada pela Equação 3.2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Onde m é a massa e V é o volume, ambos da mistura.

3.2.4 Fator Volume de Formação de Óleo

A variação do volume de óleo com a temperatura e a pressão devido, principalmente, ao volume de gás solubilizado representa o fator volume de formação de óleo (B_o), ou seja, é o volume de líquido (óleo mais gás solubilizado) do reservatório necessário para produzir 1 stb de óleo (ROSA et al., 2006) (Equação 3.3).

$$B_o = \frac{V_{o,res}}{V_{o,sc}} \quad (3.3)$$

Onde $V_{o,res}$ é o volume de óleo nas condições de pressão e temperatura de operação e $V_{o,sc}$ é o volume de óleo nas condições padrão.

Experimentalmente, o volume de óleo é obtido através da medição do volume da mistura nas condições da célula. O cálculo do volume de óleo nas condições de superfície é feito através do conhecimento da massa de óleo inicialmente carregada na célula e da massa específica desse óleo nas condições padrão (MCCAIN, 1990; ROSA et al., 2006).

3.2.5 Fator Volume de Formação de Gás

A expansão do gás quando transportado do reservatório para a superfície devido à redução de pressão é expressa pelo fator volume de formação de gás (B_g) (ROSA et al., 2006). Pode ser calculado através da razão entre o volume ocupado pelo gás nas condições de reservatório e o volume de gás nas condições padrão, conforme a Equação 3.4.

$$B_g = \frac{V_{g.res}}{V_{g.sc}} \quad (3.4)$$

3.3 Equações de Estado

3.3.1 Equilíbrio de Fases

Um sistema está sob equilíbrio termodinâmico quando não ocorrem variações macroscópicas das propriedades com o tempo, ou seja, sendo o que simplifica o significado de condição estática (MCCAIN, 1990). O sistema sofre mudanças e os potenciais se igualam no sentido do equilíbrio térmico (igualdade de temperatura), mecânico (igualdade de pressão) e químico (igualdade de potencial químico).

No equilíbrio de fases, os potenciais químicos (μ) se igualam. Em uma mistura, o equilíbrio líquido-vapor tem esse critério como premissa, dado pela Equação 3.5.

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.5)$$

Não é possível calcular potenciais químicos como valores absolutos, apenas variações, que acompanham variações arbitrárias nas variáveis independentes.

Segundo McCain (1990), relações entre potenciais químicos e variáveis independentes se formulam por equações diferenciais, que se diferem ao ser integradas. O potencial químico pode ser expresso em termos de uma função auxiliar desenvolvida por Lewis, denominada fugacidade. Em misturas de gases ideais, a fugacidade de um componente i é igual à sua pressão parcial $y_i P$, no qual y_i é a fração molar do componente na mistura, ao contrário de um gás puro, no qual a fugacidade é igual a pressão. Logo, a Equação 3.6 mostra o equilíbrio químico em termos da fugacidade (f) das fases no lugar dos potenciais químicos, para o critério de equilíbrio de fases:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (3.6)$$

McCain (1990) aponta para o surgimento de uma técnica simples para o cálculo de fugacidades em misturas líquidas. Definindo-se uma solução ideal, e posteriormente calculados os desvios em termos das chamadas funções de excesso. O coeficiente de atividade é definido em função da energia livre de Gibbs molar parcial (g^E) proporcionada por expressões dessas funções de excesso para o cálculo da fugacidade (Equações 3.7 e 3.8)

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (3.7)$$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.8)$$

Dado que a fugacidade difere para um sistema ideal e sistemas gasosos ideais, temos que o seu cálculo em misturas gasosas é realizado por meio do coeficiente de fugacidade (ϕ), sendo uma medida de desvio representada entre o comportamento real e ideal de um sistema gasoso (Equação 3.9).

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (3.9)$$

McCain (1990) pontua que o cálculo dos coeficientes de fugacidade pode ser expresso através de equações usando temperatura (T) e pressão (P) ou temperatura e volume (V) como variáveis independentes, dado pelas Equações 3.10 e 3.11.

$$RT \ln \phi_I = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (3.10)$$

$$RT \ln \phi_I = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dV - RT \ln z \quad (3.11)$$

Por definição, o fator de compressibilidade do gás é expresso pela Equação 3.12. Substituindo nas equações anteriores, obtém-se a Equação 3.13.

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.12)$$

$$\ln \phi_I = \int_0^P \left[\frac{Z-1}{P} \right] dP = (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_\infty^V \left[\frac{RT}{P} - P \right] dV \quad (3.13)$$

Segundo McCain (1990), possuindo dados PVT, essas equações permitem o cálculo de quaisquer substâncias relativas ao estado de gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição de todas as propriedades termodinâmicas desejadas dado por uma função denominada de Equação de Estado (EDE).

McCain (1990) descreve a abordagem “gamma-phi”, em que as fugacidades da fase líquida são dadas pelo coeficiente de atividade (gamma) e as fugacidades da fase vapor pelo coeficiente de fugacidade (phi). Sendo uma abordagem tradicional que é adequada para sistemas a pressões baixas e moderadas, porém não aplicável a sistema a pressões altas. Possuindo essa limitação que se deve aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, determinados a pressões baixas. O procedimento “gamma-phi” podem ser expressos da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.14)$$

$$\hat{f}_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (3.15)$$

Pontuando sobre algumas simplificações inerentes as equações dadas pelos coeficientes de atividade serem independentes da pressão, e surgindo a correção de Poynting assumindo-se que o volume molar da fase líquida sendo independente da pressão e igual ao volume do líquido saturado v^{sat} . Sendo que a correção de Poynting e a fugacidade de referência pode ser expressa, respectivamente, por:

$$POY_i = \exp \left[\frac{v_i^{\text{sat}}}{RT} (P - P_i^{\text{sat}}) \right] \quad (3.16)$$

$$f_i^0 = P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (3.17)$$

Reescrevendo o critério de equilíbrio tem-se:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} POY_i \quad (3.18)$$

A abordagem “phi-phi” descrita no McCain (1990) expressa o comportamento e não as idealidades de ambas as fases de equilíbrio pelos respectivos coeficientes de fugacidade como pode ser expressa na abordagem “gamma-phi”. Sendo que as equações são expressas por:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (3.19)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (3.20)$$

Reescrevendo o critério de equilíbrio tem-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (3.21)$$

McCain (1990) constata que uma das vantagens da abordagem “phi-phi” é a representação uniforme das propriedades termodinâmicas da solução, podendo ser utilizado para uma larga faixa de pressão e temperatura, incluindo condições críticas e supercríticas. Perpassando que a aplicabilidade do método sugere uma equação de estado que represente adequadamente as propriedades volumétricas de ambas as fases, líquida e vapor, como funções de composição, pressão e temperatura.

3.3.2 Equações de Estado Cúbicas

Segundo McCain (1990), um ponto relevante das equações de estado cúbico se baseia no fato de que apresentam uma simplicidade, dado que os números de suas raízes são sempre conhecidos, e apresenta solução analítica, podendo atribuir às raízes significado físico. Essas equações são polinômios que podem vir a representar

os volumes molares das duas fases, líquida e vapor, e fornecer o limite do gás ideal a volume infinito. A forma generalizada das equações de estado cúbicas pode ser vista na Equação 3.22.

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^3 + ubv + wb^3} \quad (3.22)$$

Na equação, o termo a é identificado como o termo das forças repulsivas entre as moléculas, denominado parâmetro de energia, fornecendo uma medida de forças de atração intermoleculares. O termo b é identificado como termo atrativo, denominado covolume e é uma medida do tamanho da molécula. A equação cúbica permite a atribuição de um certo significado físico aos termos e aos parâmetros que as constituem. Assim, os valores de u e w são específicos para cada EDE (MCCAIN, 1990). Para as EDES de Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robison (1976) podem ser vistos na Tabela 1. Essas EDEs são as disponibilizadas no WinProp® e que serão utilizadas no presente trabalho.

Tabela 1 – Parâmetros das equações de estado cúbicas PR e SRK.

Equação	u	w	b	a
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$a = \frac{0,42748R^2T_c^2\alpha(T)}{P_c}$
Peng-Robison	2	-1	$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$	$a = \frac{0,45724R^2T_c^2\alpha(T)}{P_c}$

Fonte: McCain (1990).

Expressando as EDEs em termos de fator de compressibilidade (Z), tem-se:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^3 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (3.23)$$

Onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (3.24)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.25)$$

Utilizando regras de mistura para representar a interação intermolecular, utiliza-se o coeficiente de interação binária k_{ij} , que diminui o erro de predição do equilíbrio para moléculas chamadas assimétricas, ou seja, de tamanhos diferentes (metano/decano) ou de naturezas químicas diferentes (não-hidrocarbonetos/hidrocarbonetos, parafinas/aromáticos). As regras de mistura contendo k_{ij} pode ser observado nas equações que descrevem as propriedades da mistura em virtude de a e b (MCCAIN, 1990). Esses parâmetros são função dos componentes e da fração molar de cada constituinte x_i na mistura, como:

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.26)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (3.27)$$

- Equação de Soave-Redlich-Kwong (SKR)

McCain (1990) apresenta a forma final da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SKR) obtida pela substituição dos valores correspondentes das constantes u e w , como:

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (3.28)$$

Dado que o parâmetro a dessa equação apresenta um termo α sendo dependente da temperatura, como observado na Tabela 1. O parâmetro α é calculado como:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.29)$$

Onde:

$$m = 0,480 + 1,574w - 0,176w^2 \quad (3.30)$$

Sendo que a forma expandida em termos do fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.31)$$

E o coeficiente de fugacidade expresso por:

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (3.32)$$

- Equação de estado de Peng-Robinson (PR)

McCain (1990) apresenta a forma final da equação de estado de Peng-Robinson (PR) obtida pela substituição dos valores correspondentes das constantes u e w , como:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.33)$$

Assim como na equação de SRK, o parâmetro a dessa equação apresenta um parâmetro α dependente da temperatura, e pode ser expresso por:

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_R^{0,5})\right]^2 \quad (3.34)$$

Porém o valor de m é atribuído conforme o valor de w , dado por:

$$\omega \leq 0,49 \rightarrow m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (3.35)$$

$$\omega > 0,49 \rightarrow m = 0,374642 + 1,485036\omega - 0,164423\omega^2 + 0,01666\omega^3 \quad (3.36)$$

Sendo que a forma expandida em termos do fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^3 - (B-1)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (3.37)$$

E o coeficiente de fugacidade expresso por:

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right) \quad (3.38)$$

3.4 Simulador Computacional: WinProp®

O *software* CMG WinProp® se trata do pacote comercial da CMG de comportamento de fases multifásico, com agrupamento de componentes, correspondência de dados de laboratório por regressão, caracterização de fluidos, construção de diagramas de fases e simulação de múltiplos processos de misturas. Inclui ainda a recombinação de óleo e gás do separador, cálculo de compressibilidade, depleção de volume constante, liberação diferencial e expansão à composição constante. Pode ser usado para analisar o comportamento de fases dos sistemas de gás e petróleo de reservatórios, porém pode ser usado para equilíbrio de fases de qualquer mistura de hidrocarbonetos, desde que se alimente com propriedades dos componentes puros que não estejam disponíveis no banco de dados interno do simulador (CMG, 2018).

