

RAFAEL ALEX CHIEZA

**SIMULAÇÃO PVT DE MISTURAS DE GÁS NATURAL E FLUIDO 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

2021

RAFAEL ALEX CHIEZA

**SIMULAÇÃO PVT DE MISTURAS DE GÁS NATURAL E FLUIDO 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: Perfuração

Orientadora: Profa. Dra. Nara Policarpo

SANTOS

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Chieza, Rafael Alex

**SIMULAÇÃO PVT DE MISTURAS DE GÁS NATURAL E
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE OLEFINA / R. A. Chieza -- São
Paulo, 2021.**

56 p.

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

**1.Influxo 2.Olefina 3.Propriedades PVT I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica.**

Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

AGRADECIMENTOS

Registro aqui meu agradecimento e reconhecimento a todas as pessoas que me acompanharam ao longo dos últimos anos e que me apoiaram durante esta etapa da minha vida.

Agradeço à minha família por terem me apoiado em todas as situações difíceis pelas quais passei, sempre me incentivando a atingir meus objetivos e não desistir.

Agradeço aos amigos que mesmo distantes permaneceram ao meu lado durante os últimos anos.

Agradeço a todos os professores por terem me ensinado tanto e me guiado até aqui.

Em especial, agradeço à minha orientadora Profa. Nara Policarpo por todo auxílio, tempo e paciência dedicados a mim e a este trabalho.

RESUMO

Durante as operações de perfuração, caso a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração seja menor que a pressão de poros da formação, pode ocorrer o influxo de fluidos da formação (em especial o gás natural) para dentro do poço, vindo a ocasionar um *kick*. Atualmente, dentre os fluidos de perfuração de base sintética (FBS), as olefinas têm sido a base mais utilizada na indústria do petróleo. Ainda que apresentem diversos benefícios frente aos fluidos aquosos, os FBSs acabam por mascarar a invasão de fluidos da formação para dentro do poço, pois estes se solubilizam facilmente neles devido à composição orgânica de ambos. Frente a isso, a modelagem termodinâmica e caracterização de tais misturas (gás natural e fluido de perfuração) são essenciais no entendimento e previsão dos cenários que possam ocorrer durante a perfuração de poços. O presente trabalho consiste no estudo do comportamento de fases de misturas de gás natural (GN) e olefina. Para as misturas de GN/Olefina utilizou-se uma composição real de GN, variando-se o teor de dióxido de carbono (CO_2) no GN de 5% a 25% (em mol), com objetivo de simular condições encontradas no Pré-Sal brasileiro. Além disso, a fração molar de gás natural nas misturas variou de 10% a 40% e as temperaturas, de 20°C a 80°C. Através de simulação computacional utilizando o *software* CMG WinProp®, obtiveram-se as pressões de saturação (P_{sat}), envelopes de fases e massas específicas de cada mistura. Os resultados mostraram que as pressões de saturação variaram de 176 psia a 1433 psia e aumentaram com o aumento de temperatura e fração molar de gás natural nas misturas, ao passo que diminuíram com o incremento no teor de CO_2 na composição de GN, o que pode ser verificado com a construção dos envelopes de fases. No entanto, devido a não utilização de dados experimentais na calibração da equação de estado de Peng-Robinson, os valores de P_{sat} foram subestimados quando comparados com dados experimentais da literatura em condições similares. Por sua vez, a massa específica das misturas encontrada foi da ordem de 0,6 g/cm³ e diminuiu com o aumento da temperatura e fração molar de gás natural, sendo que o aumento da fração molar de dióxido de carbono teve pouca influência sobre esta propriedade.

Palavras-chave: Influxo. Olefina. Propriedades PVT.

ABSTRACT

During drilling operations, if the hydrostatic pressure exerted by the drilling fluid become less than the formation pore pressure, the influx of formation fluids (especially natural gas) into the well may occur, causing a kick. Currently, among the synthetic-based drilling fluids (SBDF), olefins have been the most used base in the oil industry. Although they present several benefits against aqueous fluids, SBDFs end up masking the invasion of formation fluids into the well, as these are easily solubilized in them due to the organic composition of both. In view of this, thermodynamic modeling and characterization of such mixtures (natural gas and drilling fluid) are essential in understanding and predicting kick scenarios that may occur during well drilling. The present work consists in the study of the phase behavior of natural gas (NG) and olefin mixtures. For the NG/Olefin mixtures, a real NG composition was used, varying the content of carbon dioxide (CO₂) in the NG from 5% to 25% (in mol), in order to simulate conditions found in the Brazilian Pre-Salt. Furthermore, the molar fraction of natural gas in the mixtures ranged from 10% to 40% and the temperatures from 20°C to 80°C. Through computer simulation using CMG WinProp® software, saturation pressures (P_{sat}), phase envelopes and densities of each mixture were obtained. The results showed that saturation pressures ranged from 176 psia to 1433 psia and increased with increasing temperature and molar fraction of natural gas in the mixtures, while decreasing with increasing CO₂ content in the NG composition, which may be verified with the construction of the phase envelopes. However, due to the non-use of experimental data in the calibration of the Peng-Robinson equation of state, the P_{sat} values were underestimated when compared with experimental data from the literature under similar conditions. In turn, the density of the mixtures found was of the order of 0.6 g/cm³ and decreased with the increase in temperature and molar fraction of natural gas, and the increase in the molar fraction of carbon dioxide had little influence on this property.

Keywords: Kick. Olefin. PVT Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito da pressão e temperatura sobre a variação de densidade do fluido de perfuração sintético base n-parafina.	6
Figura 2 – Variação de massa específica para diferentes fluidos a 25°C.	8
Figura 3 – Variação de massa específica para diferentes fluidos a 150°C.	8
Figura 4 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade plástica em condições isobáricas.	10
Figura 5 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados simulados do diagrama de fases da mistura metano/n-parafina.	12
Figura 6 – Massa específica (ρ) de metano em olefina em função da pressão e temperatura.	13
Figura 7 – Solubilidade (R_s) de metano em olefina em função da pressão e temperatura.	13
Figura 8 – Variação do fator volume de formação do óleo (Bo) em função da pressão para diferentes misturas de metano/olefina.	13
Figura 9 – Solubilidade (R_s) de metano em n-parafina, éster e olefina.	14
Figura 10 – Perfil do poço usado no estudo.	16
Figura 11 – Vazões de retorno em função do tempo durante a perfuração convencional.	18
Figura 12 – <i>Pit Gain versus</i> tempo durante a perfuração convencional.	18
Figura 13 – Vazão de influxo de gases do reservatório vs. tempo durante a perfuração convencional.	19
Figura 14 – Abertura da válvula <i>choke</i> vs. tempo durante a perfuração convencional.	19
Figura 15 – Vazões de retorno de fluidos vs. tempo durante a perfuração com MPD.	21

Figura 16 – Vazão de influxo de gases do reservatório vs. tempo durante a perfuração com MPD.....	21
Figura 17 – <i>Pit Gain</i> vs. tempo durante a perfuração com MPD.	22
Figura 18 – <i>Print</i> da tela do simulador mostrando a configuração padrão para o cálculo do envelope de fases de misturas.	28
Figura 19 – <i>Print</i> da tela do simulador mostrando a configuração padrão para o cálculo da pressão de saturação.	28
Figura 20 – Dados de saída para do envelope de fases da mistura simulada.	29
Figura 21 – Envelope de fases gerado pelo simulador.	30
Figura 22 – Propriedades termodinâmicas das fases líquida e vapor adicionais calculadas pelo simulador.	30
Figura 23 – Exemplo de pressão de saturação apresentada após simulação.	31
Figura 24 – Pressões de saturação (P _{sat}) experimentais (Exp) e simuladas (Sim) para misturas de CO ₂ /CH ₄ /Olefina em função da fração molar de metano (y) e da temperatura.	34
Figura 25 – Pressões de saturação simuladas para misturas de GN/Olefina contendo 10% de CO ₂ em função da fração molar de gás natural e da temperatura.	34
Figura 26 – Envelope de fases para misturas de 10%Gás Natural/ 90%Olefina.....	36
Figura 27 – Envelope de fases para misturas de 20%Gás Natural/ 80%Olefina.....	36
Figura 28 – Envelope de fases para misturas de 30%Gás Natural/ 70%Olefina.....	37
Figura 29 – Envelope de fases para misturas de 40%Gás Natural/ 60%Olefina.....	37
Figura 30 – Comparação entre os envelopes de fase obtidos para diferentes frações molares de gás natural presentes nas misturas simuladas.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz de teste para os experimentos PVT com óleos base olefina.	7
Tabela 2 – Composição do gás natural extraído em diferentes regiões.....	11
Tabela 3 – Dados da coluna de perfuração, revestimentos e fluidos.	16
Tabela 4 – Composição do gás natural usado nas simulações.	24
Tabela 5 – Planejamento das simulações computacionais.	25
Tabela 6 – Pressões de saturação obtidas para cada mistura de GN/Olefina simulada.	33
Tabela 7 – Densidades obtidas para cada mistura.	39
Tabela 8 – Pressão de saturação (P_{sat}), massa específica (ρ) e fator volume formação de óleo (B_o) para misturas de Metano/Olefina em função da temperatura e fração molar de metano y (%).	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
1.1	OBJETIVOS.....	3
1.2	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	5
2.2	DETECÇÃO DE <i>KICKS</i> E CONTROLE DE POÇOS.....	14
3	METODOLOGIA.....	23
3.1	PLANEJAMENTO DAS SIMULAÇÕES	23
3.2	SIMULADOR COMPUTACIONAL CMG WINPROP®.....	26
3.2.1	Dados de Entrada das Simulações.....	26
3.2.2	Dados de Saída das Simulações.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	PRESSÃO DE SATURAÇÃO DAS MISTURAS DE GN/OLEFINA.....	32
4.2	MASSA ESPECÍFICA DAS MISTURAS DE GN/OLEFINA.....	39
5	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS.....	43
	ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	46

1 INTRODUÇÃO

Em 2021, a exploração do Pré-Sal ultrapassou a marca de 70% de toda a produção de petróleo em território brasileiro (RAMALHO, 2021), sendo a exploração em águas profundas e ultra profundas o foco a longo prazo da indústria de petróleo no Brasil.

Frente às dificuldades impostas pela exploração em ambientes com pressões e temperaturas extremas, surgiu a necessidade de desenvolver novas tecnologias ligadas à área de perfuração de poços. Uma destas compreende os fluidos de perfuração, os quais têm como principais funções o resfriamento e lubrificação das brocas, o carreamento de cascalhos para a superfície e, sobretudo, a manutenção da pressão hidrostática do poço em uma faixa entre a pressão dos poros e a pressão da formação.

Atualmente, os fluidos de perfuração líquidos são divididos entre fluidos aquosos e não aquosos. Dentre os não aquosos, encontram-se os fluidos de base sintética tais como as parafinas e olefinas. Os fluidos de perfuração sintéticos olefínicos têm sido os mais utilizados nas perfurações em águas profundas e ultra profundas devido à performance técnica e exigências questões ambientais (BOURGOYNE JR. *et al.*, 1986; BRASIL, 2018; MARQUES, 2016).

Durante as operações de perfuração, pode ocorrer a invasão de gás natural presente nas formações para dentro do poço. Essa ocorrência é chamada de *kick* e, uma vez que ocorre, o gás natural atinge a superfície misturado ou não ao fluido de perfuração. O *kick* pode ocorrer principalmente quando a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração se torna menor que a pressão de poros da formação e, conforme o gás solubilizado ascende dentro do poço em direção à superfície, ele pode se separar ocupando espaço antes preenchido apenas por fluido de perfuração, reduzindo a pressão hidrostática exercida pela coluna de fluido e permitindo a invasão de mais gás vindo da formação; forma-se um efeito cascata que necessita de correção imediata com medidas de controle de poços (MATTHEWS, 1984). Caso não seja controlado, o *kick* pode evoluir para um *blowout*, causando acidentes com sérios

prejuízos tanto econômicos e materiais, quanto humanos e ambientais (BOURGOYNE JR. *et al.*, 1986).

Um dos problemas relacionados ao uso de fluidos de perfuração sintéticos, como as olefinas, está justamente no fato do gás da formação se solubilizar nele muito facilmente em altas temperaturas e altas pressões, não sendo de fácil detecção a ocorrência do *kick*, com os gases sendo liberados tardiamente nas proximidades da plataforma (ATOLINI, 2008; MANIKONDA *et al.*, 2021; MARQUES, 2016).

Diante disso, é de suma importância durante as operações de controle de poço auferir quanto de gás está sendo dissolvido no fluido de perfuração, em que ponto ele será liberado e em qual aumento pressão isto acarretará. Portanto, estudar as propriedades PVT (Pressão, Volume, Temperatura), ou seja, o comportamento termodinâmico dos fluidos de perfuração quando misturados ao gás da formação é essencial para realizar estes cálculos e, por consequência, manter a segurança das operações de perfuração. Estes dados, além de contribuírem para a detecção prévia de *kicks*, podem ser utilizados para definir qual fluido de perfuração se adequa melhor às condições em que se irá perfurar os poços de petróleo, além de poderem servir de base para simuladores computacionais de *kicks*, os quais são empregados para treinamento e previsão do comportamento dos fluidos (ATOLINI, 2008).

Dando continuidade ao estudo realizado por Santos (2020), no qual a autora calculou as propriedades PVT de misturas de metano e dióxido de carbono em olefina, mantendo fixas as frações molares de dióxido de carbono, o presente trabalho busca dar um passo à frente, calculando as mesmas propriedades, porém utilizando uma composição real de gás natural e variando a fração molar de CO₂, simulando o que é muitas vezes encontrado nos reservatórios brasileiros do Pré-Sal.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo simular o comportamento termodinâmico de misturas de gás natural com fluidos de perfuração base olefina. Serão cumpridos os seguintes passos:

- Obtenção das propriedades PVT através de simulação computacional utilizando o *software* CMG WinProp® para diferentes composições de misturas de gás natural com olefina, variando-se o teor de CO₂ presente no gás natural (5% a 25% em mol), o teor de gás natural na mistura (10% a 40%) e as temperaturas (20°C a 40°C).
- Cálculo das propriedades termodinâmicas das misturas citadas: pressão de saturação e massas específicas.
- Construção do envelope de fases das misturas através de simulação computacional.
- Comparação dos resultados obtidos para as diferentes misturas.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho possui cinco capítulos. O primeiro capítulo contém a proposta do projeto, contextualizando seu tema, relevância e objetivos. É também descrito o esquema de organização do trabalho.

No segundo capítulo consta a revisão bibliográfica, apresentando um referencial teórico sobre o tema de maneira mais detalhada.

Após a apresentação da revisão bibliográfica, o terceiro capítulo aborda a metodologia empregada, descrevendo o simulador computacional usado nas simulações.

O quarto capítulo, por sua vez, apresenta os resultados obtidos nas simulações com as diferentes misturas escolhidas e suas correspondentes faixas de temperatura. Também foi feita uma discussão comparando entre si os resultados obtidos, assim como com resultados obtidos em outros estudos com diferentes misturas de gases e fluidos de perfuração.

Por fim, no quinto capítulo estão apresentadas as conclusões relacionadas ao tema que foram alcançadas durante o projeto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta um referencial teórico sobre os fluidos de perfuração, com ênfase em fluidos sintéticos, suas propriedades termodinâmicas, associando-os às interações que ocorrem entre os fluidos provenientes da formação e os fluidos de perfuração, além de controle de poços.