Grushnikov (2019) utilizou o WinProp® para calcular o equilíbrio líquido-vapor para sistemas de hidrocarbonetos multicomponentes, e adquirir as características termodinâmicas, como densidade, viscosidade e composição das misturas.

Lins, Nghiem e Harding (2011) pontuam sobre a possibilidade de construir diagramas de fases P-X (pressão-composição) para miscibilidade de múltiplos contatos entre CO₂ e óleo e, assim, encontrar a região onde pode haver instabilidade da mistura. Sendo que o CMG WinProp® tem a capacidade de modelar com precisão sistemas de fluidos onde duas fases de hidrocarbonetos líquidos estão em equilíbrio. No trabalho de Lins, Nghiem e Harding (2011) foi possível identificar, como na Figura 8, o procedimento realizado, utilizando o WinProp® para representar o comportamento de uma multicomponente líquido-líquido-vapor em equilíbrio termodinâmico.

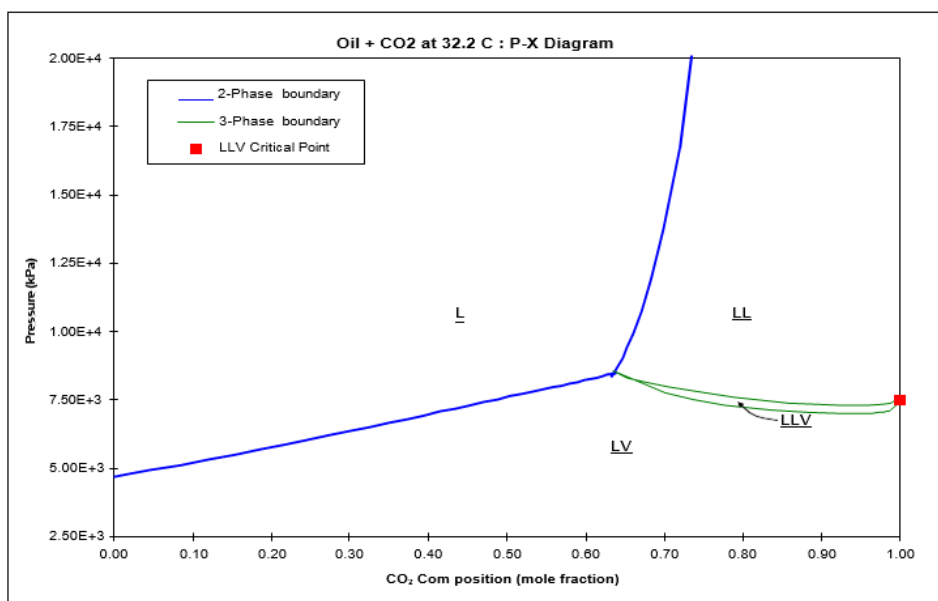


Figura 8 – Diagrama de fases P-X para mistura de CO₂ / óleo de Wasson a 32,2°C.

Fonte: Lins, Nghiem e Harding (2011)

Segundo Atolini (2008), as funções de principal desempenho do simulador são:

- Calcular propriedades de hidrocarbonetos;
- Predizer comportamento das fases;
- Aumentar a eficiência no tratamento de dados;
- Calcular a razão gás-óleo e fatores de volume de formação de óleo e gás;
- Executar recombinação de fluidos para uma pressão de saturação ou razão gás-óleo específicos;
- Checar qualidade de dados experimentais.

Portanto, é possível notar com os trabalhos citados a adequação do WinProp® para estudo de comportamento de fases.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho trata-se da simulação computacional do comportamento PVT de misturas de metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina. Para isso, foi utilizado o simulador comercial CMG WinProp®.

Primeiro, foi simulado o comportamento da mistura metano/olefina para avaliar a qualidade da simulação através do uso de dados experimentais com essa mistura obtidos pelo grupo de pesquisas LEP da FEM/DE/UNICAMP em uma célula PVT. Através de cooperação com o grupo da Unicamp, foi possível utilizá-los.

Posteriormente, foi simulado o comportamento da mistura acima adicionando-se 10% em mol de dióxido de carbono para avaliar como a presença do CO₂ agiria sobre a mistura. Além disso, o gás natural é composto de majoritariamente de CH₄ e CO₂, o que aproxima mais a simulação da situação real, ou seja, gás da formação interagindo com o fluido de perfuração em uma situação de *kick*.

4.1 Simulação Computacional no WinProp®

No estudo desenvolvido, o comportamento PVT das misturas acima citadas foi obtido através de simulação no programa computacional comercial CMG WinProp®. O simulador permite a utilização das equações de estado de Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong, conhecidas as propriedades físico-químicas dos componentes puros e composições molares das misturas. Por ser amplamente utilizada para misturas de hidrocarbonetos apolares e levemente polares (WEI; SADUS, 2000), será utilizada apenas a EDE de Peng-Robinson. Para melhor entendimento, o diagrama da Figura 9 mostra de forma genérica a execução de uma simulação.

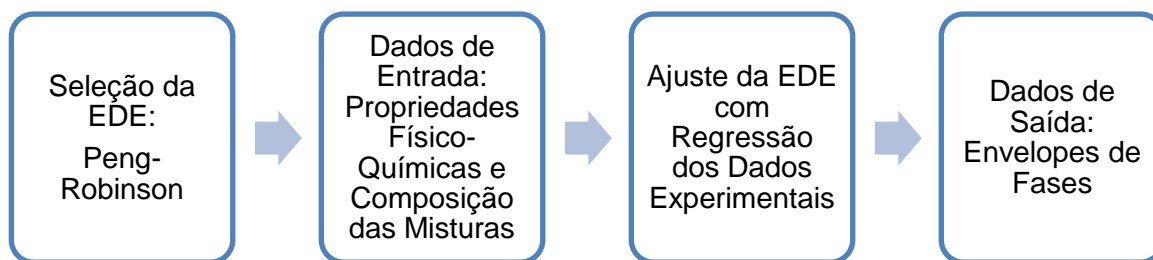


Figura 9 – Diagrama genérico das etapas de uma simulação no WinProp®.

As etapas dos dados de entrada e de saída das simulações realizadas serão detalhadas a seguir. Um fluxograma das simulações no programa pode ser visto no Apêndice B.

4.1.1 Dados de Entrada

A olefina a ser usada será a linear interna, a mais utilizada mundialmente como base de fluidos de perfuração (MARQUES, 2016). A Shell é a fornecedora mundial desses fluidos. A olefina linear interna (IO – *internal olefin*) é uma mistura de alcenos, com uma dupla ligação interna, contendo usualmente de 8 a 30 átomos de carbono. Como os isômeros com menos de 14 átomos de carbono são mais tóxicos, a maior quantidade dos compostos na mistura se concentra entre 14 e 18 átomos de carbono (FINK, 2012; SHELL, 2020). Dessa forma, a composição da olefina aqui utilizada compreende os compostos do C14 ao C20. Por questões de sigilo de pesquisa, a composição molar da olefina não pôde ser divulgada. Como mencionado anteriormente, o presente estudo foi um trabalho desenvolvido em parceria o grupo de pesquisas LEP da FEM/DE/UNICAMP, fruto de convênio entre a Unicamp e a Petrobras.

Para obter os envelopes de fases com o simulador, é necessário alimentá-lo com os dados físico-químicos dos componentes das misturas, ou seja, com os dados da olefina, do metano (CH_4) e do dióxido de carbono (CO_2). Os dados da olefina foram obtidos de NIST (2020) e Yaws (2008), que são *handbooks* conceituados de propriedades dos mais diversos compostos químicos. Já os dados dos gases, CO_2 e CH_4 , são disponibilizados pelo banco de dados do próprio simulador WinProp®.

As propriedades físico-químicas dos compostos que formam a olefina requeridas pelo WinProp® são a massa molar, a pressão crítica, a temperatura crítica, a temperatura normal de ebulição, o fator acêntrico e a densidade relativa à água nas condições ambiente.

Após carregar as propriedades de todos os componentes, gases e olefina, deve-se carregar as composições molares dos componentes nas misturas. Portanto, as simulações foram realizadas variando-se o percentual molar de metano (y) na mistura de 10 a 40%, para temperaturas (T) de 20 a 80°C. Para as misturas de olefina, metano e gás carbônico, manteve-se 10% em mol de CO₂ e variou-se o percentual de metano de 10 a 40%, nas mesmas temperaturas (Tabela 2).