2.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Inicialmente, os fluidos de perfuração à base água (WBM – *Water Based Mud*) eram a única opção disponível comercialmente, porém com o desenvolvimento de novas tecnologias, por volta de 1942, foi introduzido no mercado os fluidos de base óleo (OBM – *Oil Based Mud*), os quais apresentavam como principal vantagem a garantia de melhor lubricidade à broca durante a perfuração. No entanto, estes eram muito mais tóxicos ao ambiente marinho e, com o enrijecimento das legislações ambientais, acabaram banidos em muitos países ou gerando custos adicionais muito altos para o tratamento e descarte dos cascalhos carregados à superfície. Neste cenário, foram desenvolvidos os fluidos de perfuração sintéticos (SBM – *Synthetic Based Mud*), como as parafinas e as olefinas, os quais deveriam apresentar o mesmo desempenho dos OBMs e ao mesmo tempo atenderem as legislações ambientais mais rigorosas impostas (DUARTE, 2020).

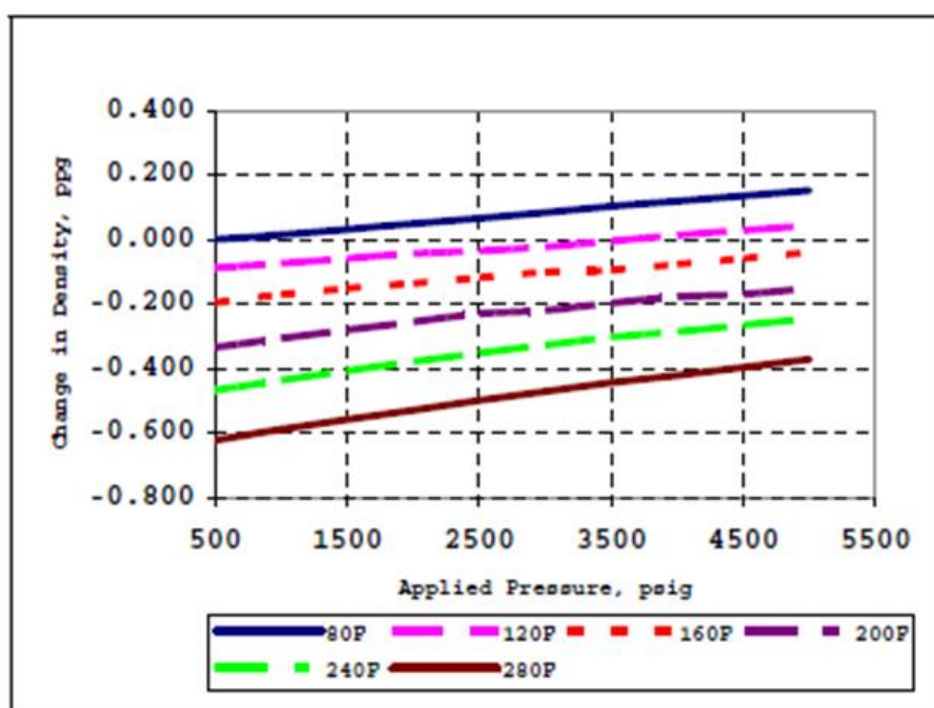
Fluidos de perfuração são a barreira primária contra o influxo de fluidos provenientes da formação (*kicks*), sendo assim, entender o comportamento termodinâmico destas misturas é essencial para detectar a ocorrência de *kicks* e planejar como ele deverá ser circulado para fora do poço de maneira controlada. A solubilização de gás da formação no fluido de perfuração altera diretamente suas propriedades PVT, sobretudo a densidade, influenciando na pressão hidrostática e de circulação exercida e comprometendo a segurança da operação. Portanto, tendo em vista que os fluidos sintéticos são especialmente mais sensíveis às mudanças de

temperatura e pressão, ressalta-se mais uma vez, a importância de entender seu comportamento nestas condições.

Em seu estudo, Demirdal *et al.* (2007) buscaram determinar os efeitos da pressão e temperatura nas propriedades volumétricas de fluidos de perfuração, estabelecendo comparações entre n-parafinas puras e fluidos de perfuração sintéticos à base de parafinas (emulsionado em água e com aditivos). Para tal, foi montado um sistema PVT no qual os fluidos, ambos com massa específica de 8,6 lb/gal ($1,03 \text{ g/cm}^3$), foram inseridos e submetidos a temperaturas variando de 80°F (26,67°C) a 280°F (137,8°C), com incrementos de 40°F (4,4°C), e pressões variando de 0 a 5000 psig (com incrementos de 500 psig).

A Figura 1 mostra a variação da densidade do fluido de perfuração com base parafínica para as diferentes faixas de temperatura e pressão apresentadas. Nota-se a significativa diminuição da densidade com o aumento da temperatura e pressão, comprovando sua elevada compressibilidade, e também a sobreposição dos efeitos da temperatura aos da pressão, visto que a baixas pressões, um breve aumento da temperatura resulta numa grande variação de densidade do fluido.

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).

Dando sequência aos estudos com fluidos de perfuração sintéticos, Demirdal e Cunha (2009a) realizaram novamente testes em células PVT. Porém, desta vez, utilizando duas olefinas diferentes, alfa linear (LAO) e linear interna (IO), a partir das quais são fabricados fluidos de perfuração utilizados em condições extremas de temperatura e pressão. As pressões e temperaturas utilizadas no experimento variaram desde condições de superfície até condições de fundo de poço, seguindo a matriz de valores apresentada na Tabela 1.

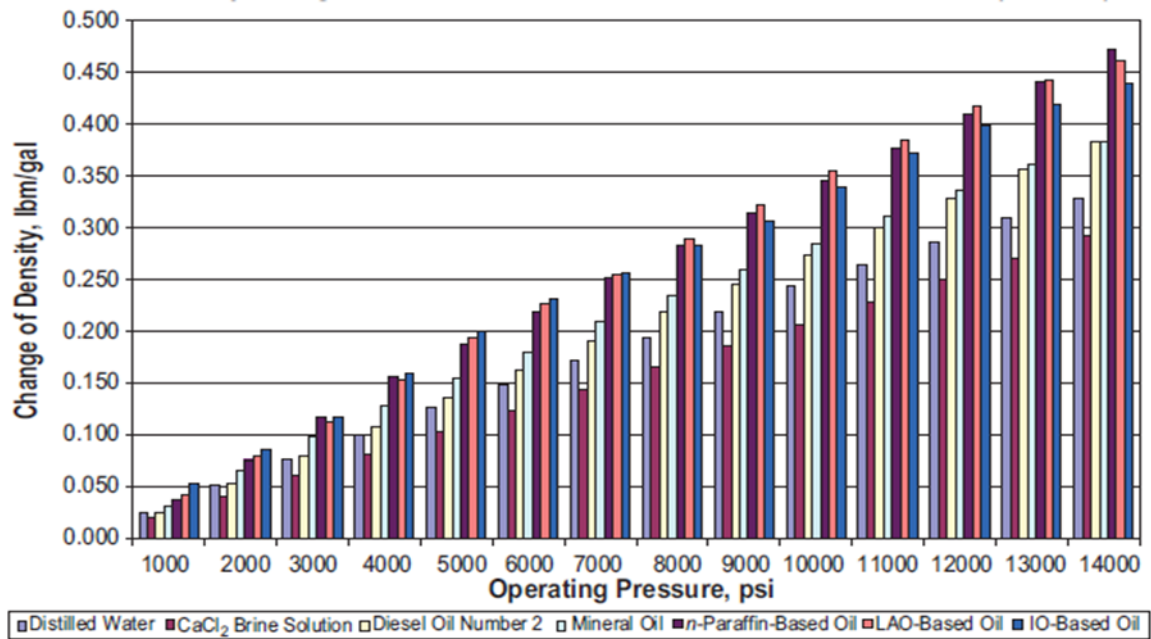
Tabela 1 – Matriz de teste para os experimentos PVT com óleos base olefina.

<u>Pressure Points Used (psi)</u>	<u>Temperature Used in the Experiments(°C)</u>
0	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
1,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
2,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
3,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
4,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
5,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
6,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
7,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
8,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
9,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
10,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
11,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
12,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
13,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175
14,000	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175

Fonte: Demirdal e Cunha (2009a).

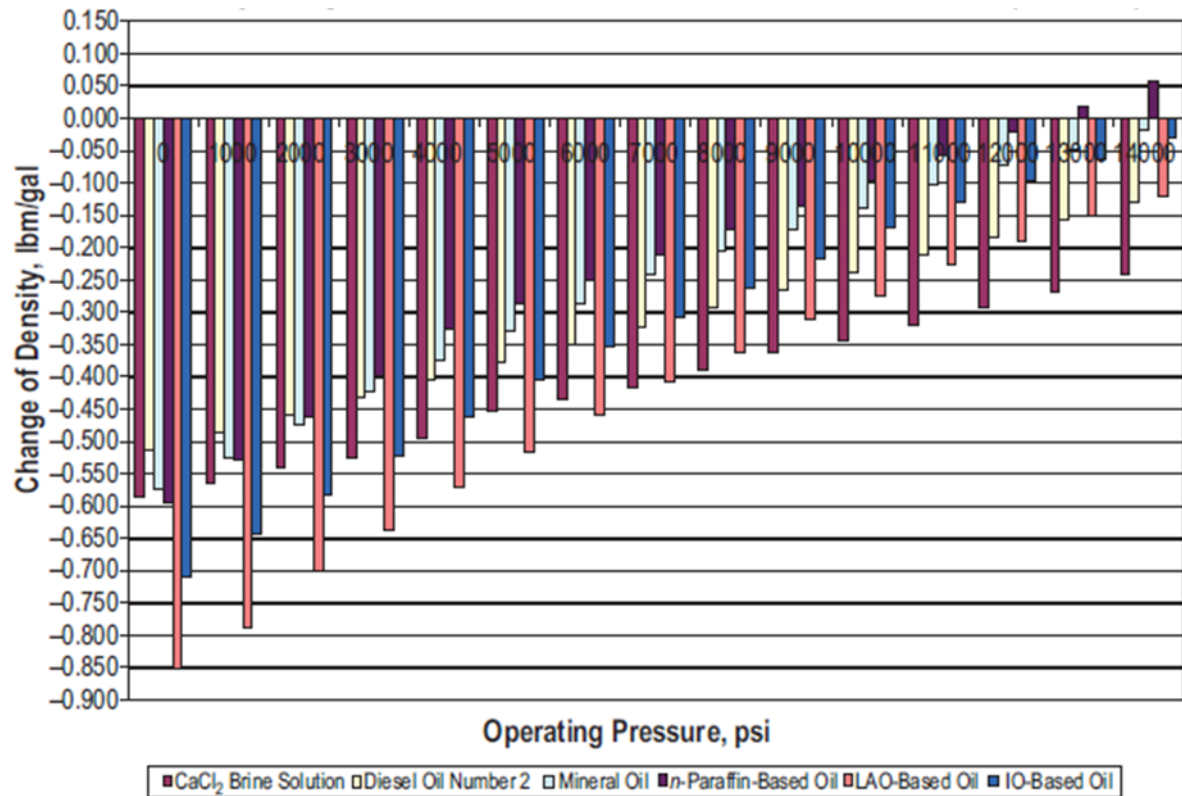
Feitos os experimentos, comparam os resultados obtidos para a variação de massa específica com outros fluidos, como água, óleo mineral, óleo diesel número 2 e óleo base parafina. Dentre as diferentes faixas de temperatura utilizadas, os pesquisadores obtiveram os resultados das Figuras 2 e 3, a 25°C e 150°C, os quais ilustram bem os extremos aos quais os fluidos de perfuração são submetidos (condições de superfície e fundo de poço).

Figura 2 – Variação de massa específica para diferentes fluidos a 25°C.



Fonte: Demirdal e Cunha (2009a).

Figura 3 – Variação de massa específica para diferentes fluidos a 150°C.



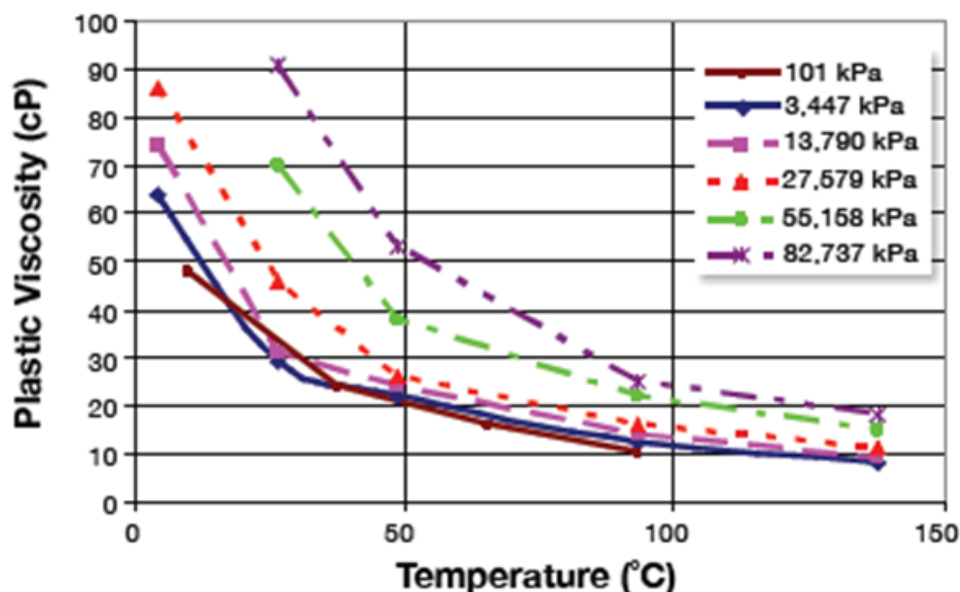
Fonte: Demirdal e Cunha (2009a).

Por fim, concluíram que a massa específica de óleos sintéticos é muito mais sensível às condições extremas de fundo de poço do que de outros fluidos, como água e óleo mineral. Assim, como os fluidos de perfuração sintéticos são constituídos majoritariamente por óleos sintéticos, como as n-parafinas e olefinas, é esperado que suas densidades também sejam mais sensíveis que as dos fluidos base água e óleo. Além disso, a ampla faixa de temperatura utilizada nos experimentos permitiu verificar que as densidades dos fluidos diferem muito entre condições de superfície e fundo de poço; e que qualquer aumento de pressão e temperatura não previsto irá influenciar de maneira significativa nas propriedades volumétricas dos fluidos, podendo impactar as operações de perfuração.

Managed Pressure Drilling (MPD) é um processo adaptativo de perfuração cada vez mais usado para controlar de forma precisa o perfil de pressão anular ao longo do poço, utilizando, dentre outros equipamentos, sistemas fechados e pressurizados de circulação de fluido de perfuração, com o objetivo principal de se evitar o influxo de fluidos para dentro do poço (*kick*) (REHM *et al.*, 2013). Sendo assim, para o emprego bem-sucedido desta técnica, as estimativas de densidade de circulação equivalente (ECD – *Equivalent Circulating Density*) e pressões exercidas pelos fluidos de perfuração, tanto em condição estática quanto dinâmica, são de extrema importância.

Diante disso, Demirdal e Cunha (2009b) realizaram novo estudo comparando as diferenças entre as características volumétricas e reológicas, sendo a viscosidade a mais relevante dentre elas, de n-parafinas em condições de superfície e fundo de poço e sua influência sobre operações empregando MPD. Constataram que os efeitos da temperatura sobre estas propriedades são mais significantes que os da pressão, sobretudo em temperaturas abaixo de 65°C, compreendidas pela região em que os *risers* estão instalados, como pode ser verificado na Figura 4.