Tabela 2 – Frações molares de metano e dióxido de carbono nas duas misturas e temperaturas das simulações.

Variáveis	CH ₄ /Olefina	CO ₂ /CH ₄ /Olefina
y _{CO2} (%)	0	10
y _{CH4} (%)	10, 20, 30, 40	10, 20, 30, 40
T (°C)	20, 25, 40, 60, 80	20, 25, 40, 60, 80

Nas simulações, deve-se definir os valores do parâmetro de interação binária (k_{ij}) entre os componentes das misturas. Esse parâmetro é parte do equacionamento do equilíbrio de fases através da EDE de Peng-Robinson. Os valores adotados seguiram orientações encontradas em McCain (1990) e em CMG (2018), e são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de interação binária utilizados na EDE.

k_{ij}	CO ₂	CH ₄	Olefina
CO ₂	0	0,1	0,1
CH ₄	0,1	0	0
Olefina	0,1	0	0

Para obtenção dos envelopes de fases com mais precisão, foi realizada a calibração da EDE de Peng-Robinson com dados experimentais dos testes de Expansão à Composição Constante (CCE – *Constant Composition Expansion*) obtidos em uma célula PVT fornecidos pelo grupo da Unicamp. Esses dados são constituídos do registro das pressões e volumes das fases da mistura à medida que se expande a mistura, mantendo-se a composição molar inicial dos componentes e temperatura de teste constantes.

As pressões de saturação (P_{sat}) obtidas experimentalmente através do CCE podem ser consultadas em Boschini et al. (2019). Esses dados de P_{sat} foram utilizados como valores de entrada para obtenção das pressões de saturação simuladas para ambas as misturas estudadas.

4.1.2 Dados de Saída

Com os dados acima alimentados e regressões realizadas, foram obtidos como dados de saída os envelopes de fases das duas misturas e pressões de saturações para as duas misturas em todas as composições e temperaturas.

Embora o programa disponha os arquivos de saída em texto e gere os gráficos, os dados de saída das simulações no WinProp® foram exportados para serem trabalhados em planilhas Excel.

5 RESULTADOS

O presente trabalho pretende ampliar a base de dados existentes, fomentando a discussão acerca do comportamento da mistura gás natural/fluido de perfuração em condições de alta pressão e alta temperatura. Em uma situação de *kick*, o gás natural da formação entra em contato com o fluido de perfuração. Com o fluido de base orgânica, como a olefina, o gás natural se dissolve nele, dificultando a detecção do *kick*. As pressões de saturação dessa mistura irão apontar em que profundidade dentro do poço o gás sairá de solução.

Os resultados compreendem os envelopes de fases e as pressões de saturação das duas misturas estudadas – metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina – para as frações molares de metano nas misturas variando de 10 a 40% e temperaturas de 20 a 80°C.

5.1 Misturas Metano/Olefina

As pressões de saturação (P_{sat}) obtidas pelas simulações para essa mistura podem ser vistas na Figura 10 para todas as frações molares de metano (10 a 40%) e todas as temperaturas (20 a 80°C). A figura compara os valores de P_{sat} simulados com os experimentais obtidos por Boschini et al. (2019).

Juntamente com os erros relativos (E) entre os valores de P_{sat} simulados e experimentais, calculados de acordo com a Equação 5.1, pode-se afirmar que os dados simulados apresentam boa qualidade, com erros abaixo de 10% (Tabela 4). A P_{sat} com 20% de metano na mistura a 20°C e com 30% de metano a 25°C, apresentaram erros destoantes dos demais, ou seja, acima de 10%. Valores de erros similares foram encontrados por Falcade et al. (2019), ou seja, abaixo de 10%, utilizando o mesmo procedimento e EDE de Peng-Robinson aplicados neste trabalho, porém com valores distintos para o coeficiente de interação binária.

Na Figura 10 ainda é possível observar que os valores de P_{sat} com 20% de metano são muito próximos dos valores a 30%. À priori, esse comportamento reproduziu os dados experimentais que, por algum motivo, podem conter algum erro experimental

não comentado por Boschini et al. (2019). Observando a literatura (ATOLINI, 2008; MARQUES et al., 2018), a P_{sat} tende a aumentar com a adição de metano na mistura.

$$E(\%) = \left| \frac{(P_{\text{sat}}^{\text{exp}} - P_{\text{sat}}^{\text{sim}})}{P_{\text{sat}}^{\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (5.1)$$

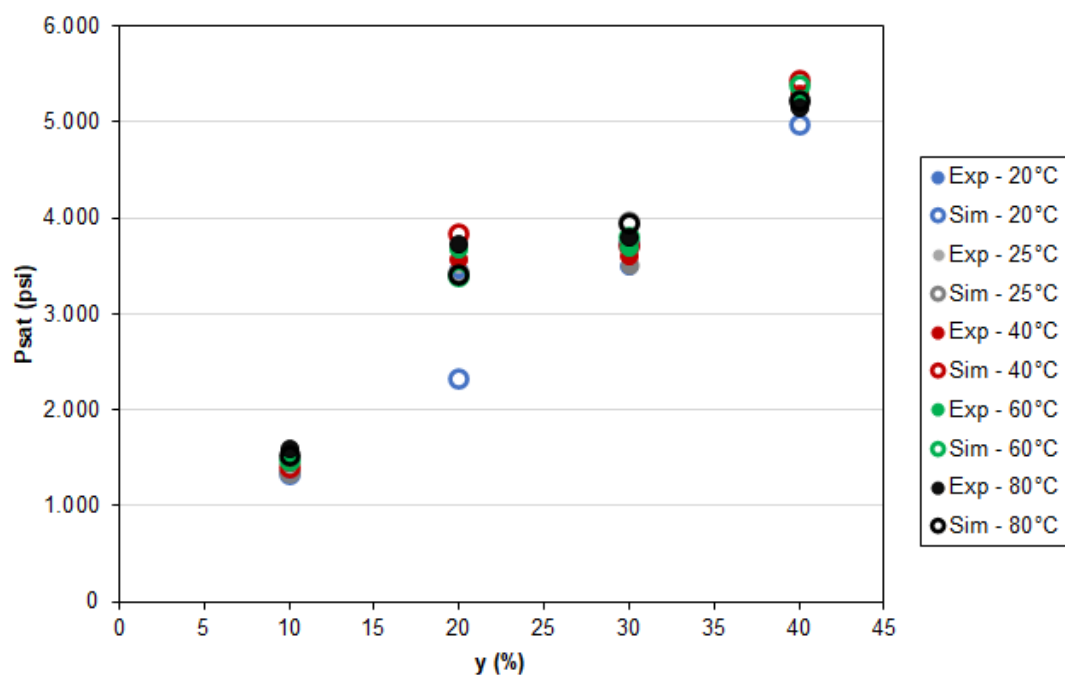


Figura 10 – Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) e experimentais (Exp) em função da fração molar de metano (y) e da temperatura da mistura metano/olefina.

Tabela 4 – Erros obtidos entre os valores de pressão de saturação simulados e experimentais para a mistura CH_4 /olefina.

T (°C)	Frações Molares de Metano na Mistura			
	10%	20%	30%	40%
20	0,9%	33,0%	6,9%	4,9%
25	1,6%	1,4%	12,4%	0,2%
40	3,6%	7,9%	2,8%	2,9%
60	2,4%	7,7%	2,8%	2,7%
80	4,6%	8,6%	3,4%	1,4%

A Figura 11 apresenta o gráfico de pressão *versus* temperatura para as composições de 10, 20 30, e 40% de metano na mistura. Essas curvas compõem os envelopes de fases da mistura metano/olefina para as frações molares de metano citadas. Os envelopes se comportaram como esperado, pois experimentalmente podemos observar o mesmo comportamento, em que as pressões de bolha (P_{sat}) tendem a aumentar com a quantidade de metano na mistura. Isso também foi observado nos dados mostrados anteriormente.

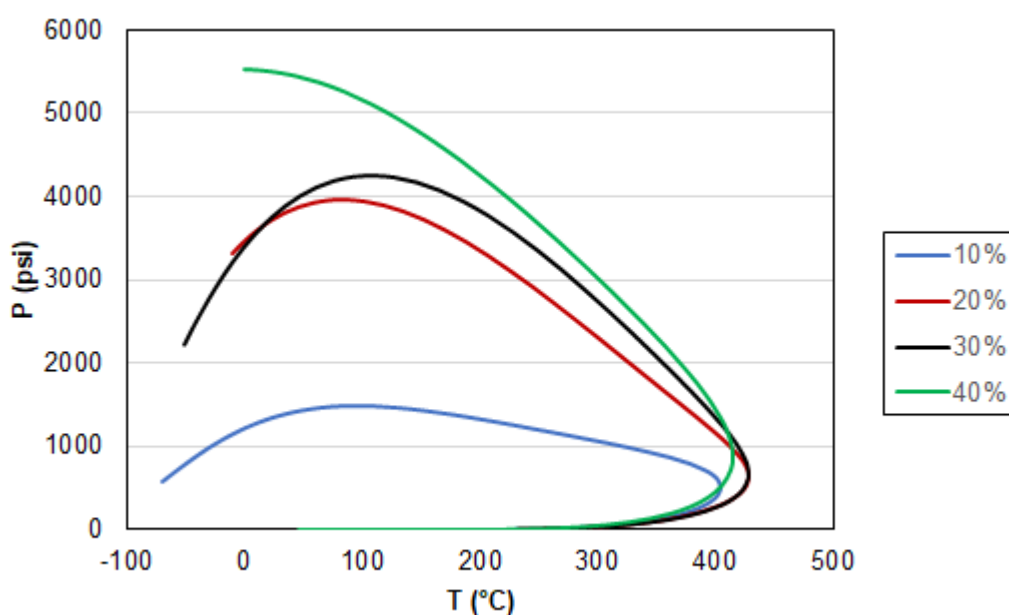


Figura 11 – Envelope de fases P-T para a mistura metano/olefina.