Figura 4 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade plástica em condições isobáricas.



Fonte: Demirdal e Cunha (2009b).

E, utilizando condições de fundo de poço, conseguiram estimar com precisão a densidade de circulação equivalente e perda de pressão de circulação dos fluidos, concluindo que, uma vez que os cálculos de ECD e perda de pressão são geralmente realizados com base nas condições de superfície, utilizando parâmetros constantes, eles apresentam resultados errôneos, fornecendo estimativas abaixo da realidade e, consequentemente, dados imprecisos sobre a perda de circulação.

Como mostrado até o momento, as variações de temperatura e pressão possuem grande influência sobre as propriedades volumétricas e reológicas dos fluidos de perfuração. No entanto, em condições reais de operação os fluidos podem não permanecer puros ao longo da perfuração, como quando ocorre influxo de gases de formações permeáveis para dentro do poço. Sendo assim, posto que ocorre a dissolução de gás natural no fluido de perfuração de base sintética, torna-se necessário estudar também a influência deste fenômeno sobre suas propriedades.

Segundo Vieira *et al.* (2005, apud FIOREZE *et al.*, 2013), o gás natural apresenta composição variável de campo para campo, de acordo com a matéria orgânica que lhe deu origem, sendo composto majoritariamente de gás metano

(Tabela 2), mas podendo também conter frações significativas de dióxido de carbono (12%), como observado em campos do Pré-Sal brasileiro (FORMIGLI FILHO; PINTO; ALMEIDA, 2009).

Tabela 2 – Composição do gás natural extraído em diferentes regiões.

Componentes	Bacia de Campos (BR)	Guamaré (BR)	Bahia (BR)	Bolívia
Metano (C ₁)	89,4	83,5	88,5	90,7
Etano (C ₂)	6,7	11,0	9,2	6,1
Propano (C ₃)	2,2	0,4	0,4	1,2
Butano e Superiores (C ₄)	0,5	ND*	ND*	ND*
H ₂ S	traços	traços	Traços	traços
CO ₂	0,3	2,0	0,6	0,5
N ₂	0,8	3,2	1,2	1,4
Densidade (relativa do ar)	0,623	0,644	0,615	0,607
Poder calorífero superior (kcal/m ³)	9,608	9,207	9,375	9,264

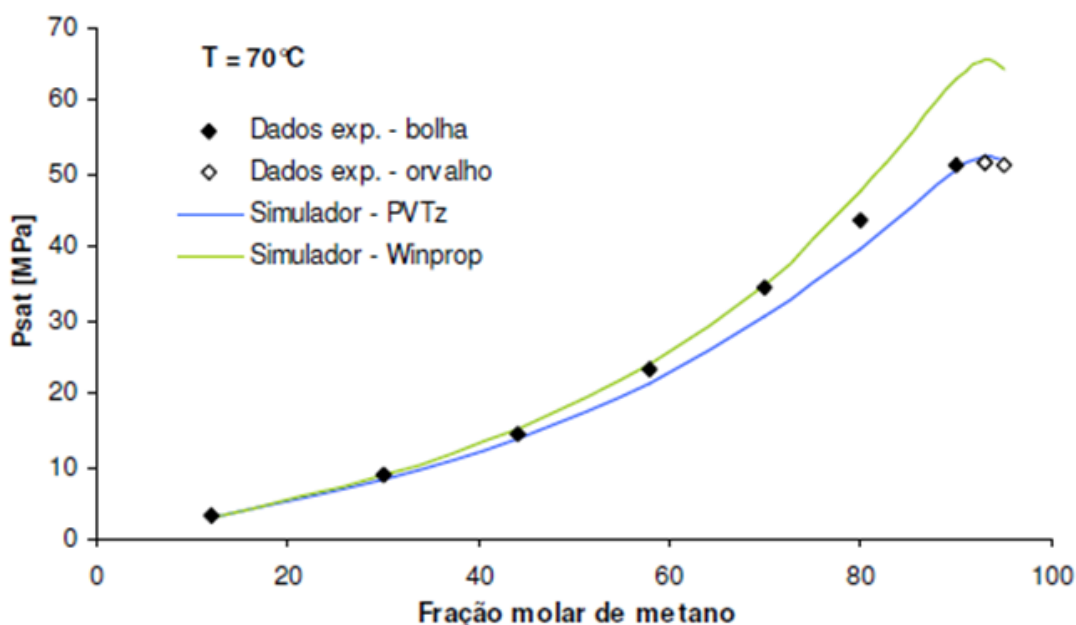
*Não detectado

Fonte: Abreu e Martinez (1999) apud Fioreze *et al.* (2013).

Neste contexto, Atolini (2008) estudou o comportamento termodinâmico de misturas de gás metano e fluido de perfuração sintético base n-parafina em diferentes faixas de temperatura, pressão e composição de mistura. Munida de um aparato experimental PVT e simuladores computacionais comerciais, como o CMG WinProp® e o PVT Pro + PVTz, a autora obteve valores de pressão de saturação, solubilidade, densidade e fator volume de formação de óleo e gás para as diferentes misturas, comparando, ao final, os resultados.

Através do diagrama de pressão de saturação versus composição da mistura metano/n-parafina (Figura 5), Atolini (2008) constatou o aumento da pressão de saturação junto à temperatura, mas também uma inversão deste comportamento para altos teores de metano nas misturas. No caso dos simuladores computacionais, para frações molares até 95% (aproximadamente) de metano na mistura, a pressão de saturação aumenta diretamente com a temperatura e, acima deste valor, ela passa a ter comportamento inversamente proporcional à temperatura. Para os resultados experimentais, o mesmo foi observado por volta de 90% molar de metano, concluindo-se que os simuladores computacionais apresentam resultados próximos aos experimentais, ainda que contenham erros.

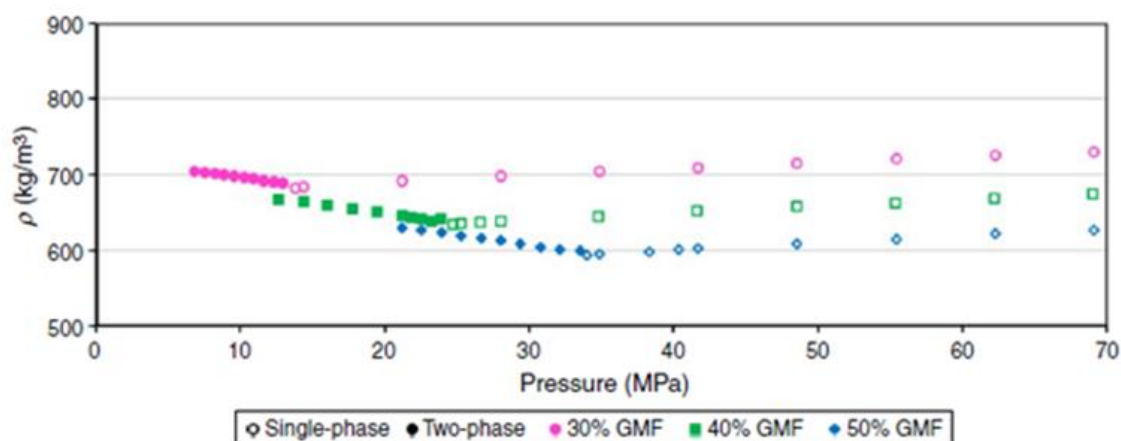
Figura 5 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados simulados do diagrama de fases da mistura metano/n-parafina.



Fonte: Atolini (2008).

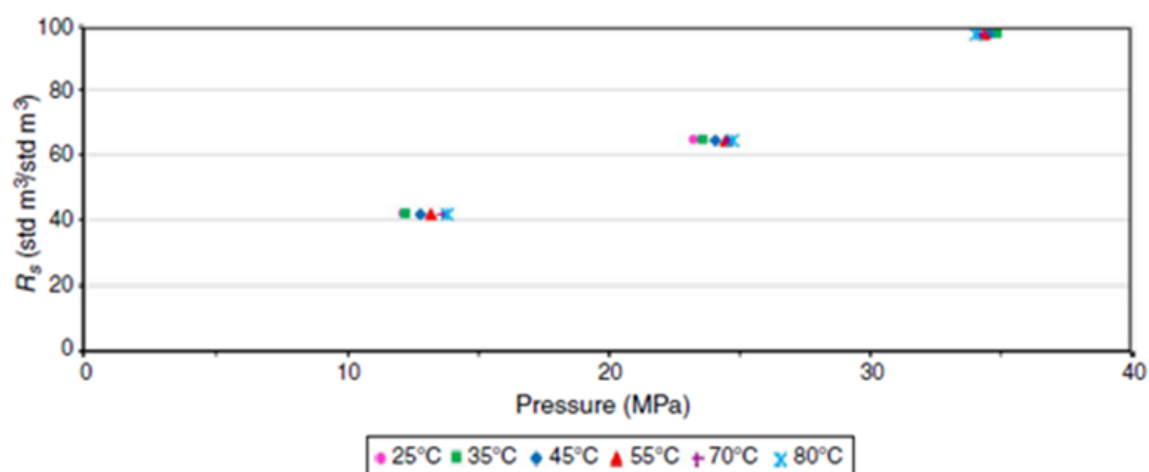
Marques *et al.* (2018) realizaram estudo semelhante, porém visando estudar o comportamento termodinâmico de fluidos base olefina em diferentes misturas com gás metano à diferentes faixas de temperatura e pressão. Os resultados obtidos mostraram que os efeitos da temperatura sobre solubilidade de gás não puderam ser notados para pressões abaixo de 34 MPa (5000 psi), porém tiveram grande influência tanto sobre a densidade, quanto sobre o fator volume de formação ao longo de toda faixa de pressão empregada nos experimentos (Figuras 6 a 8). Ao final, compararam os dados obtidos com misturas de metano/n-parafina e metano/misturas de ésteres, ressaltando a maior sensibilidade a variações de temperatura e pressão das misturas metano/olefina com relação às misturas metano/n-parafinas (Figura 9); e concluindo que o gás metano é menos solúvel em olefinas, sugerindo que o uso de fluidos de perfuração base olefina contribuem para uma detecção mais rápida de *kicks* quando comparado à fluidos de perfuração base n-parafina e base éster.

Figura 6 – Massa específica (ρ) de metano em olefina em função da pressão e temperatura.



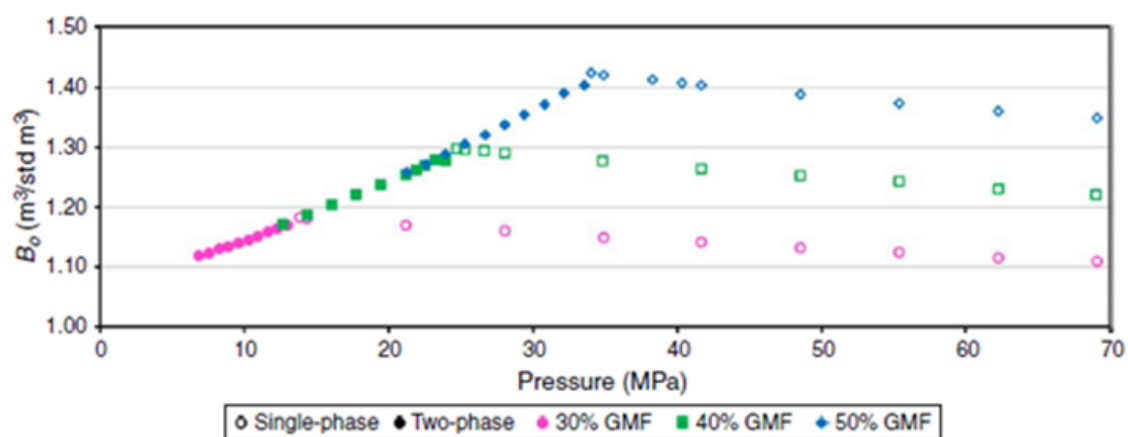
Fonte: Marques *et al.* (2018).

Figura 7 – Solubilidade (R_s) de metano em olefina em função da pressão e temperatura.



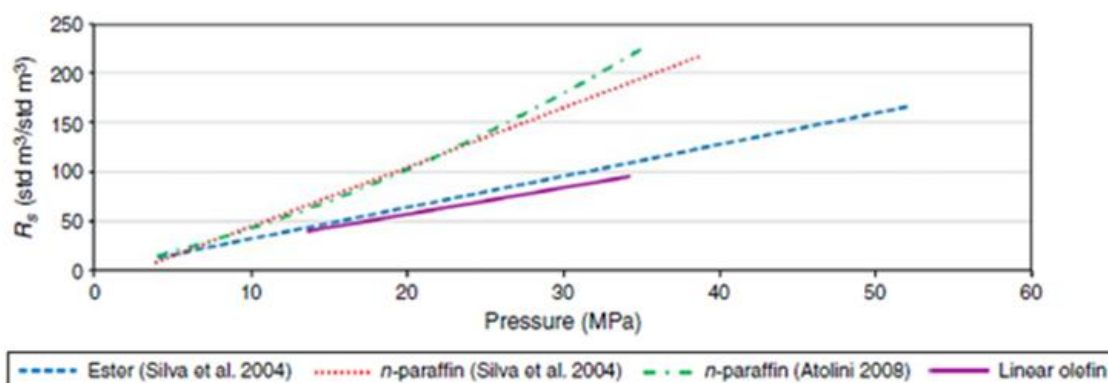
Fonte: Marques *et al.* (2018).

Figura 8 – Variação do fator volume de formação do óleo (B_o) em função da pressão para diferentes misturas de metano/olefina.



Fonte: Marques *et al.* (2018).

Figura 9 – Solubilidade (R_s) de metano em n-parafina, éster e olefina.



Fonte: Marques *et al.* (2018).

Como apresentado nesta seção, os fluidos de perfuração sintéticos são muito sensíveis às variações de pressão e temperatura, sobretudo no que tange à sua densidade, cientificamente denominada de massa específica. Tanto na perfuração convencional como na perfuração com o emprego de técnicas modernas como o MPD, exige o controle rigoroso da pressão estática como de circulação dos fluidos de perfuração dentro do poço, mantendo-a rigorosamente na faixa compreendida pela pressão de poros e pressão de fratura da formação a fim de se prevenir tanto danos à formação, quanto invasão de fluidos para dentro do poço. Neste cenário, quaisquer mudanças imprevistas quanto às propriedades reológicas e volumétricas dos fluidos de perfuração podem vir a comprometer toda a operação de perfuração, sendo de extrema relevância defini-las e prevê-las para as mais diversas condições que possam vir a ser enfrentadas.

2.2 DETECÇÃO DE KICKS E CONTROLE DE POÇOS

A detecção precoce de *kicks* desempenha papel fundamental nas operações de controle de poço, pois quanto menores (menores volumes) mais fáceis serão controlados e mais prováveis de não excederem a capacidade operacional dos equipamentos da plataforma.

Como visto na seção anterior, gases da formação se solubilizam muito facilmente em fluidos de perfuração base sintética e, apesar de haver aumento na

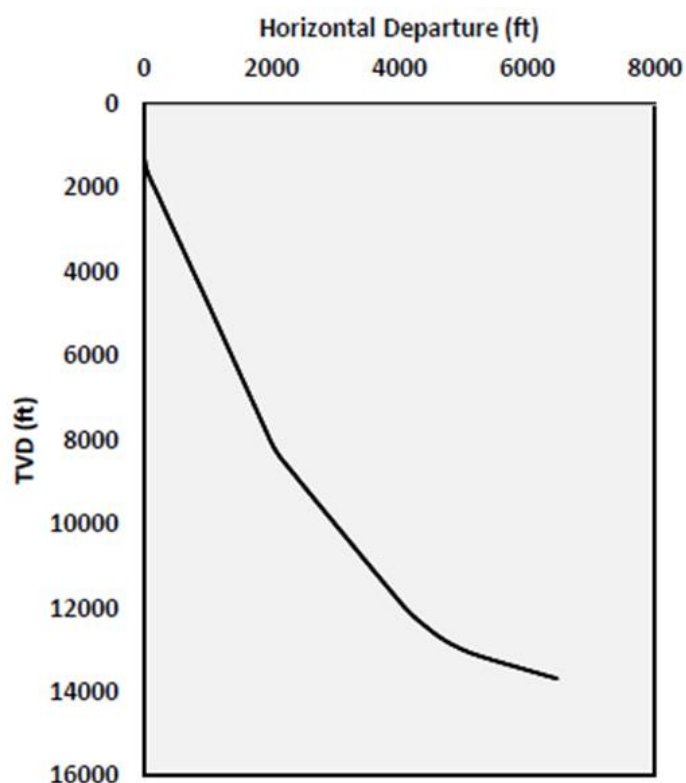
vazão de retorno do poço, sua assinatura é muito menos pronunciada quando são utilizados esses tipos de fluidos de perfuração que, por consequência, faz com que o *kick* seja detectado tardiamente quando a mistura já está próxima à superfície.

Na perfuração convencional, os indicadores mais importantes para se detectar um *kick* são a aceleração do fluxo de fluidos provindos do poço, ou seja, um incremento no volume de fluido de retorno e variações na pressão das bombas. Após as vazões de retorno serem checadas e o *kick* confirmado, o *blowout preventer* (BOP) é fechado para selar o poço. No caso de técnicas modernas de perfuração, como o MPD, as pressões anulares e no fundo do poço podem ser controladas quase que instantaneamente, permitindo um controle dinâmico do poço e não sendo necessário o emprego de técnicas tradicionais (MA *et al.*, 2018).

Em seu trabalho, Ma *et al.* (2018) buscaram simular os efeitos da solubilidade do gás da formação sobre a detecção e manejo de *kicks*. Para tal, duas situações de influxo de gás foram ilustradas, uma em que são utilizadas técnicas convencionais de perfuração e outra na qual é empregada o MPD, mantendo sempre a pressão de fundo constante (*constant bottom-hole pressure* – CBHP), atuando na ECD com aplicação de contrapressão no espaço anular, mantendo-se o fluxo das bombas a fim de aumentar a pressão hidrostática no fundo do poço e conter a invasão de fluidos. Em ambas as situações, foi comparado o uso de fluidos de perfuração sintéticos (SBM-*synthetic-based mud*) e aquosos (WBM – *water-based mud*).

Os pesquisadores usaram um poço direcional *offshore* cujos parâmetros podem ser vistos na Figura 10 e Tabela 3. Os fluidos de perfuração aquoso e sintético estudados possuíam ambos massa específica iguais a 12,6 lb/gal, com este último tendo uma razão óleo/água de 70/30 (% vol.). Além disso, foi assumido que ambos os fluidos possuíam propriedades reológicas idênticas e que o influxo de gases consistiria apenas de gás natural com densidade relativa de 0,65.

Figura 10 – Perfil do poço usado no estudo.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

Tabela 3 – Dados da coluna de perfuração, revestimentos e fluidos.

Property	Value
Pipe OD, ID, Length	5.875", 5.153", 15188 ft
Heavy Wall Drillpipe OD, ID, Length	5.875", 4", 569 ft
Drill collars OD, ID, Length	6.5625", 3.0625", 90 ft
Annulus Section 1 (casing 1), ID and length	9.56 inch, 6200 ft
Annulus Section 1 (casing 2), ID and length	9.76 inch, 8365 ft
Annulus Section 3 (open hole), ID and length	9.5 inch, 1282 ft
Mud weight	12.6 ppg
Yield stress, τ_y	10.06 Pa
Liquid consistency index, K	$0.3285 \text{ Pa}\cdot\text{sec}^{0.7323}$
Fluid behavior index, m	0.7323
Oil-water ratio of SBM	70-30

Fonte: Ma *et al.* (2018).

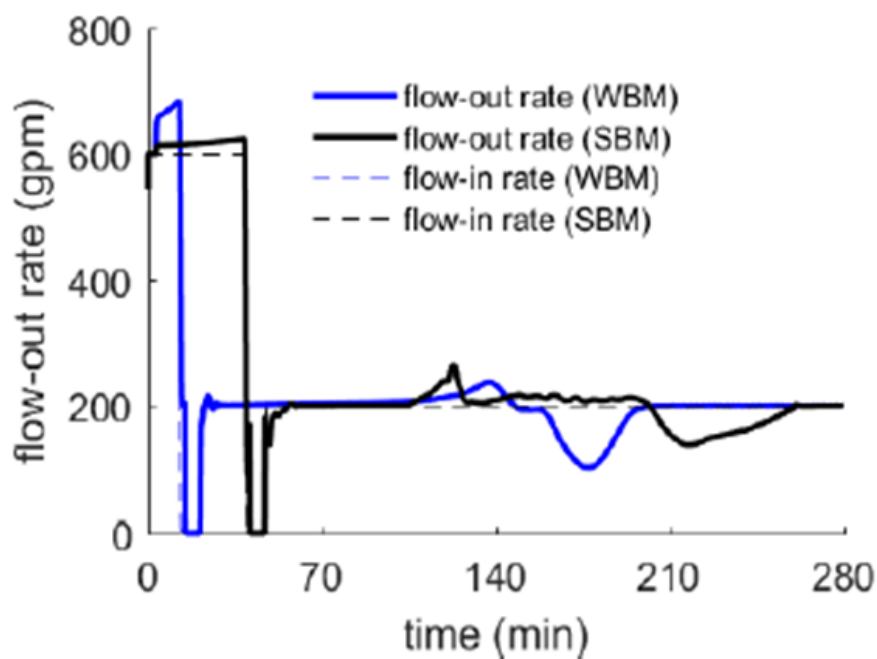
Começando pelo cenário com uso de técnicas convencionais de perfuração e controle de poço, os autores estabeleceram que quando o *pit gain*, que é o aumento no volume de fluidos que saem do poço, superasse 15 bbl soaria um alarme, a perfuração seria pausada e conduziria-se uma checagem dos fluxos. Caso um influxo de fluidos da formação fosse confirmado, o poço seria fechado e a pressão dentro dele seria monitorada para determinar a intensidade do *kick*. Em seguida, o influxo seria removido. A linha do tempo da simulação é exibida a seguir, adaptada do que foi descrito em Ma *et al.* (2018):

- **0-3 min:** entrada de fluido de perfuração mantida em 600 gal/min;
- **3-13 min (WBM), 3-39 min (SBM):** pressão da formação igual a 200 psi acima da pressão no fundo do poço, causando influxo de gases da formação;
- **13-15min (WBM), 39-41 min (SBM):** *pit gain* excedeu 15 bbl, disparando o alerta de influxo. Bombas são pausadas para conduzir uma checagem dos fluxos;
- **15-21 min (WBM), 41-47 min (SBM):** *kick* de gás foi confirmado. BOP foi usado para fechar o poço e as pressões na coluna de perfuração foram monitoradas até se estabilizarem;
- **21-190 min (WBM), 34-235 min (SBM):** *kick* foi removido à uma vazão de 200 gal/min, mantendo-se a pressão no fundo do poço 100 psi acima da pressão da formação.

Foram construídos gráficos ilustrando a situação detalhada. A Figura 11 mostra a vazão de retorno dos fluidos de perfuração do poço em função do tempo; quando a pressão da formação excede a do poço, aumenta-se o fluxo de saída, nesse momento está ocorrendo invasão dos fluidos da formação. No caso do SBM, a invasão é muito menos pronunciada do que para o WBM devido a elevada solubilidade dos gases no SBM e, também, pelo uso de indicadores que não são tão precisos, como o *pit gain* e pressão das bombas.

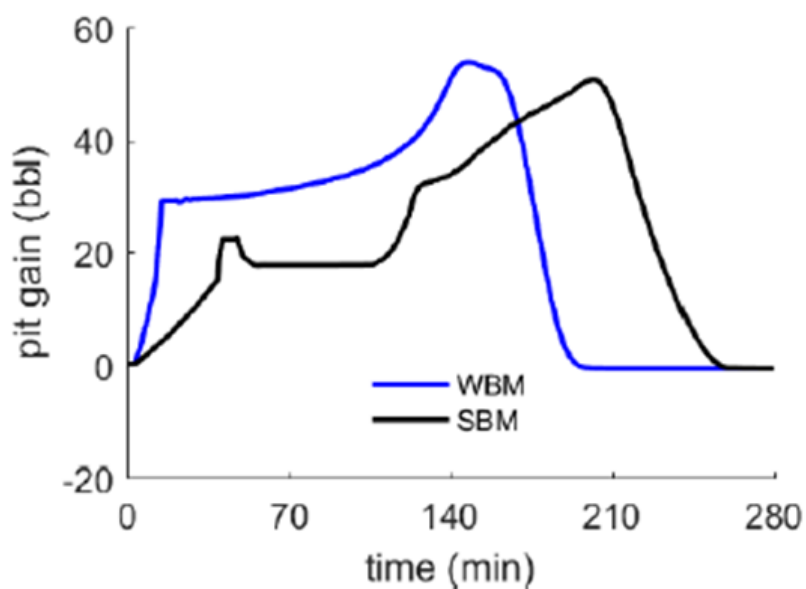
Por sua vez, a Figura 12 mostra o *pit gain* para ambos os fluidos de perfuração. Neste caso, devido à baixa solubilidade do gás natural, este ultrapassou o limite de 15 bbl muito mais rápido para o WBM (15 min contra 36 min para o SBM).

Figura 11 – Vazões de retorno em função do tempo durante a perfuração convencional.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

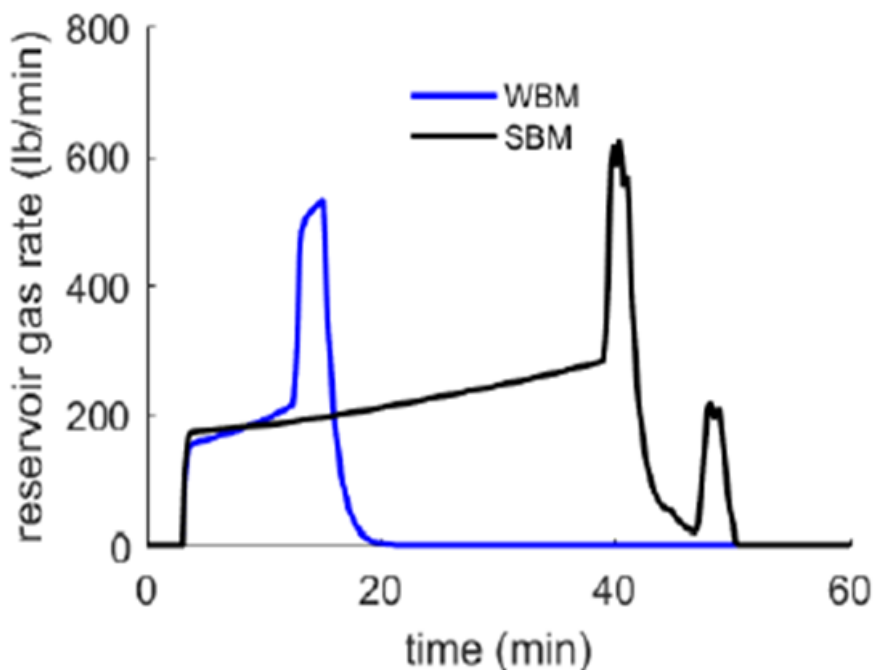
Figura 12 – Pit Gain versus tempo durante a perfuração convencional.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

A Figura 13 mostra a vazão do influxo de gases do reservatório em função do tempo, indicando que, no caso do SBM, muito mais gás entrou no poço antes de disparar o alarme.

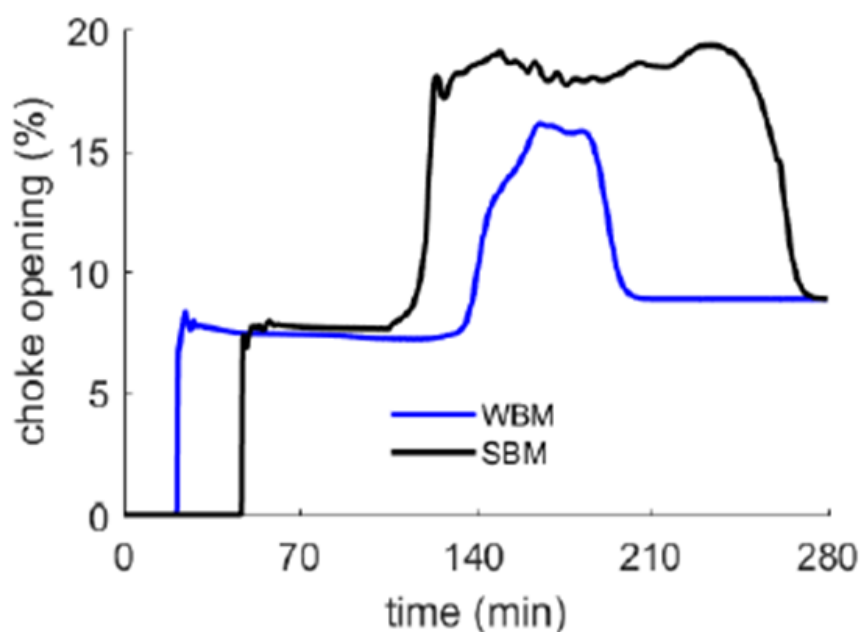
Figura 13 – Vazão de influxo de gases do reservatório vs. tempo durante a perfuração convencional.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

Por fim, a Figura 14 mostra a abertura do *choke*, uma válvula que controla os fluxos de saída do poço, em função do tempo, neste caso nota-se que ela permaneceu aberta por mais tempo para o SBM, indicando que o *kick* demorou mais para ser extinguido (adaptado de MA *et al.*, 2018).

Figura 14 – Abertura da válvula *choke* vs. tempo durante a perfuração convencional.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

Resumindo, devido à alta solubilidade do gás da formação no fluido de perfuração sintético (SBM), o *kick* foi muito maior e demorou mais tempo para ser detectado e controlado.