5.2 Misturas Dióxido de Carbono/Metano/Olefina

Para essa mistura, adicionou-se 10% em mol de dióxido de carbono na mistura para compor um gás mais próximo do gás natural. As pressões de saturação e os envelopes de fases foram obtidos nas mesmas condições da mistura anterior, 10 a 40% em mol de metano e temperaturas de 20 a 80°C. Para essa mistura, não há dados experimentais e, por isso, foram usados os dados experimentais também da mistura anterior para calibrar a EDE.

As pressões de saturação (P_{sat}) obtidas pelas simulações para essa mistura podem ser vistas na Figura 12. A figura compara os valores de P_{sat} simulados com os experimentais obtidos por Boschini et al. (2019) para a mistura metano/olefina, sem CO_2 . Observa-se que a presença de 10% de CO_2 no gás ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) não altera significativamente os valores de pressão de saturação. Calculando os valores dos erros simulados e experimentais (para a mistura sem CO_2), os valores também são menores que 10%, de modo geral (Tabela 5).

Da mesma forma que ocorreu com a simulação da mistura sem CO_2 , foi possível observar que os valores de P_{sat} com 20% de metano também foram muito próximos dos valores a 30%. Como mencionado, aparentemente não há razão fenomenológica que justifique esse comportamento, sugerindo algum erro na obtenção experimental dos dados de Boschini et al. (2019).

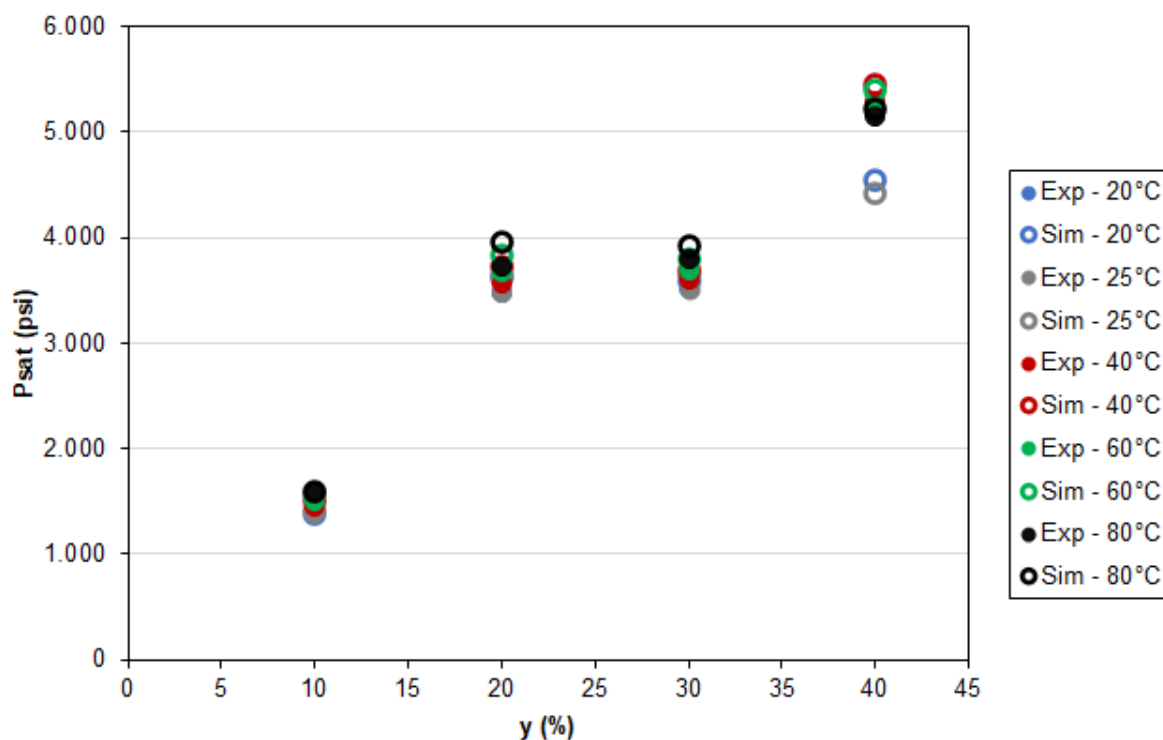


Figura 12 – Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) para a mistura $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{olefina}$ e experimentais (Exp) para a mistura $\text{CH}_4/\text{olefina}$ em função da fração molar de metano (y) e da temperatura.

Tabela 5 – Erros obtidos entre os valores de pressão de saturação simulados e experimentais para a mistura CO₂/ CH₄/olefina.

T (°C)	Frações Molares de Metano na Mistura			
	10%	20%	30%	40%
20	3,1%	5,0%	3,0%	13,3%
25	3,2%	3,9%	3,3%	15,4%
40	3,9%	4,9%	2,7%	2,9%
60	4,9%	4,7%	3,0%	2,9%
80	0,1%	6,0%	3,2%	1,3%

A Figura 13 apresenta o gráfico de pressão *versus* temperatura para as frações molares de 10% de CO₂ (fixo) e 10, 20, 30, e 40% de metano na mistura CO₂/CH₄/olefina. Essas curvas compõem os envelopes de fases da mistura CO₂/CH₄/olefina para as frações molares de dióxido de carbono e metano citadas. Assim como para a mistura anterior, sem CO₂, os envelopes se comportaram como esperado, em que as pressões de bolha (P_{sat}) tendem a aumentar com a quantidade de metano na mistura. Isso também foi observado nos dados mostrados anteriormente.

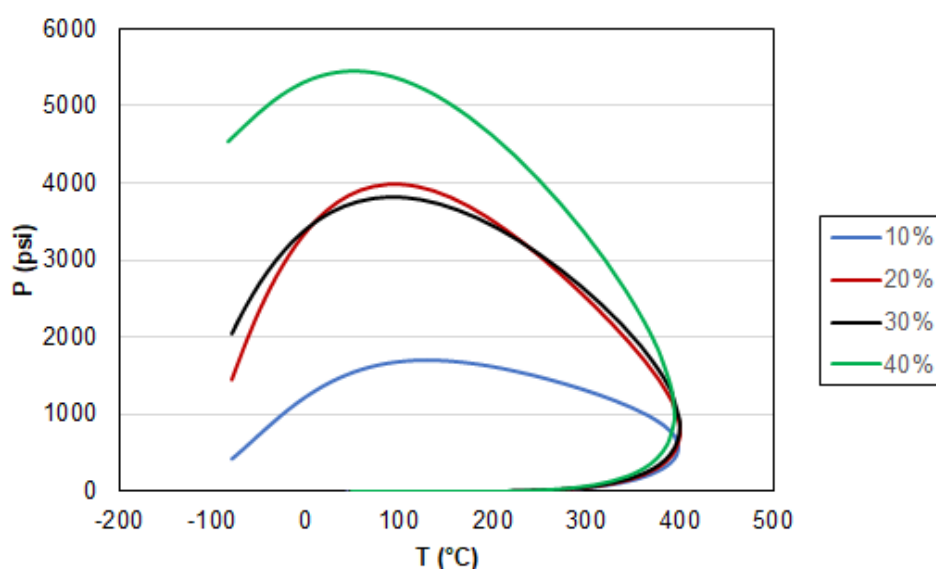


Figura 13 – Envelope de fases P-T para a mistura CO₂/CH₄/olefina.

Na Figura 13, pode ser observada a influência da presença do dióxido de carbono na mistura. Quando se compara os envelopes de fases para concentrações de metano entre 20 e 30%, podemos destacar uma inversão de comportamentos das pressões de bolha para temperaturas entre 0 e 300°C, que não era observado no envelope de fases para a mistura sem CO₂. Aparentemente, há um efeito associado à presença de CO₂, mais simulações precisariam ser realizadas com dados reais de misturas contendo CO₂ para atestar o fenômeno.

Quando somente os valores de pressão de saturação simulados são comparados para as duas misturas estudadas, ou seja, mistura sem e com CO₂, observa-se uma flutuação nos valores para mais e para menos, conforme mostra a Tabela 6. Os desvios relativos mostrados na tabela foram calculados conforme a Equação 5.2, em que P_{sat}^{MO} são as pressões de saturação da mistura sem CO₂ (CH₄/olefina), e P_{sat}^{CMO} são as pressões de saturação da mistura com CO₂ (CO₂/CH₄/olefina).

$$E(\%) = \frac{(P_{sat}^{MO} - P_{sat}^{CMO})}{P_{sat}^{MO}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Tabela 6 – Desvios obtidos entre os valores simulados para as misturas sem e com CO₂.

T (°C)	Frações Molares de Metano na Mistura			
	10%	20%	30%	40%
20	4,0%	56,6%	-3,7%	-8,8%
25	4,9%	5,4%	-8,1%	-15,3%
40	7,7%	-2,7%	-0,1%	0,1%
60	7,4%	13,4%	0,2%	0,2%
80	4,7%	16,0%	-0,2%	0,0%

5.3 Discussão dos Resultados

A obtenção das pressões de saturação e dos envelopes de fases das duas misturas estudadas visavam o conhecimento do comportamento de fases da mistura gás natural, presente na formação, e fluido de perfuração base olefina.

Como abordado na revisão bibliográfica, o gás natural é solúvel em fluido de perfuração de base orgânica, como a olefina, mascarando a detecção prévia de *kicks*. À medida que a mistura sobe no poço, as pressões vão decaindo e o gás que está em solução atinge a pressão de saturação (pressão de bolha) e sai de solução em determinado ponto dentro do poço ou até mesmo no *riser*.