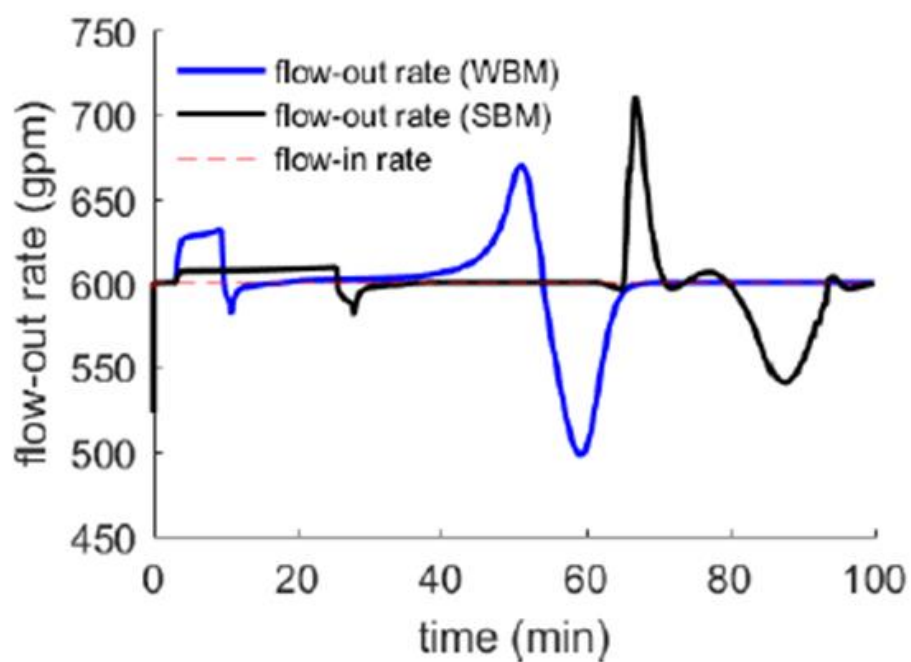
Em seguida, partiu-se para a simulação utilizando o MPD, mantendo a CBHP. Os parâmetros adotados foram os mesmos do primeiro cenário. Porém, neste caso, devido ao uso do medidor de vazão do tipo *Coriolis*, mais preciso que os indicadores tradicionais, o influxo de gás seria notado previamente e soaria o alarme quando ultrapassasse 4 bbl de *pit gain*. A linha do tempo da simulação é apresentada a seguir, adaptada de Ma *et al.* (2018):

- **0-3 min:** operação normal, fluxo de fluido de perfuração mantido em 600 gal/min;
- **3-10 min (WBM), 3-26 min (SBM):** pressão do reservatório 100 psi acima da pressão no fundo do poço, causando influxo de gases da formação. Fluxo de saída e *pit gain* monitorados para detectar o influxo;
- **10-66 min (WBM), 26-93 min (SBM):** *kick* detectado. As medidas para controlá-lo foram tomadas sem que o poço fosse fechado, a posição do *choke* e contrapressão da superfície foram controladas automaticamente mantendo a pressão no fundo do poço constante durante a remoção do influxo.

Novamente foram construídos gráficos para ilustrar o ocorrido. A Figura 15 mostra as vazões de retorno de fluidos do poço em função do tempo. Nota-se que, para o WBM mais uma vez o fluxo de saída aumentou rapidamente, tornando possível a detecção do influxo de forma antecipada com relação ao SBM.

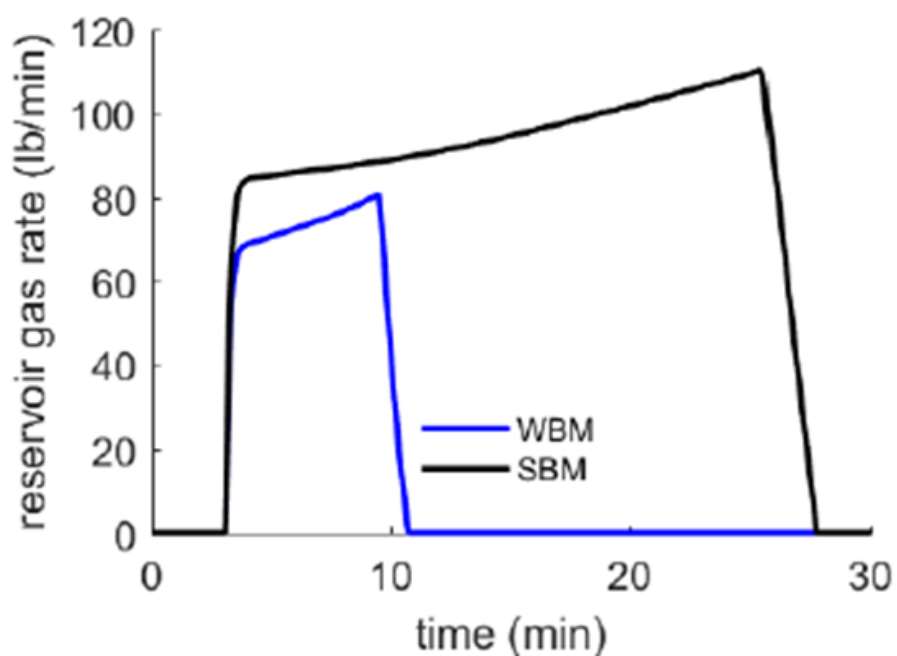
A Figura 16 mostra a vazão de influxo de gases do reservatório até sua detecção pelo medidor *Coriolis* e o soar do alarme em 4 bbl. Neste caso, posto que o influxo demorou mais tempo para ser notado com o uso do SBM, entrou 2237 lb de gás (SBM) contra 505 lb (WBM).

Figura 15 – Vazões de retorno de fluidos vs. tempo durante a perfuração com MPD.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

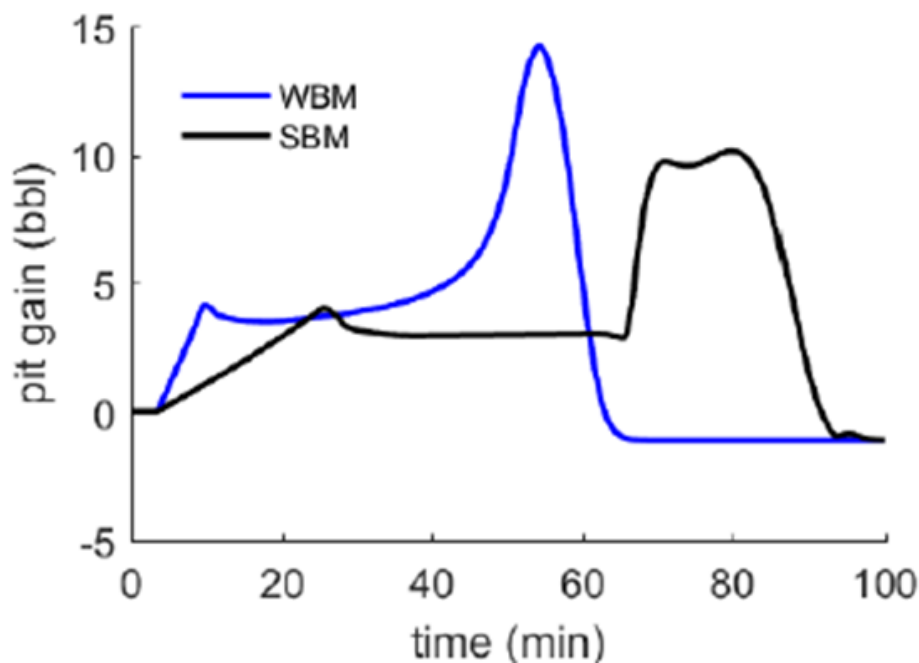
Figura 16 – Vazão de influxo de gases do reservatório vs. tempo durante a perfuração com MPD.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

Por fim, a Figura 17 exibe o *pit gain* em função do tempo para ambos os fluidos de perfuração. Novamente, o *pit gain* atingiu rapidamente 15 bbl com o WBM antes do influxo atingir a superfície, ao passo que com o SBM, o *pit gain* manteve-se constante até os fluidos chegarem próximo a superfície e atingir 10 bbl.

Figura 17 – *Pit Gain* vs. tempo durante a perfuração com MPD.



Fonte: Ma *et al.* (2018).

A análise dos resultados para ambos os casos simulados permitiu aos autores concluir que o influxo de gás se solubilizou quase que completamente no SBM, atrasando a detecção do *kick*. Para ambos os cenários de controle de poço, o gás do reservatório se separou do SBM muito próximo à superfície, resultando em um aumento repentino de *pit gain*, aumento da vazão de retorno e pressão, deixando pouco tempo hábil para as equipes detectarem o influxo e reagirem a ele com medidas de controle (MA *et al.*, 2018).

Com o trabalho de Ma *et al.* (2018), verifica-se a relevância da solubilidade de gases da formação em fluidos de perfuração não-aquosos na detecção de *kicks* e operações de controle de poço, assim como outras propriedades termodinâmicas relacionadas.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho compreende a simulação computacional das propriedades PVT para diferentes misturas de gás natural e olefinas, que compõem a base de fluidos de perfuração sintéticos. Para isso foi utilizado o CMG WinProp®, que é um pacote computacional comercial para simulação de comportamento PVT de misturas de fluidos, muito usado na simulação de propriedades PVT de petróleo.

3.1 PLANEJAMENTO DAS SIMULAÇÕES

O trabalho consistiu na obtenção do envelope de fases, pressões de saturação e massas específicas para diferentes misturas de gás natural (GN), com variação no teor de dióxido de carbono (CO₂), e olefina linear interna. Nas simulações, a temperatura também variou entre 20°C e 80°C para cada mistura, valores usuais em reservatórios.

O fluido de perfuração sintético a ser utilizado nas simulações foi a olefina linear interna (IO – *Internal Olefin*), que tem sido a base de fluido sintético mais utilizada mundialmente em projetos de águas ultraprofundas (MARQUES, 2016) e por restrições ambientais sobre outros fluidos (BRASIL, 2018). Como a olefina é a base do fluido e é a que sofre maior influência com a interação com o GN no contexto de *kick*, somente ela foi usada nas simulações, desprezando-se os outros componentes típicos de fluidos de perfuração.

A olefina linear interna é uma mistura de alcenos com uma dupla ligação interna na cadeia de carbonos, que varia usualmente entre 14 e 18 átomos de carbono. A composição molar exata da olefina empregada nas simulações foi obtida a partir de relatórios internos de um projeto desenvolvido em parceria com a Unicamp e a Petrobras e, por motivo de sigilo de pesquisa, não pode ser divulgada aqui. Por sua vez, as propriedades de tais compostos, como temperatura, pressão e volume críticos, ponto de bolha, fator acêntrico e densidade relativa necessárias para

alimentar o simulador, foram obtidas de NIST (2021), Yaws (2008) e Wakeham, Cholakov e Stateva (2002).

Quanto ao gás natural utilizado nas simulações, recorreu-se ao artigo de Barker e Gomez (1989), no qual é apresentado a composição de uma amostra de gás natural retirada de um reservatório no Golfo do México à 2340 metros de profundidade (Tabela 4). Deve-se ressaltar que durante os experimentos, devido a problemas com o funcionamento do *software*, as frações de nitrogênio (N₂) e hexanos + (C₆₊) tiveram que ser desprezadas, sendo adicionadas à fração molar de gás metano.

Tabela 4 – Composição do gás natural usado nas simulações.

Compostos	Fração Molar (%)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,19
Metano (CH ₄)	88,48
Etano (C ₂ H ₆)	5,88
Propano (C ₃ H ₈)	3,60
iso-Butano (i-C ₄ H ₁₀)	0,73
n-Butano (n-C ₄ H ₁₀)	0,69
iso-Pentano (i-C ₅ H ₁₂)	0,23
n-Pentano (n-C ₅ H ₁₂)	0,20

Fonte: Adaptado de Barker e Gomez (1989).

Segundo ANP (2020), a ocorrência de CO₂ em excesso no gás natural é anômala nos Campos do Pré-Sal Brasileiro. O CO₂, presente no gás natural nesses campos, é considerado um contaminante e apresenta teores variáveis entre os diferentes campos explorados e, até mesmo, dentro de um mesmo campo. Por exemplo, no Campo de Lula os teores de CO₂ no gás produzido variam em média de 8% a 25%, enquanto na jazida de Iracema, a qual está inserida no campo mencionado, possui teores de apenas 1%. Posto isso, com o objetivo de avaliar uma situação real ou passível de ocorrer, o teor de CO₂ presente no gás natural variou de 5% a 25% (% em mol) nas simulações, em detrimento da fração molar de metano, tomando-se por base a composição da Tabela 4.

A fração molar de gás natural na mistura com o fluido de perfuração olefínico variou de 10% a 40% e as temperaturas empregadas, de 20 a 80°C (68°F a 176°F). As simulações foram realizadas de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 – Planejamento das simulações computacionais.

Temperatura	Fração Molar (%)			
	5% CO ₂	10% CO ₂	15% CO ₂	25% CO ₂
20°C 68°F	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina
	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina
	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina
	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina
40°C 104°F	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina
	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina
	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina
	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina
60°C 140°F	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina
	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina
	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina
	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina
80°C 176°F	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina	10% GN + 90%Olefina
	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina	20% GN + 80%Olefina
	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina	30% GN + 70%Olefina
	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina	40% GN + 60%Olefina

*GN – Gás Natural; O – Olefina.

Fonte: Próprio autor.

3.2 SIMULADOR COMPUTACIONAL CMG WINPROP®

WinProp® é o simulador computacional da CMG para a determinação de propriedades de equilíbrios multifásicos a partir de Equações de Estado (EDEs). Ele é capaz de caracterizar fluidos com agrupamento de vários componentes, realizar a correspondência de dados de laboratório através de regressão, construir diagramas de fases, modelar a precipitação de asfaltenos e parafinas, além de simular fluxos de misturas (CMG, 2014).

Em seu trabalho, Grushnikov (2019) o utilizou para calcular o equilíbrio líquido-vapor para sistemas de hidrocarbonetos multicomponentes e obter dados como viscosidade, densidade e composição das misturas. Atolini (2008), por sua vez, ressaltou em seu trabalho que as principais funções em que o simulador obtém um melhor desempenho são no cálculo das propriedades de hidrocarbonetos, como a razão gás-óleo e fatores volume de formação, predição do comportamento das fases e na eficiência no tratamento de dados.

O programa trabalha com as Equações de Estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), que são EDEs utilizadas para misturas de hidrocarbonetos, apresentadas com maior profundidade no trabalho de Santos (2020) e McCain Jr. (1990). No presente estudo, as simulações foram realizadas com a EDE de Peng-Robinson.

Como é possível alimentar os dados físico-químicos das substâncias, pode-se obter propriedades termodinâmicas de quaisquer misturas tais como gás natural e fluidos de perfuração.

3.2.1 Dados de Entrada das Simulações

Para dar início às simulações, deve-se alimentar todos os compostos e suas respectivas propriedades físico-químicas que comporão a mistura de GN/Olefina, de acordo com o planejamento citado anteriormente. Ou seja, todos os compostos do GN mostrados na Tabela 4 mais os da olefina. Os dados físico-químicos do GN já carregados do próprio banco de dados do simulador. Já os da olefina, devem ser

alimentados e, conforme mencionado, foram obtidos da literatura. Todos os compostos alimentados formando a mistura GN/Olefina somam cerca de 15 hidrocarbonetos e dióxido de carbono.

Partindo do planejamento elaborado e apresentado na Tabela 5, para cada simulação, a porcentagem de CO₂ presente no gás natural foi sendo alterada, e a composição deste último normalizada por sua fração na mistura. Então, por exemplo, para 25% de CO₂ e 10% de gás natural na mistura, subtraiu-se 25% da fração molar de metano e adicionou a mesma quantia na de CO₂ e, por fim, multiplicou-se esta composição por 0,1. O mesmo procedimento foi feito com a composição da olefina, multiplicando-a, respectivamente, por 0,9, 0,8, 0,7 e 0,6 (por motivos de confidencialidade não pode ser exibido).

As simulações foram realizadas com a EDE de Peng-Robinson (1978) que exige a utilização de coeficientes de interação binárias entre os compostos. Conforme a literatura, recomenda-se utilizar os valores de 0 (zero) entre os hidrocarbonetos e de 0,1 entre o CO₂ e os hidrocarbonetos. Portanto, adotou-se os coeficientes de interação binária dessa forma (CMG, 2014; MCCAIN JR., 1990; SANTOS, 2020).