Nesse contexto, as pressões de saturação obtidas variaram entre 1300 e 5600 psi, aproximadamente. Esses valores dependem da quantidade de gás na mistura, ou seja, de quanto gás entra no poço em *kick* e das temperaturas dentro do poço. Quanto menor a pressão de saturação, mais próximo da plataforma o gás sairá de solução e menos tempo de reação e de implementação das medidas de controle de poço a equipe terá, configurando-se em uma situação crítica. Sabe-se que, se não controlado, o *kick* pode vir a tornar-se um *blowout* catastrófico.

6 CONCLUSÃO

Através do simulador comercial WinProp® foi possível obter as pressões de saturação e os envelopes de fases para as misturas CH₄/olefina e CO₂/CH₄/olefina, variando-se a quantidade de metano nas misturas de 10 a 40% em mol, e mantendo-se constante a fração molar de dióxido de carbono em 10% para a mistura que o contém.

Os resultados obtidos mostraram erros abaixo de 10% quando foram comparados aos dados experimentais da literatura. Observou-se que a adição de CO₂ ao gás na mistura alterou sutilmente os valores de pressão de saturação.

As pressões de saturação, ou seja, pressões de bolha das misturas aumentaram com o aumento da fração molar de metano na mistura e com o aumento da temperatura, como esperado para as frações molares de gás na mistura estudadas.

As pressões de saturação obtidas para as duas misturas variaram entre 1300 e 5500 psi, aproximadamente. Quanto menor a pressão de saturação, mais próximo da plataforma o gás sairá de solução dentro do poço e menos tempo de reação e de implementação das medidas de controle de poço a equipe terá, configurando-se em uma situação crítica.

A obtenção dos envelopes de fases e, conseqüentemente, das pressões de saturação das misturas torna possível a aplicação desses dados em simuladores de *kick*, visando a detecção mais rápida do *kick* para implementação de ações de controle de poço imediatas.

REFERÊNCIAS

- ATOLINI, T. M. **Estudos do Comportamento PVT de Misturas de Metano em Emulsões Base N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e Concentrações de Metano**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2008.
- BOSCHINI, V. H.; POLICARPO, N. A.; KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R. Thermodynamics properties of methane-olefin mixtures under reservoir conditions. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n.27, out. 2019.
- BOURGOYNE JR., A. T.; MILHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JR., F. S. **Applied Drilling Engineering**. SPE Textbook Series, 1986.
- CHAGAS, F.; RIBEIRO, P. R.; SANTOS, O. L. A. Well Control Simulation with Nonaqueous Drilling Fluids. **Journal of Energy Resources Technology**, v. 143, p. 033007-1 – 033007-7, Mar.2021.
- CMG, Computer Modelling Group Ltd. **WinProp® User Guide**. Version 2016. 2018.
- DEMIRDAL, B.; MISKA, S.; TAKACH, N.; CUNHA, J. C. Drilling Fluids Rheological and Volumetric Characterization Under Downhole Conditions. **SPE 108111**, 2007.
- DEMIRDAL, B.; CUNHA, J. C. Olefin-Based Synthetic-Drilling-Fluids Volumetric Behavior Under Downhole Conditions. **SPE Journal**, June 2009a.
- DEMIRDAL, B.; CUNHA, J. C. Importance of Drilling Fluids Rheological and Volumetric Characterization to Plan and Optimize Managed Pressure Drilling Operations. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, 2009b.
- DUARTE, A. C. R. S. S. B. **PVT Properties Study of Mixture of Methane and Glycerin Based Drilling Fluids**. Master Thesis, Unicamp, 2020.
- FALCADE, A. T. P.; POLICARPO, N. A.; KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R. Comparison between experimental and simulated phase envelopes of the methane/olefin mixture. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n.27, out. 2019.
- FINK, J. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. Elsevier, 2012.
- FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development – The Way Ahead. **Offshore Conference Technology**, 2009.

GUIMARÃES, I. B.; ROSA, L. F. S. Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta. **4º PDPETRO**, 21-24 de out. de 2007.

GRUSHNIKOV, I. Numerical Simulation of Hydrocarbon Mixtures Mass Transfer Processes and Flow in a Reservoir Rock. **SPE-197005-MS**, 2019.

KIM, N. R.; RIBERIO, P. R.; PESSOA-FILHO, P. A. PVT Behavior of Methane and Ester-Based Drilling Emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 360-366, 2015.

IBAMA/MMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis / Ministério do Meio Ambiente. **Instrução Normativa N°01 de 2018**. 2018. Disponível em: < http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/1738771/do1-2018-01-11-instrucao-normativa-n-1-de-2-de-janeiro-de-2018-1738767>. Acesso em 09 de jul. de 2020.

LINS JR., A. G.; NIGHIEM, L. X.; HARDING, T. G. Three-phase Hydrocarbon Thermodynamic Liquid-Liquid-Vapour Equilibrium in CO₂ Process. **SPE-148040-MS**, 2011.

MARQUES, D. A. **Estudos das Propriedade Termodinâmicas de Misturas de Metano em Olefina Linear**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2016.

MARQUES, D. C.; RIBEIRO, P. R.; SANTOS, O. L. A.; LOMBA, R. F. T. Thermodynamic Behavior of Olefin/Methane Mixtures Applied to Synthetic-Drilling-Fluid Well Control. **SPE Drilling & Completion**, v. 33, n. 3, 2018.

MCCAIN, JR, W. D. **The Properties of Petroleum Fluids**, 2nd Ed., 1990.

MITCHELL, R. F.; MISKA, S. Z. **Fundamentals of Drilling Engineering**. SPE Textbook Series, vol. 12, 2011.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em 18 de outubro de 2020.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatório**, v.6, n.1, pp.62-98, 2006.

SHELL. **Neodene Linear Alpha and Internal Olefins**. Disponível em: < <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/higher-olefins-and-derivatives/neodene-linear-alpha-and-internal-olefins.html>>. Acesso em 07 de jul. de 2020.

WEY, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of the fluid-phase equilibria. **AIChE Journal**, vol. 46, n. 1, p. 169-196, 2000.

YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. Texas: William Andrew, 2008.

APÊNDICE A – WINPROP®

O WinProp® apresenta uma biblioteca própria com componentes que podem ser usados para simular comportamento de fases de misturas, principalmente as que compõem o petróleo e derivados. É possível observar que o metano e o dióxido de carbono, que serão utilizados neste trabalho, estão contidos na biblioteca (Figura B.1). Porém, os hidrocarbonetos que compõem a olefina deverão ser adicionados. A biblioteca do programa contém os gases inorgânicos H₂S, CO₂ e N₂, água e hidrocarbonetos parafínicos, em que os elementos nomeados como FC_n são pseudocomponentes, tais como o FC7 (n = 7) se trata do pseudocomponente C₇₊ ou a fração de “heptanos +” (McCain, 1990).

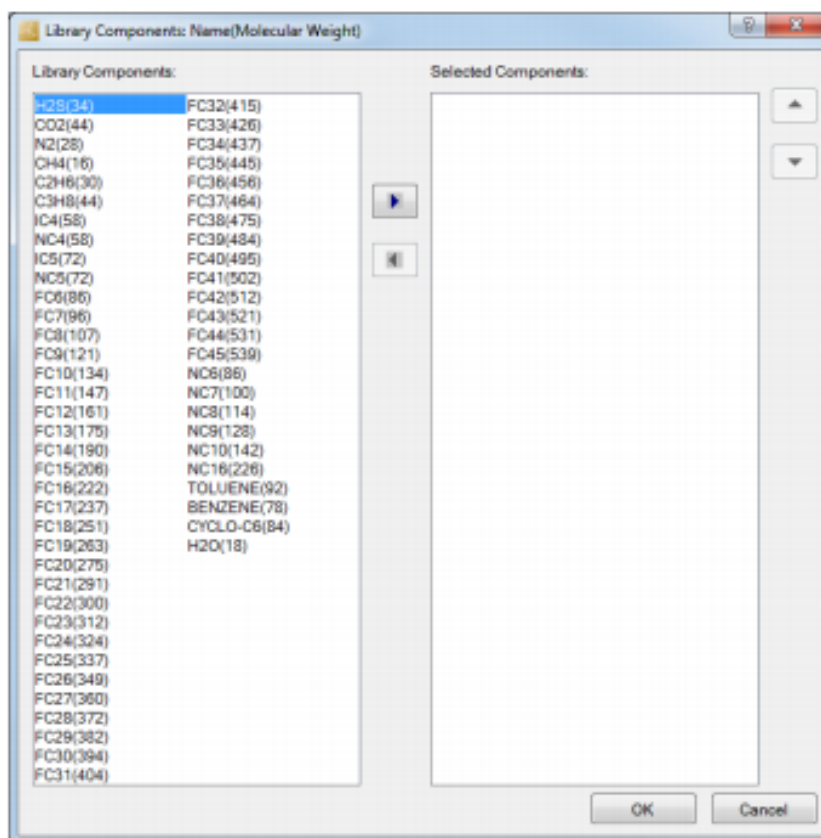
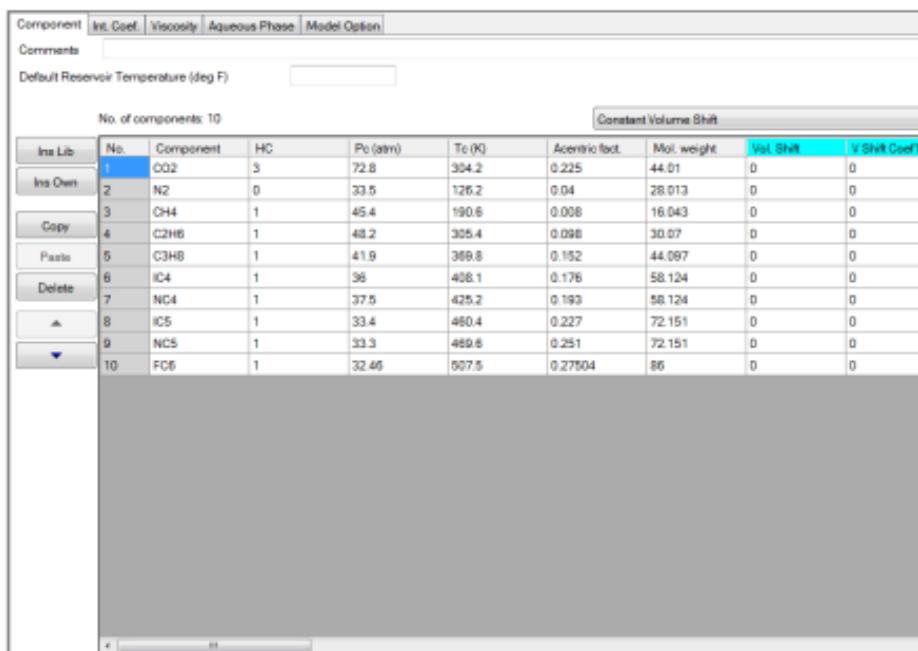


Figura B.1 – Biblioteca de Componentes WinProp®

Após os componentes serem selecionados, os parâmetros físico-químicos deles são carregados automaticamente da biblioteca do programa, como pode ser visto na Figura B.2. No caso das olefinas, essas propriedades físico-químicas deverão ser

alimentadas no programa a partir de uma busca na literatura, pois o programa não possui hidrocarbonetos olefínico, como mencionado acima.