Inseridas as composições e propriedades de todos os compostos, além da temperatura de cada simulação, o *software* calculou o envelope de fases e pressão de saturação de cada mistura, que são funções automatizadas do próprio simulador. Para ambos foram utilizadas as configurações *default* do programa, apresentadas nas Figuras 18 e 19.

Para a obtenção das pressões de saturação com maior precisão, o programa permite alimentar dados experimentais de P_{sat} das misturas e até mesmo as massas específicas da fase líquida, no caso, da olefina. Para isso, tomou-se por base os dados experimentais Boschini et al. (2019), que obtiveram em laboratório os dados de misturas de metano e a mesma olefina usada no presente trabalho. No entanto, não foram usados dados experimentais de testes de CCE (*Constant Composition Expansion* – Expansão a Composição Constante) para calibrar a EDE, diferentemente do trabalho de Santos (2020).

Figura 18 – *Print* da tela do simulador mostrando a configuração padrão para o cálculo do envelope de fases de misturas.

5CO2_68F.DAT

- Simulation Data Set
- Simulation Steps
 - Titles/EOS/Units
 - Component Selection/Properties
 - Component Property Plot
 - Composition
 - Component Composition Plot
 - Two-phase Envelope**
 - Saturation Pressure
- Simulation Results
 - Event Log
 - Simulation Output
 - Simulation Graphs

Specification Construction Controls Feed/K values/Output level/Stability

Comments

Envelope Type

☒ X-Y Phase Envelope ☐ Pseudo-Ternary Phase Envelope

X-Y Phase Envelope

Y-Axis

☒ Pressure ☐ Temperature

Min. Pressure (psia) 0

Max. Pressure (psia) 14695.95

X-Axis

☒ Temperature ☐ Composition

Min. Temperature (deg F) -148

Max. Temperature (deg F) 1292

☐ Plot individual component PT-lines

Pressure/Temperature Specification

Pressure (psia)

☐ Unknown ☒ User input 14.69595

Starting Temperature (deg F) 32

Min. vapor mole frac. -10

Max. vapor mole frac. 10

Fonte: Próprio autor.

Figura 19 – *Print* da tela do simulador mostrando a configuração padrão para o cálculo da pressão de saturação.

5CO2_68F.DAT

- Simulation Data Set
- Simulation Steps
 - Titles/EOS/Units
 - Component Selection/Properties
 - Component Property Plot
 - Composition
 - Component Composition Plot
 - Two-phase Envelope
 - Saturation Pressure**
- Simulation Results
 - Event Log
 - Simulation Output
 - Simulation Graphs

Calculations Feed/K values/Output level/Stability test level

Comments

Temperature (deg F) 68

Saturation Pressure Estimate (psia) 1000

☒ Improve saturation pressure estimate

☐ Perform pseudo-Equilibrium saturation calculation using liquid-phase fugacity beta-factor

Calculation option

☒ Bubble or Upper dew point ☐ Lower dew point

Property	Measurements	Weight
Saturation pressure (psia)	1000	1
Liquid mass density (lbm/ft ³)	50	2
Vapor mass density (lbm/ft ³)		1
Liquid compressibility factor Z		1
Vapor compressibility factor Z		1
Liquid viscosity (cp)		1
Vapor viscosity (cp)		1
pseudo-Equ. sat. pressure (psia)		1
pseudo-Equ. liquid mass density (lbm/ft ³)		1
pseudo-Equ. vapor mass density (lbm/ft ³)		1
pseudo-Equ. liquid compressibility factor Z		1
pseudo-Equ. vapor compressibility factor Z		1
pseudo-Equ. liquid viscosity (cp)		1
pseudo-Equ. vapor viscosity (cp)		1

Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Dados de Saída das Simulações

Feitas as simulações, o simulador retorna os dados de pressão de saturação e envelope de fases em diferentes formatos. Para o envelope de fases, o programa retorna tanto uma lista de dados contendo as pressões de saturação e temperatura ponto a ponto, quanto um gráfico ilustrando o envelope como um todo (Figuras 20 e 21).

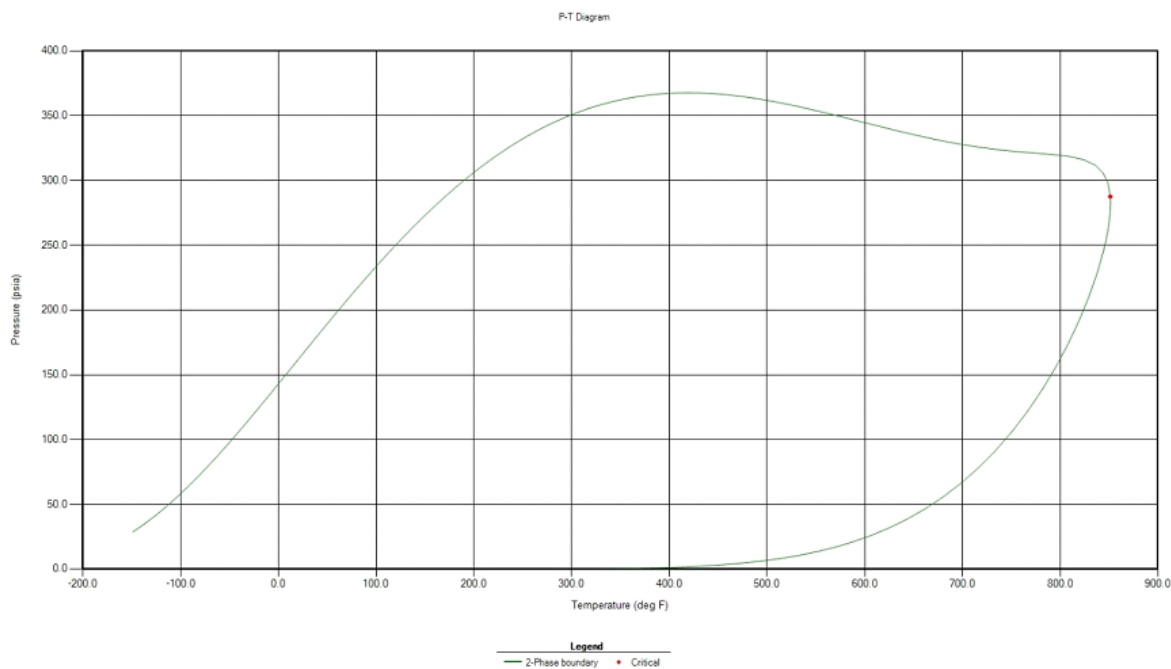
Além das propriedades PVT citadas, o simulador também retorna propriedades termodinâmicas das fases líquida e vapor das misturas estudadas, tais como massa específica, viscosidade, fator de compressibilidade, entre outras, como pode ser visto na Figura 22.

Figura 20 – Dados de saída para do envelope de fases da mistura simulada.

stability check on both phases ST = 4 : both phases stable ST = 2 : phase X unstable ST = -2 : phase Y unstable ST = -4 : both phases unstable																	
ZX,ZY = compressibility factor of L and V phase IT = number of iterations NV = specification variable number																	
IT	NV	ST	P, psia	T,deg F	ZX	ZY	$\ln(K)$ $X(i)$ $Y(i)$, FRY, VOLY										
3	15	4	172.768	32.000	0.171	0.964	1.423	2.447	0.581	-0.808	-1.791	-2.167	-3.201	-3.513	-14.539	-15.415	-16.920
							-17.997	-18.556	-20.512	-21.711	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.021	0.967	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	173.904	33.223	0.172	0.964	1.428	2.447	0.588	-0.795	-1.774	-2.149	-3.179	-3.490	-14.471	-15.343	-16.841
							-17.914	-18.471	-20.417	-21.611	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.021	0.967	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	176.770	36.313	0.173	0.964	1.440	2.446	0.606	-0.764	-1.733	-2.105	-3.124	-3.432	-14.299	-15.161	-16.643
							-17.704	-18.257	-20.180	-21.361	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.021	0.966	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	179.674	39.451	0.175	0.964	1.452	2.446	0.624	-0.732	-1.693	-2.060	-3.069	-3.373	-14.127	-14.980	-16.444
							-17.495	-18.043	-19.943	-21.111	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.021	0.966	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	182.618	42.639	0.177	0.964	1.464	2.445	0.642	-0.700	-1.652	-2.015	-3.014	-3.314	-13.956	-14.798	-16.246
							-17.285	-17.829	-19.706	-20.861	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.022	0.965	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	185.602	45.878	0.179	0.964	1.477	2.445	0.660	-0.669	-1.611	-1.970	-2.959	-3.256	-13.784	-14.617	-16.047
							-17.076	-17.615	-19.469	-20.611	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.022	0.965	0.011	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	15	4	188.624	49.169	0.181	0.964	1.489	2.444	0.678	-0.637	-1.570	-1.926	-2.904	-3.197	-13.612	-14.436	-15.849
							-16.866	-17.402	-19.232	-20.361	0.001	0.001	0.000	0.000	0.013	0.210	0.215
							0.005	0.084	0.006	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.201	0.184	0.064	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.022	0.964	0.012	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Fonte: Próprio autor.

Figura 21 – Envelope de fases gerado pelo simulador.



Fonte: Próprio autor.

Figura 22 – Propriedades termodinâmicas das fases líquida e vapor adicionais calculadas pelo simulador.

		liquid	vapour
Z-factor		0.1911	0.9654
Molar vol, m ³ /kmol	0.32839	0.32839	1.65919
MW, g/mol	212.059	212.06	16.96
Ideal H, BTU/lbmol	21675.365	21675.36	4239.70
Enthalpy, BTU/lbmol	-8738.972	-8738.97	4119.94
Ideal Cp, BTU/lbmol-R		78.7152	8.6691
Cp, BTU/lbmol-R		98.7090	9.0455
Ideal S, BTU/lbmol-R		84.7247	43.2100
Entropy, BTU/lbmol-R		55.5376	43.0524
Density, lb/ft ³		40.3128	0.6382
Viscosity, cp		1.521E+40	1.131E-02
IFT (Ref: Liquid), dyne/cm			8.0215
Phase volume %		100.0000	0.0000
Phase mole %		100.0000	0.0000

Enthalpy is zero for ideal gas at absolute zero
Interfacial tension, IFT, is referenced to phase 1

Fonte: Próprio autor.

A pressão de saturação, para as temperaturas e misturas desejadas, foi calculada e apresentada de maneira mais direta e resumida, de acordo com a Figura 23.

Figura 23 – Exemplo de pressão de saturação apresentada após simulação.

```
*****
*
*              WINPROP  2020.10
*          2020-Aug-14  18:40:15
* Computer Modelling Group Ltd., Calgary, Canada
*                      1
*****
Saturation pressure calculation

Equilibrium Properties at    205.706    psia and    68.000 deg F
      Phase Split: Liquid-Vapour

Peng-Robinson Equations of State
```

Fonte: Próprio autor.

Por fim, os dados gerados para todas as misturas simuladas foram exportados para planilhas do Excel e serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da obtenção dos envelopes de fases das misturas de gás natural e fluidos base olefina, as propriedades PVT calculadas serão discutidas e comparadas com as encontradas na literatura, buscando-se evidenciar a diferença que uma composição real de gás natural com diferentes teores de CO₂ exerce sobre as mesmas.

Portanto, este capítulo compreende a apresentação e análise dos resultados obtidos nas simulações de diferentes misturas de fluido de perfuração e gás natural, como descrito anteriormente, para o cálculo das pressões de saturação e envelope de fases. Além disso, será feita uma abordagem quanto a variação da densidade das misturas.

4.1 PRESSÃO DE SATURAÇÃO DAS MISTURAS DE GN/OLEFINA

Começando pelas pressões de saturação, mais precisamente as pressões de bolha das misturas de GN/Olefina para as diferentes temperaturas e composições simuladas, os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Analisando os resultados da Tabela 6, verifica-se que as pressões de saturação aumentam com o aumento de temperatura e fração molar de gás natural nas misturas, porém o efeito deste último é muito mais pronunciado do que o primeiro. Por exemplo, para a temperatura de 80°C, um incremento de 30% de gás natural na mistura (10% para 40%) gera um aumento de aproximadamente 1200 psia na pressão de saturação, ao passo que um aumento de 60°C na temperatura (20°C para 80°C) resulta em um acréscimo de 85,399 psia (para 10% de gás natural) até 414,223 psia (para 40% de gás natural). Em contrapartida, o aumento de CO₂ na composição do gás natural acaba por diminuir a pressão de saturação de cada mistura e, ainda que a redução nos valores seja sutil, ela se torna cada vez mais considerável conforme aumenta-se o teor de gás natural na mistura.

Tabela 6 – Pressões de saturação obtidas para cada mistura de GN/Olefina simulada.

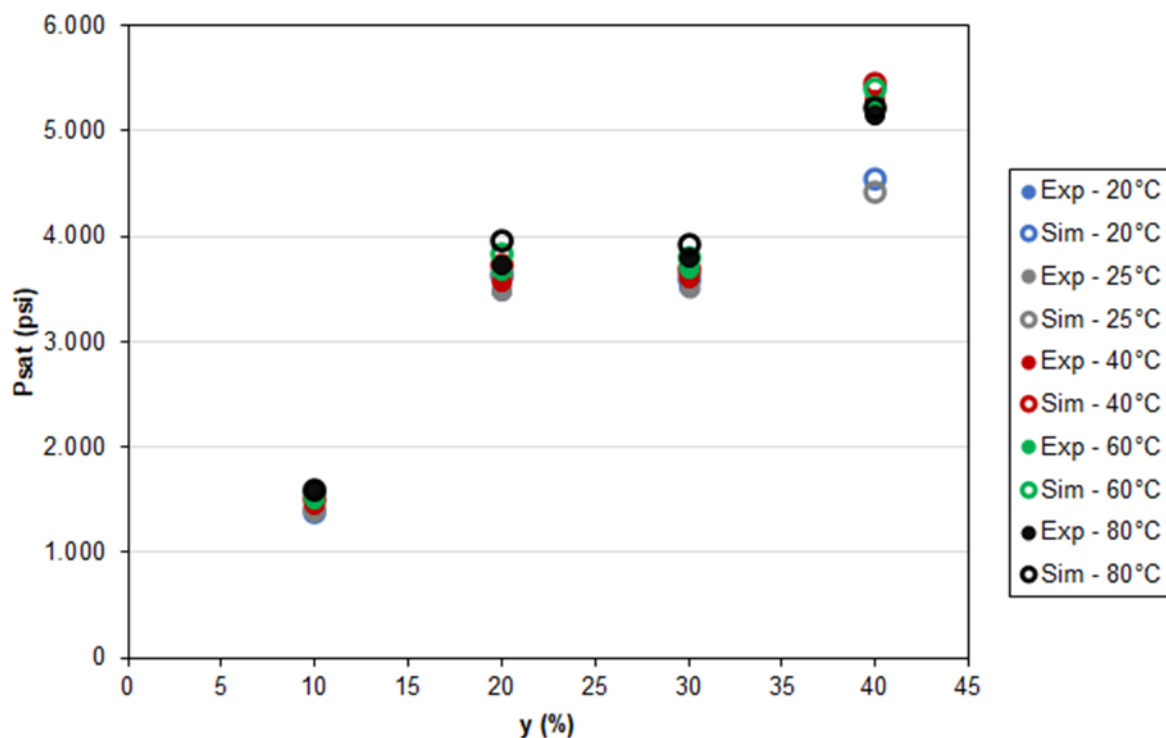
Temperatura	Fração Molar GN/Olefina	Pressão de Saturação (psia)			
		5% CO ₂	10% CO ₂	15% CO ₂	25% CO ₂
20°C 68°F	10%GN / 90%O	205,706	198,319	190,962	176,305
	20%GN / 80%O	438,029	421,643	405,350	373,039
	30%GN / 70%O	705,067	677,367	649,928	595,805
	40%GN / 60%O	1018,973	976,591	934,792	852,871
40°C 104°F	10%GN / 90%O	236,939	229,193	221,476	206,097
	20%GN / 80%O	504,896	487,753	470,698	436,849
	30%GN / 70%O	812,994	784,140	755,527	699,004
	40%GN / 60%O	1174,513	1130,701	1087,414	1002,354
60°C 140°F	10%GN / 90%O	265,608	257,73	249,881	234,234
	20%GN / 80%O	565,886	548,514	531,225	496,89
	30%GN / 70%O	910,563	881,486	852,629	795,561
	40%GN / 60%O	1313,372	1269,589	1226,279	1141,024
80°C 176°F	10%GN / 90%O	291,105	283,297	275,514	259,996
	20%GN / 80%O	619,729	602,577	585,501	551,573
	30%GN / 70%O	995,856	967,309	938,965	882,868
	40%GN / 60%O	1433,196	1390,549	1348,332	1265,141

*GN – Gás Natural; O – Olefina.