Ins Lib	No.	Component	HC	Pc (atm)	Tc (K)	Acentric fact.	Mol. weight	Vol. Shift	V Shift Coef.
Ins Lib	1	CO2	3	72.8	304.2	0.225	44.01	0	0
Ins Own	2	N2	0	33.5	126.2	0.04	28.013	0	0
	3	CH4	1	45.4	190.6	0.008	16.043	0	0
Copy	4	C2H6	1	48.2	305.4	0.098	30.07	0	0
Paste	5	C3H8	1	41.9	369.8	0.152	44.097	0	0
Delete	6	IC4	1	36	408.1	0.176	58.124	0	0
	7	NC4	1	37.5	425.2	0.193	58.124	0	0
	8	IC5	1	33.4	460.4	0.227	72.151	0	0
	9	NC5	1	33.3	469.6	0.251	72.151	0	0
	10	FC6	1	32.46	507.5	0.27504	86	0	0

Figura B.2 – Propriedades dos componentes de uma mistura qualquer carregada no WinProp®.

Uma das visualizações que o *software* disponibiliza é um arquivo de saída (Figura B.3) que retorna tanto os dados alimentados para a simulação, como os dados de saída de comportamento de fases desejado, como a pressão de saturação. O programa gera diversas telas de saída, inclusive resultados gráficos como os envelopes de fases.

```

Text to search: Find Open in Notepad
=====
*
*      WINPROP 2012.12
*      EOS Phase Property Program
*      Development Version Update 2 for Win32
*      2012-Jan-06 00:00:00
*
*      (c) Copyright 1977 - 2010
*      Computer Modeling Group Ltd., Calgary, Canada
*      All Rights Reserved
*
=====

Command-line Arguments: -dd
                        -f case study 1.dat

Maximum Dimensions:
Component          = 200    Lab. Calculation points = 200
SCN Group in + Fractions = 2000 Units in Process   = 20
Streams in Process  = 2000  Regression data points = 10000
Regression variables = 1500

**FILE NAME: case study 1.dat
**SOLVANCE: *OUTPUT *GDSOUT *REGULRSPPLIT *GDSOUT *NONE
**STARSKY *NONE *GDSDEPTH *NONE *DHEXPIT *NONE
**WINPROP
2012.12

**=====Titles/EOS/Units
**EOS
**TITLE1 **
**TITLE2 **
**TITLE3 **
**UNIT *FIELD
**DENSED *NONE
**MODEL *98 *1979

**=====Component Selection/Properties
**EOS
**NC 10 10
**TRANSLATION 1
**DCKLSSPROP *EOS

**COMPNAME
**CO2 *N2 *CH4 *C2H6 *C3H8
**IC4 *N2 *IC5 *N2 *N2 *FC6

**HCPLAG
3 0 1 1 1
1 1 1 1 1

**PCRT
72.8 33.5 45.4 48.2 41.9
36.0 37.5 33.4 33.3 32.46

**PCRT
304.2 128.2 190.6 309.4 369.8
409.1 425.2 460.4 469.6 507.5

**AC

```

Figura B.314 – Tela de saída do WinProp®.



Obtenção de Dados PVT de Misturas Multicomponentes de Metano e Dióxido de Carbono com Fluidos de Perfuração Base Olefina

Caroline Nascimento dos Santos

Orientadora: Profa. Nara A. Policarpo

Artigo Sumário referente à disciplina PMI1096 – Trabalho de Formatura para Engenharia de Petróleo II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Template versão 2018v11.

Resumo

No processo de perfuração de um poço de petróleo, se a pressão hidrostática no poço for menor que a pressão da formação, pode ocorrer influxo indesejado de gás (kick de gás) da formação para dentro do poço. Os fluidos de perfuração devem garantir que a pressão hidrostática do poço se mantenha maior que a pressão da formação perfurada. Em contradição aos benefícios da utilização dos fluidos de perfuração não-aquosos está a detecção de kicks de gás, pois o influxo é mascarado devido à sua elevada solubilidade nesses fluidos que são de base orgânica. O emprego da modelagem termodinâmica dessas misturas – gás da formação e fluido de perfuração – para condições de pressão e temperatura similares as do campo auxiliam no entendimento desse cenário. Neste trabalho, o comportamento de fases de duas misturas metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina foi estudado. As pressões de saturação e os envelopes de fases para as duas misturas foram obtidos através de simulação computacional com o CMG WinProp®, utilizando-se a Equação de Estado de Peng-Robinson. Para as misturas, variaram-se as frações molares de metano (CH_4) na mistura de 10 a 40% e temperaturas de 20 a 80°C. Na mistura com dióxido de carbono (CO_2), a fração molar foi mantida fixa em 10%, enquanto a de CH_4 variou de 10 a 40%. Os resultados para ambas as misturas estudadas foram comparados com dados da literatura para a mistura metano/olefina e apresentaram desvios menores que 10%, mesmo para as misturas com CO_2 . As pressões de saturação variaram entre 1300 e 5500 psi e, como esperado, aumentaram com o aumento de metano na mistura e com a temperatura. Com a obtenção dos envelopes de fases e, conseqüentemente, das pressões de saturação das misturas torna possível a aplicação desses dados em simuladores de kick, visando a detecção mais rápida do kick para implementação de ações de controle de poço imediatas.

Abstract

In the process of drilling an oil well, if the hydrostatic pressure in the well is less than the pressure of the formation, an unwanted influx of gas (gas kick) from the formation into the well may occur. Drilling fluids must ensure that the hydrostatic pressure in the well remains higher than the pressure of the drilled formation. In contradiction to the benefits of using non-aqueous drilling fluids is the detection of gas kicks, as the inflow is masked due to its high solubility in these fluids that are organic based. The use of thermodynamic modeling of these mixtures - formation gas and drilling fluid - for pressure and temperature conditions similar to those in the field helps to understand this scenario. In this work, the phase behavior of two mixtures methane / olefin and carbon dioxide / methane / olefin was studied. Saturation pressures and phase envelopes for the two mixtures were obtained through computer simulation with CMG WinProp®, using the Peng-Robinson Equation of State. For mixtures, the molar fractions of methane (CH_4) in the mixture were varied from 10 to 40% and temperatures from 20 to 80 ° C. In the

mixture with carbon dioxide (CO₂), the molar fraction was kept fixed at 10%, while that of CH₄ varied from 10 to 40%. The results for both studied mixtures were compared with literature data for the methane / olefin mixture and showed deviations of less than 10%, even for mixtures with CO₂. Saturation pressures ranged between 1300 and 5500 psi and, as expected, increased with increasing methane in the mixture and with temperature. By obtaining the phase envelopes and, consequently, the saturation pressures of the mixtures, it is possible to apply this data in kick simulators, aiming at the faster detection of the kick for the implementation of immediate well control actions.

1. Introdução

A partir dos anos 90, com o adendo do aumento do preço do petróleo e a saturação dos poços já existentes, começou a se estudar sobre a exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, impulsionado pela descoberta de imensos reservatórios de petróleo, como no caso do pré-sal. Nesses ambientes, as pressões e as temperaturas tendem a ser cada vez mais elevadas, influenciando diretamente nas propriedades dos fluidos de perfuração utilizados na perfuração de poços em tais ambientes (ATOLINI, 2008; FORMIGLI FILHO et al., 2009; DUARTE, 2020).

Do ponto de vista técnico, o fluido de perfuração tem como objetivos a estabilidade do poço, limpeza, lubrificação e resfriamento da broca e da coluna de perfuração sem causar nenhuma interferência e efeitos negativos à formação perfurada e aos equipamentos (BOURGOYNE JR. et al., 1986). Segundo Atolini (2008) e Guimarães e Rosa (2007), fluidos de perfuração de base sintética apresentam a característica de melhor manutenção da estabilidade dos poços em formações reativas. Esses fluidos começaram a ser utilizados no início de 1990, pois apresentavam maior eficiência do que fluidos de perfuração à base de água em alguns cenários, pontuado por Guimarães e Rosa (2007), como sendo fluidos utilizados para perfurar rochas com elevado grau de atividade na presença de água doce.

Atolini (2008) acrescenta que o influxo indesejado de fluidos da formação para dentro do poço (denominado *kick*) pode ocorrer se a pressão de poros da formação for maior que a pressão hidrostática no poço durante o processo de perfuração. Quando o influxo de fluidos de perfuração é detectado, o poço deve ser fechado devendo-se conduzir o fluido para fora do poço. Porém, deve-se ter um controle apropriado do poço, dado que a ocorrência de influxo de gás pode incorrer em um *blowout*, causando danos ambientais e perdas humanas, econômicas e de equipamentos.

Kim et al. (2015) pontuam que dado todo o cenário da exploração e perfuração em águas profundas, a utilização de fluidos de perfuração de base orgânica demonstra a dificuldade na detecção de *kicks* de gás. Devido à alta solubilidade dos gases nesses fluidos, a detecção do influxo é dificultada, facilitando a ocorrência de *kicks*, podendo resultar na menor eficiência de controle do poço. Kim et al. (2015) ainda descreve que a solubilidade do gás no líquido é afetada pela composição, pressão e temperatura. Sendo que, em primeira análise, é esperado que a solubilidade que aumente à medida que a semelhança molecular entre os componentes gás e líquido aumente, à medida que a pressão aumente e a temperatura diminua. O estudo das propriedades do fluido de perfuração, dada a escolha adequada da base do fluido, tem um impacto determinante na sua eficiência e, conseqüentemente, no sucesso do processo de perfuração. Quando em contato com o fluido da formação (gás natural) em situação de *kick*, o fluido apresenta redução de pressão hidrostática no poço aumentando ainda mais o volume do *kick* (Kim et al., 2015).

Marques et al. (2018) enfatizam que entender o comportamento termodinâmico da mistura gás da formação-fluido de perfuração auxilia no planejamento de procedimentos de controle de poço a serem tomados diante de influxo de gás, constituído majoritariamente de metano, dióxido de carbono, além de outros compostos. Sabendo-se que o fluido de perfuração atravessa longos processos e caminhos durante a perfuração, estimar o cálculo da densidade de circulação equivalente é fundamental, além da pressão de saturação da mistura e solubilidade do gás no fluido. Tais dados de comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) dessas misturas podem ser estimados com precisão por meio de simuladores comerciais de comportamento de fases que são alimentados com as propriedades físico-químicas dos

compostos de ambos os fluidos.

Buscando alcançar demandas ambientais e viabilidade técnica para perfuração em águas ultraprofundas, tem-se procurado tecnologias para a utilização de fluidos de perfuração que apresentem propriedades que satisfaçam critérios técnicos e ambientais, como os dispostos na Instrução Normativa N°01/2018 do IBAMA. Nesse contexto, os fluidos base olefina entraram em utilização por possuírem menor toxicidade humana e ambiental (IBAMA/MMA, 2018).

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo obter dados através de simulação computacional usando o CMG WinProp® de comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) de misturas de fluido de perfuração base olefina linear interna e metano, sem e com 10% em mol de dióxido de carbono na fração gasosa, para diferentes frações molares de gás na mistura (10 a 40%) e temperaturas (20 a 80°C).

2. Metodologia

O presente trabalho trata-se da simulação computacional do comportamento PVT de misturas de metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina. Para isso, foi utilizado o simulador comercial CMG WinProp®. O comportamento de fases foi modelado através da Equação de Estado (EDE) de Peng-Robinson, cujo equacionamento encontra-se embutido no simulador.

2.1. Simulação Computacional no WinProp®

2.1.1. Dados de Entrada

A olefina a ser usada será a linear interna, a mais utilizada mundialmente como base de fluidos de perfuração (MARQUES et al., 2018). A olefina linear interna (IO – *internal olefin*) é uma mistura de alcenos, com uma dupla ligação interna, contendo usualmente de 8 a 30 átomos de carbono. Como os isômeros com menos de 14 átomos de carbono são mais tóxicos, a maior quantidade dos compostos na mistura se concentra entre 14 e 18 átomos de carbono (FINK, 2012; SHELL, 2020). Dessa forma, a composição da olefina aqui utilizada compreende os compostos do C14 ao C20. Por questões de sigilo de pesquisa, a composição molar da olefina não pode ser divulgada. O trabalho tem sido desenvolvido em parceria com a Unicamp e se trata de convênio entre a Unicamp e a Petrobras.

Para obter os envelopes de fases com o simulador, é necessário alimentá-lo com os dados físico-químicos dos componentes das misturas, ou seja, com os dados da olefina, do metano (CH₄) e do dióxido de carbono (CO₂). Os dados da olefina foram obtidos de NIST (2020) e Yaws (2008), que são *handbooks* conceituados de propriedades dos mais diversos compostos químicos. Já os dados dos gases, CO₂ e CH₄, são disponibilizados pelo banco de dados do próprio simulador WinProp®.

As propriedades físico-químicas dos compostos que formam a olefina requeridas pelo WinProp® são a massa molar, a pressão crítica, a temperatura crítica, a temperatura normal de ebulição, o fator acêntrico e a densidade relativa à água nas condições ambiente.

Para obtenção dos envelopes de fases com mais precisão, foi realizada a calibração da EDE de Peng-Robinson com dados experimentais dos testes de Expansão à Composição Constante (CCE – Constant Composition Expansion) obtidos em uma célula PVT fornecidos pelo grupo da Unicamp. Esses dados são constituídos do registro das pressões e volumes das fases da mistura à medida que se expande a mistura, mantendo-se a composição molar inicial dos componentes e temperatura de teste constantes.

2.1.2. Dados de Saída

Com os dados acima alimentados e regressões realizadas, foram obtidos como dados de saída os envelopes de fases das duas misturas e pressões de saturações para as duas misturas em todas as composições e temperaturas.

Embora o programa disponha os arquivos de saída em texto e gere os gráficos, os dados de saída das simulações no WinProp® foram exportados para serem trabalhados em planilhas Excel.

3. Resultados

O presente trabalho pretende ampliar a base de dados existentes, fomentando a discussão acerca do comportamento da mistura gás natural/fluido de perfuração em condições de alta pressão e alta temperatura. Em uma situação de *kick*, o gás natural da formação entra em contato com o fluido de perfuração. Com o fluido de base orgânica, como a olefina, o gás natural se dissolve nele. As pressões de saturação dessa mistura irão apontar em que profundidade dentro do poço o gás sairá de solução.

Os resultados compreendem os envelopes de fases e as pressões de saturação das duas misturas estudadas – metano/olefina e dióxido de carbono/metano/olefina – para as frações molares de metano nas misturas variando de 10 a 40% e temperaturas de 20 a 80°C.

3.1. Misturas Metano/Olefina

As pressões de saturação (P_{sat}) obtidas pelas simulações para essa mistura podem ser vistas na Figura 1 para todas as frações molares de metano (10 a 40%) e todas as temperaturas (20 a 80°C). A figura compara os valores de P_{sat} simulados com os experimentais obtidos por Boschini et al. (2019).

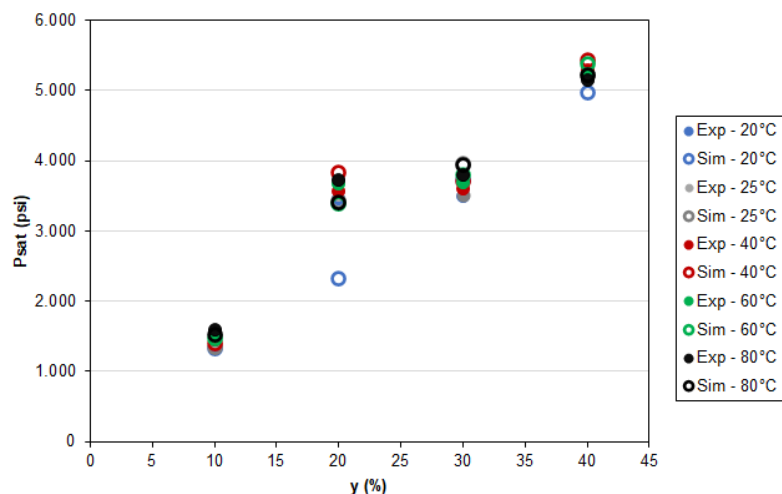


Figura 1 - Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) e experimentais (Exp) em função da fração molar de metano (y) e da temperatura da mistura metano/olefina.

Os erros obtidos entre os valores de P_{sat} simulados e experimentais mostraram que os dados simulados apresentam boa qualidade, com valores abaixo de 10%. A P_{sat} com 20% de metano na mistura a 20°C e com 30% de metano a 25°C, apresentaram erros destoantes dos demais (33% e 12,4%), ou seja, acima de 10%. Valores de erros similares foram encontrados por Falcade et al. (2019), ou seja, abaixo de 10%.

Na Figura 1 ainda é possível observar que os valores de P_{sat} com 20% de metano são muito próximos dos valores a 30%. À priori, esse comportamento reproduziu os dados experimentais que, por algum motivo, podem conter algum erro experimental não comentado por Boschini et al. (2019). Observando a literatura (ATOLINI, 2008; MARQUES et al., 2018), a P_{sat} tende a aumentar com a adição de metano na mistura.

A Figura 2 apresenta o gráfico de Pressão *versus* Temperatura para as composições de 10, 20 30, e 40% de metano na mistura. Essas curvas compõem os envelopes de fases da mistura metano/olefina para as frações molares de metano citadas. Os envelopes se comportaram como esperado, em que as pressões de bolha (P_{sat}) tendem a aumentar com a quantidade de metano na mistura. Isso também foi observado nos dados mostrados anteriormente.

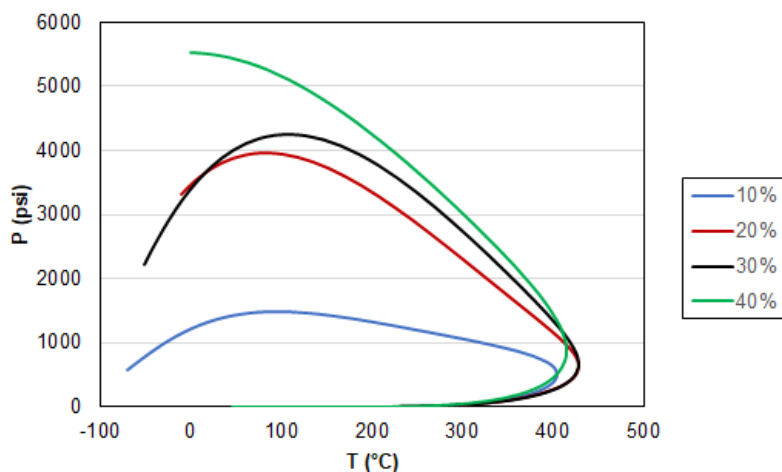


Figure 2 – Envelope de fases P-T para a mistura metano/olefina.