Fonte: Próprio autor.

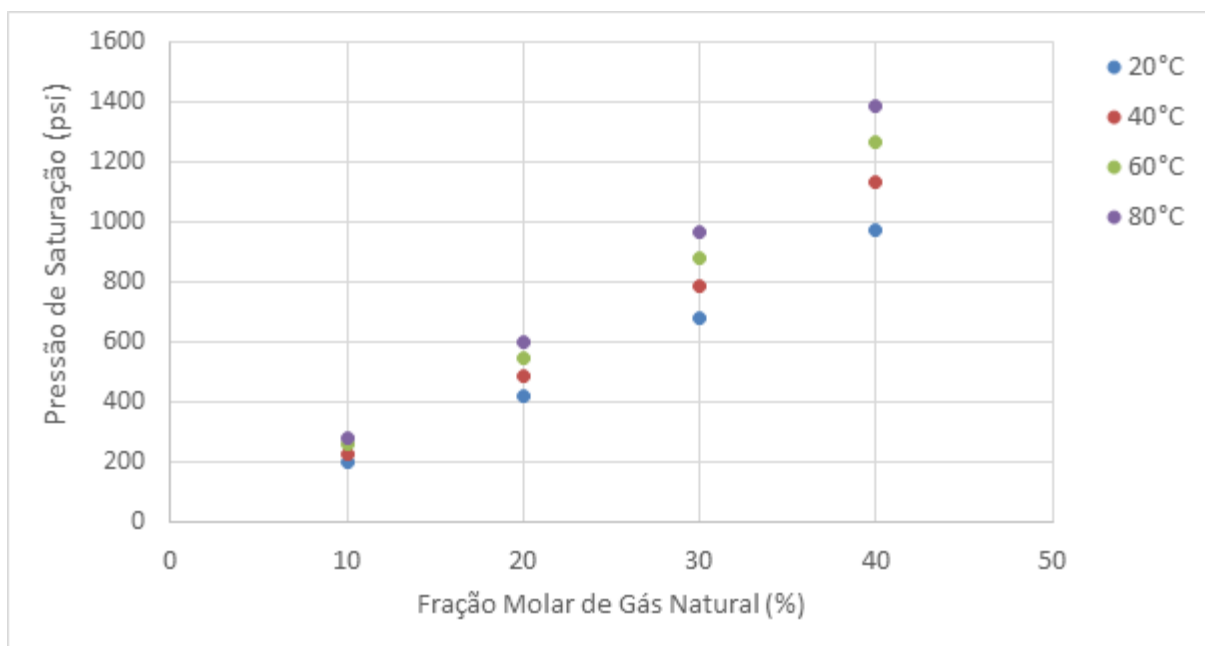
Em seu trabalho, Santos (2020) também calculou as pressões de saturação para misturas similares na mesma faixa de temperatura, porém optou por utilizar apenas o gás metano, nos mesmos teores do GN usados neste trabalho (10% a 40%), e misturas de metano/dióxido de carbono/olefina linear interna, com fração molar fixa de 10% em CO₂. Para a mistura contendo CO₂, os resultados foram os apresentados na Figura 24, ao passo que os resultados para 10% de CO₂ do presente trabalho podem ser vistos na Figura 25.

Figura 24 – Pressões de saturação (P_{sat}) experimentais (Exp) e simuladas (Sim) para misturas de CO₂/CH₄/Olefina em função da fração molar de metano (y) e da temperatura.



Fonte: Santos (2020).

Figura 25 – Pressões de saturação simuladas para misturas de GN/Olefina contendo 10% de CO₂ em função da fração molar de gás natural e da temperatura.



Fonte: Próprio autor.

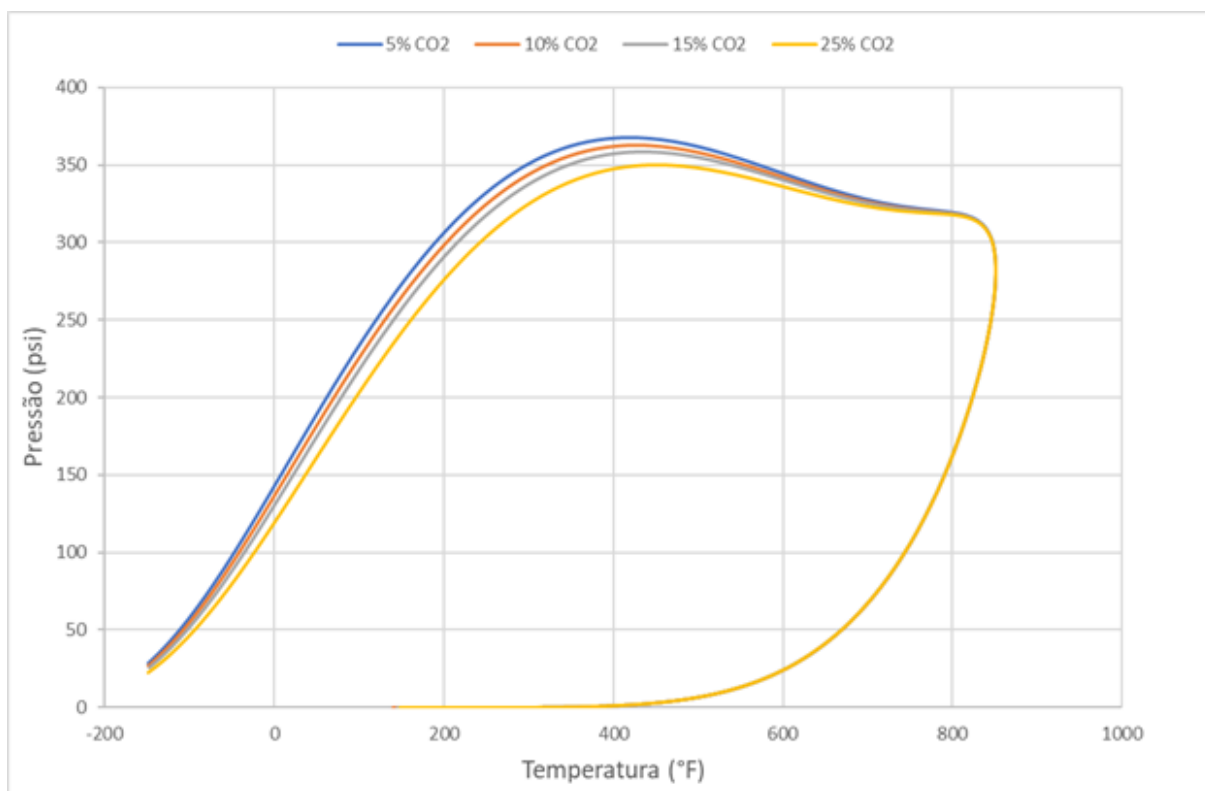
Apesar de ambos os gráficos apresentarem a mesma tendência de crescimento da pressão de saturação com o aumento da fração molar de gás na mistura e temperatura, deve-se evidenciar a grande disparidade entre os resultados encontrados nos dois trabalhos. Tal diferença pode estar relacionada principalmente a dois fatores: a composição do gás utilizado na mistura e a calibração da EDE de Peng-Robinson com dados experimentais.

Em seu trabalho, Santos (2020) utilizou apenas metano e dióxido de carbono como composição do gás misturados à olefina; enquanto o presente trabalho contou com um número maior de componentes do gás natural, chegando mais próximo com o que se encontra na prática.

Quanto à calibração da EDE com dados experimentais de CCE, ao contrário deste trabalho, Santos (2020) utilizou dados obtidos diretamente em laboratório, o que além de servir para refinar as simulações, servem como base para o cálculo de erros e comparação entre dados simulados e experimentais, ressaltando a importância de se realizar testes em laboratório paralelamente às simulações computacionais. Essa deve ter sido a principal razão para tamanha discrepância nos valores de P_{sat} obtidos no presente trabalho, pois os valores estão subdimensionados. Na prática, se observam P_{sat} muito mais elevadas à medida que se aumenta a fração de gás na mistura (BOSCHINI *et al.*, 2019; MARQUES, 2016; SANTOS, 2020).

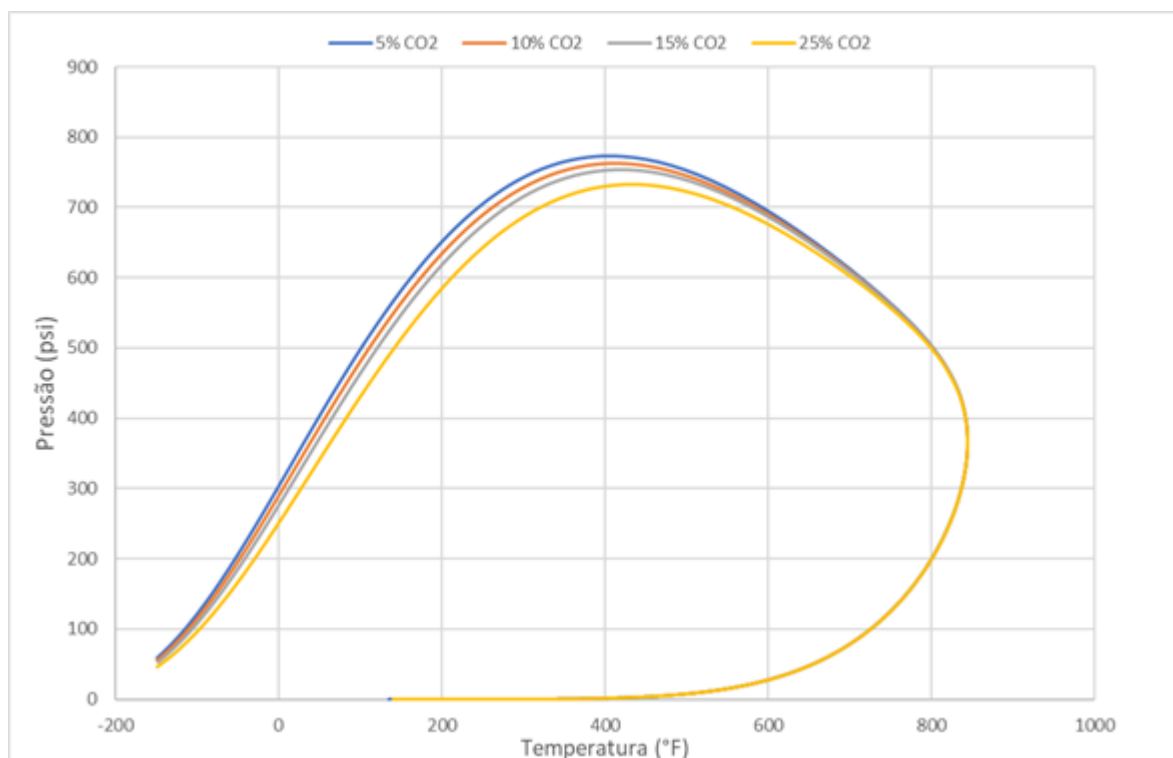
O envelope de fases é um diagrama que mostra as condições de equilíbrio entre as fases líquida e vapor dos componentes de uma mistura multicomponente e que apresentam propriedades termodinamicamente distintas. A partir do simulador CMG WinProp® foi possível construir o envelope de fases para as diferentes misturas abordadas neste trabalho. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

Figura 26 – Envelope de fases para misturas de 10%Gás Natural/ 90%Olefina.



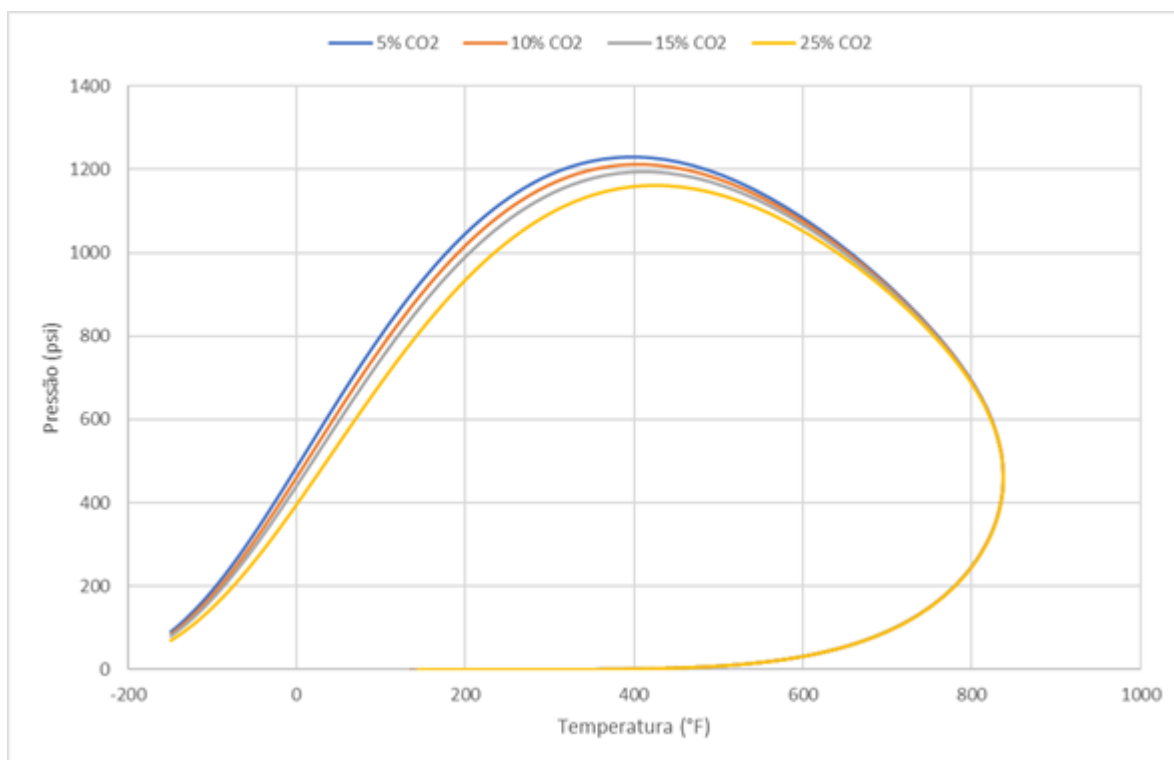
Fonte: Próprio autor.