3.2. Misturas Dióxido de Carbono/Metano/Olefina

Para essa mistura, adicionou-se 10% em mol de dióxido de carbono na mistura para compor um gás mais próximo do gás natural. As pressões de saturação e os envelopes de fases foram obtidos nas mesmas condições da mistura anterior, 10 a 40% em mol de metano e temperaturas de 20 a 80°C. Para essa mistura, não há dados experimentais e, por isso, foram usados os dados experimentais também da mistura anterior para calibrar a EDE.

As pressões de saturação (P_{sat}) obtidas pelas simulações para essa mistura podem ser vistas na Figura 3. A figura compara os valores de P_{sat} simulados com os experimentais obtidos por Boschini et al. (2019) para a mistura metano/olefina, sem CO_2 . Observa-se que a presença de 10% de CO_2 no gás ($CO_2 + CH_4$) não altera significativamente os valores de pressão de saturação. Calculando os valores dos erros simulados (mistura com CO_2) e experimentais (mistura sem CO_2), os valores também são menores que 10%, de modo geral.

Da mesma forma que ocorreu com a simulação da mistura sem CO_2 , foi possível observar que os valores de P_{sat} com 20% de metano também foram muito próximos dos valores a 30%. Como mencionado, aparentemente não há razão fenomenológica que justifique esse comportamento, sugerindo algum erro na obtenção experimental dos dados de Boschini et al. (2019).

A Figura 4 apresenta o gráfico de pressão *versus* temperatura para as composições molares de 10% de CO_2 (fixo) e 10, 20, 30, e 40% de metano na mistura CO_2/CH_4 /olefina. Essas curvas compõem os envelopes de fases da mistura CO_2/CH_4 /olefina para as frações molares de metano citadas. Assim como para a mistura anterior, sem CO_2 , os envelopes se comportaram como esperado, em que as pressões de bolha (P_{sat}) tendem a aumentar com a quantidade de metano na mistura. Isso também foi observado nos dados mostrados anteriormente.

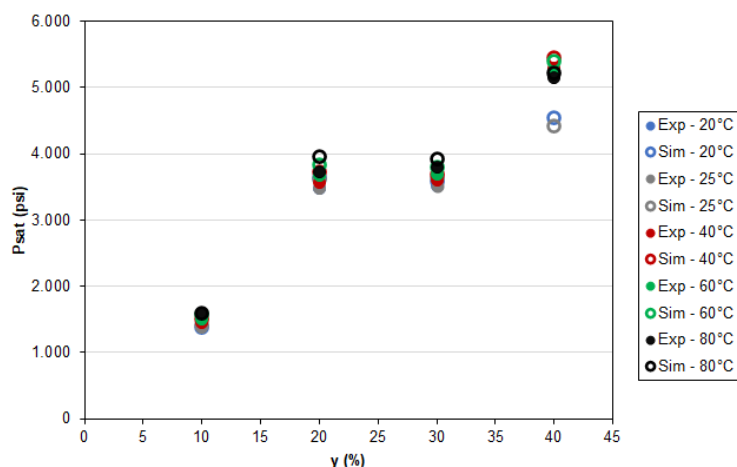


Figure 3 - Pressões de saturação (P_{sat}) simuladas (Sim) para a mistura $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{olefina}$ e experimentais (Exp) para a mistura $\text{CH}_4/\text{olefina}$ em função da fração molar de metano (y) e da temperatura.

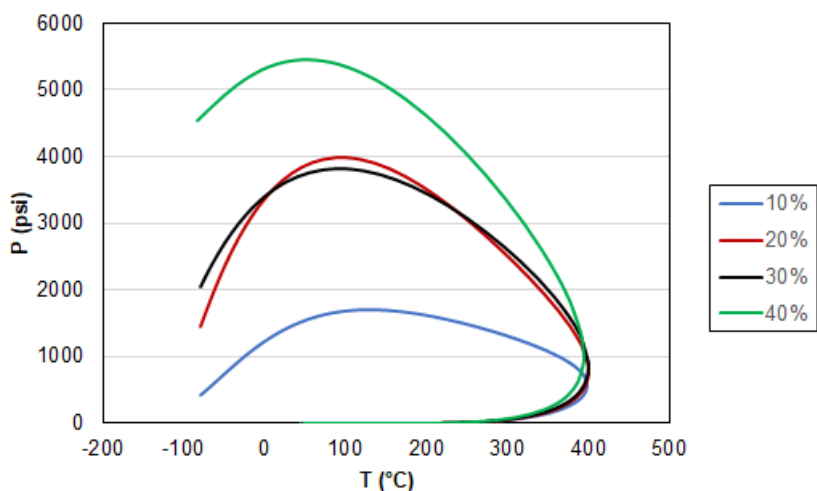


Figure 4 - Envelope de fases P-T para a mistura $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{olefina}$.

3.3. Discussão dos Resultados

A obtenção das pressões de saturação e dos envelopes de fases das duas misturas estudadas visavam o conhecimento do comportamento de fases da mistura gás natural, presente na formação, e fluido de perfuração base olefina.

Como mencionado anteriormente, o gás natural é solúvel em fluido de perfuração de base orgânica, como a olefina, mascarando a detecção prévia de *kicks*. À medida que a mistura sobe no poço, as pressões vão decaindo e o gás que está em solução atinge a pressão de saturação (pressão de bolha) e sai de solução em determinado ponto dentro do poço ou até mesmo no *riser*.

Nesse contexto, as pressões de saturação obtidas variaram entre 1300 e 5500 psi, aproximadamente. Esses valores dependem da quantidade de gás na mistura, ou seja, de quanto gás entra no poço em *kick* e das temperaturas dentro do poço. Quanto menor a pressão de saturação, mais próximo da plataforma o gás sairá de solução e menos tempo de reação e de implementação das medidas de controle de poço a equipe terá, configurando-se em uma situação crítica. Sabe-se que, se não controlado, o *kick* pode vir a tornar-se um *blowout* catastrófico.

4. Conclusões

Através do simulador comercial WinProp® foi possível obter as pressões de saturação e os envelopes de fases para as misturas CH₄/olefina e CO₂/CH₄/olefina, variando-se a quantidade de metano nas misturas de 10 a 40% em mol, e mantendo-se constante a fração molar de dióxido de carbono em 10% para a mistura que o contém.

Os resultados obtidos mostraram erros abaixo de 10% quando foram comparados aos dados experimentais da literatura. Observou-se que a adição de CO₂ ao gás na mistura alterou sutilmente os valores de pressão de saturação.

As pressões de saturação, ou seja, pressões de bolha das misturas aumentaram com o aumento da fração molar de metano na mistura e com o aumento da temperatura, como esperado para as frações molares de gás na mistura estudadas.

As pressões de saturação obtidas para as duas misturas variaram entre 1300 e 5500 psi, aproximadamente. Quanto menor a pressão de saturação, mais próximo da plataforma o gás sairá de solução dentro do poço e menos tempo de reação e de implementação das medidas de controle de poço a equipe terá, configurando-se em uma situação crítica.

A obtenção dos envelopes de fases e, consequentemente, das pressões de saturação das misturas torna possível a aplicação desses dados em simuladores de kick, visando a detecção mais rápida do kick para implementação de ações de controle de poço imediatas.

5. Referências

- ATOLINI, T. M. **Estudos do Comportamento PVT de Misturas de Metano em Emulsões Base N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e Concentrações de Metano**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2008.
- BOURGOYNE JR., A. T.; MILHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG JR., F. S. **Applied Drilling Engineering**. SPE Textbook Series, 1986.
- BOSCHINI, V. H.; POLICARPO, N. A.; KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R. Thermodynamics properties of methane-olefin mixtures under reservoir conditions. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n.27, out. 2019.
- DUARTE, A. C. R. S. S. B. **PVT Properties Study of Mixture of Methane and Glycerin Based Drilling Fluids**. Master Thesis, Unicamp, 2020.
- FALCADE, A. T. P.; POLICARPO, N. A.; KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R. Comparison between experimental and simulated phase envelopes of the methane/olefin mixture. **Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP**, Campinas, SP, n.27, out. 2019.
- FINK, J. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. Elsevier, 2012.
- FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development – The Way Ahead. **Offshore Conference Technology**, 2009.
- GUIMARÃES, I. B.; ROSA, L. F. S. Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta. **4º PDPETRO**, 21-24 de out. de 2007.
- IBAMA/MMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis/ Ministério do Meio Ambiente. **Instrução Normativa N°01 de 2018**, 2018. Disponível em: < http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/1738771/do1-2018-01-11-instrucao-normativa-n-1-de-2-de-janeiro-de-2018-1738767>.
- KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R.; PESSOA-FILHO, P. A. PVT Behavior of Methane and Ester-Based Drilling Emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 360-366, 2015.
- MARQUES, D. C.; RIBEIRO, P. R.; SANTOS, O. L. A.; LOMBA, R. F. T. Thermodynamic Behavior of Olefin/Methane Mixtures Applied to Synthetic-Drilling-Fluid Well Control. **SPE Drilling & Completion**, v. 33, n. 3, 2018.
- NIST. **NIST Livro de Química na Web**, 2020. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>.
- SHELL. **Neodene Linear Alpha and Internal Olefins**, 2020. Disponível em: < <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/higher-olefins-and-derivatives/neodene-linear-alpha-and-internal-olefins.html> >.
- YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. Texas: William Andrew, 2008.