Figura 27 – Envelope de fases para misturas de 20%Gás Natural/ 80%Olefina.



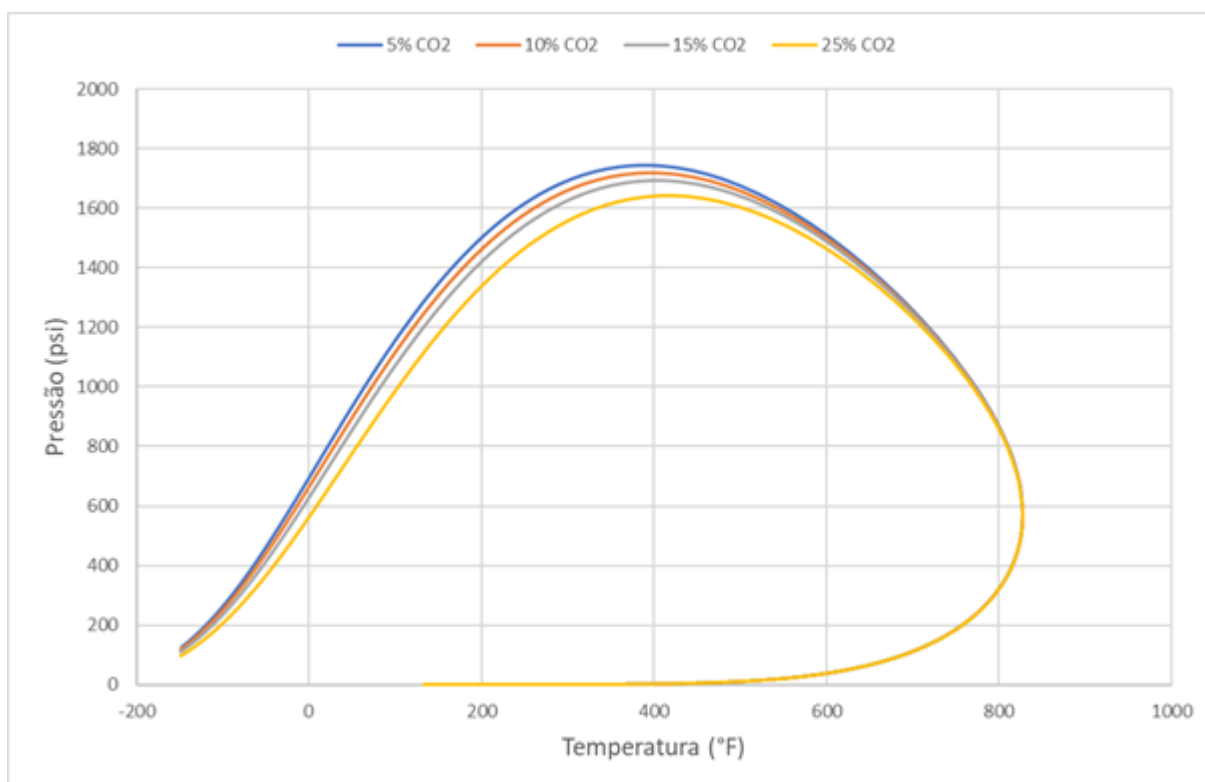
Fonte: Próprio autor.

Figura 28 – Envelope de fases para misturas de 30%Gás Natural/ 70%Olefina.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29 – Envelope de fases para misturas de 40%Gás Natural/ 60%Olefina.



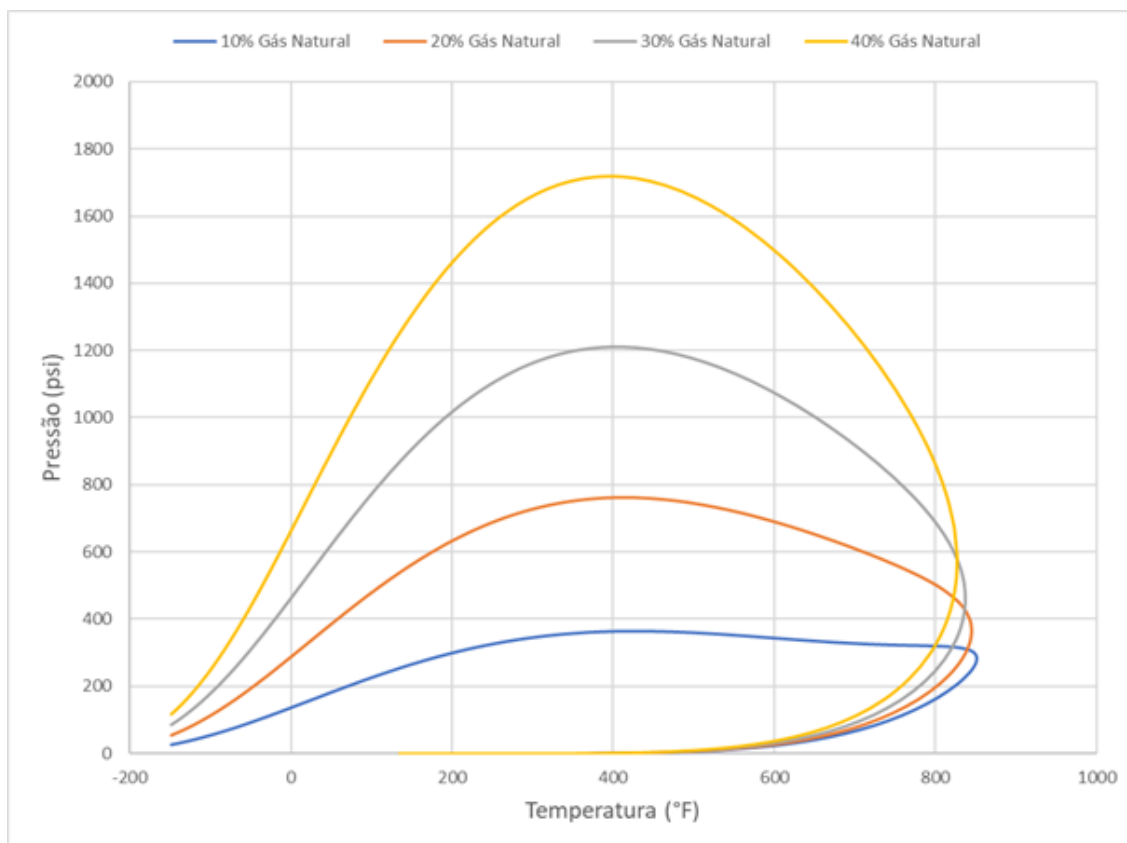
Fonte: Próprio autor.

A análise das figuras reforça visualmente o que foi mencionado anteriormente sobre as pressões de saturação calculadas, tendo em vista que cada ponto do envelope indica uma pressão de saturação e sua temperatura correspondente, tanto para as pressões de bolha como para as pressões de orvalho.

Constata-se o efeito do incremento de dióxido de carbono no gás natural reduzindo as pressões de saturação em todos os casos, com esta redução, conclui-se que em caso de invasão de gás natural proveniente da formação para dentro do poço, quanto maior for a fração molar de CO_2 presente neste gás, mais próximo da plataforma ele irá se separar do fluido de perfuração, dando pouco tempo de reação para as equipes de operação executarem medidas de controle de poço.

A Figura 30, por sua vez, ressalta a influência da variação da fração molar de gás natural nas misturas com olefina sobre as pressões de saturação. Para a temperatura de 400°F , um incremento de 10% de gás natural nas misturas gera um aumento aproximado de 400 psia na pressão de saturação das misturas, por exemplo.

Figura 30 – Comparação entre os envelopes de fase obtidos para diferentes frações molares de gás natural presentes nas misturas simuladas.



Fonte: Próprio autor.

4.2 MASSA ESPECÍFICA DAS MISTURAS DE GN/OLEFINA

Somado à pressão de saturação e envelope de fases, o simulador forneceu as densidades de cada mistura, os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidades obtidas para cada mistura.

Temperatura	% Gás Nat.	Densidade (g/cm ³)			
		5% CO ₂	10% CO ₂	15% CO ₂	25% CO ₂
20°C/68°F	10%	0,646	0,646	0,647	0,647
	20%	0,641	0,642	0,643	0,644
	30%	0,635	0,636	0,638	0,641
	40%	0,627	0,629	0,632	0,636
40°C/104°F	10%	0,640	0,640	0,641	0,642
	20%	0,635	0,636	0,637	0,638
	30%	0,628	0,630	0,631	0,634
	40%	0,620	0,622	0,624	0,629
60°C/140°F	10%	0,634	0,634	0,635	0,636
	20%	0,628	0,629	0,630	0,632
	30%	0,621	0,623	0,624	0,627
	40%	0,612	0,615	0,617	0,621
80°C/176°F	10%	0,627	0,628	0,628	0,629
	20%	0,621	0,622	0,623	0,625
	30%	0,614	0,615	0,617	0,619
	40%	0,604	0,607	0,609	0,613

Fonte: Próprio autor.

Como esperado, o aumento da temperatura teve efeito inverso sobre a massa específica das misturas de GN/Olefina. O mesmo comportamento ocorreu com o aumento da fração molar de gás natural, posto que se misturou uma fase gasosa (menos densa) em um líquido (mais denso). Por sua vez, o dióxido de carbono, em geral, influenciou muito pouco sobre os valores da massa específica da mistura de GN/Olefina, gerando incrementos na ordem de 0,001 g/cm³, mantendo-se fixas a temperatura e a fração molar de gás natural na mistura.

Em seu trabalho, Boschini *et al.* (2019) estudaram as propriedades termodinâmicas de misturas de metano/olefina para as mesmas frações molares de metano na mistura, 10% a 40%, e mesma faixa de temperaturas, 20°C a 80°C. Porém,

ao invés de utilizar um simulador computacional, foram realizados experimentos em uma célula PVT. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Pressão de saturação (P_{sat}), massa específica (ρ) e fator volume formação de óleo (B_o) para misturas de Metano/Olefina em função da temperatura e fração molar de metano y (%).

y(%)	T(°C)	P_{sat}(psi)	ρ(g/cm³)	B_o(cm³/cm³std)
10	20	1339	0,717	1,103
	25	1375	0,713	1,109
	40	1452	0,700	1,129
	60	1507	0,685	1,155
	80	1591	0,681	1,161
20	20	3456	0,640	1,250
	25	3478	0,633	1,262
	40	3559	0,622	1,285
	60	3669	0,606	1,318
	80	3729	0,593	1,348
30	20	3487	0,645	1,256
	25	3522	0,641	1,265
	40	3601	0,630	1,286
	60	3693	0,616	1,317
	80	3805	0,599	1,353
40	20	5234	0,608	1,360
	25	5236	0,605	1,367
	40	5291	0,588	1,406
	60	5238	0,573	1,443
	80	5153	0,560	1,476

Fonte: Boschini *et al.* (2019).

Analisando somente os resultados obtidos para as massas específicas (ρ) das misturas, mais uma vez observam-se discrepâncias com o presente trabalho. As diferenças se devem, possivelmente, além do fato de Boschini *et al.* (2019) terem utilizado apenas o gás metano em suas misturas, desprezando outros componentes do gás natural e a presença de CO₂ no mesmo, ter optado por realizar experimentos em laboratório, em detrimento ao uso de simulação computacional.

5 CONCLUSÕES

Durante as operações de perfuração, caso a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração seja menor que a pressão de poros da formação, pode ocorrer a invasão de fluidos (em especial o gás natural) para dentro do poço e ocasionar um *kick*. Se por um lado os fluidos de perfuração de base sintética apresentam benefícios, como conceder maior lubricidade às brocas, por outro eles acabam dificultando a identificação de *kicks*, pois os fluidos da formação se solubilizam facilmente neles em altas pressões e temperaturas, sendo detectados apenas quando se separam em profundidades menores. Posto isso, é fundamental conhecer as propriedades termodinâmicas de tais misturas, sobretudo as pressões de saturação e envelope de fases, com o intuito de se prever em qual profundidade o gás sairá de solução e tomar as medidas de controle de poço necessárias.

No presente trabalho, através do simulador computacional CMG WinProp® foram obtidas as pressões de saturação, envelope de fases e densidades para diferentes misturas de gás natural e olefina, uma base de fluido de perfuração sintético. As frações molares de gás natural variaram de 10% a 40% em temperaturas de 20°C a 80°C e, para simular situações encontradas no Pré-Sal brasileiro, utilizou-se uma composição real de gás natural, com teores de dióxido de carbono variando de 5% a 25%.

Observou-se que as pressões de saturação das misturas aumentaram com a temperatura e fração molar de gás natural. Em contrapartida, o incremento de CO₂ na composição do gás natural teve efeito contrário, diminuindo os valores de pressão de saturação. Tais comportamentos puderam ser verificados nos envelopes de fases construídos para as misturas estudadas.

Quanto às massas específicas das misturas, os resultados obtidos também se comportaram como esperado. Houve diminuição conforme aumentou-se as temperaturas e frações molares de gás natural na mistura. No entanto, o incremento de CO₂ nas misturas teve pouca influência sobre o resultado, diminuindo sutilmente os valores de massa específica encontrados.

Por fim, posto a disparidade entre os resultados encontrados neste trabalho quando comparados com trabalhos semelhantes dentro do mesmo tema, recomenda-se que estudos futuros sejam claros quanto às composições alimentadas no simulador, além de tentarem utilizar dados experimentais de CCE para calibração da EDE.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal**. ANP, 2020.

ATOLINI, T. M. **Estudo de comportamento PVT de misturas de metano em emulsões base N-parafina a altas temperaturas, pressões e concentrações de metano**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BARKER, J. W.; GOMEZ, R. K. Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations. **Journal of Petroleum Technology**, 1989.

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., Adam T. et al. **Applied drilling engineering**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1986.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA)/ INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Instrução Normativa Nº 1, de 2 de janeiro de 2018**. Define diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalhos e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás, estabelece o Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalhos, e dá outras providências. [S. l.], Ed. 8, Seção 1, p. 7-8-58, 11 jan. 2018.

CMG, Computer Modeling Group Ltd. **Winprop® User Guide**. Version 2010. 2014.

DEMIRDAL, B.; CUNHA, J. C. Olefin-based synthetic-drilling-fluids volumetric behavior under downhole conditions. **SPE Drilling and Completion**, v. 24, n. 02, p. 239-248, 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**, v. 48, n. 02, p. 8-14, 2009b.

DEMIRDAL, B.; MISKA, S; TAKACH, N; CUNHA, J. C. Drilling fluids rheological and volumetric characterization under downhole conditions. **Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference**, 2007.

DUARTE, A. C. R. S. S. B. **PVT Properties Study of Mixture of Methane and Glycerin Based Drilling Fluids**. Master Thesis, Unicamp, 2020.

FIGUEIREDO, M. et al. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 10, n. 10, p. 2251-2265, 2013.

FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. SS: Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead. **Offshore Technology Conference**, 2009.

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

MA, Z. et al. Gas Kicks in Non-Aqueous Drilling Fluids: A Well Control Challenge. **IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition**, 2018. IADC/SPE-189606-MS.

MANIKONDA, K. et al. A gas kick model that uses the thermodynamic approach to account for gas solubility in synthetic-based mud. **SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition**, 2021. SPE/IADC-202152-MS.

MARQUES, D. A. **Estudo das Propriedades Termodinâmicas de Misturas de Metano em Olefina Linear**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 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 and Completion**, v. 33, n. 03, p. 230-240, 2018.

MATTHEWS, W.R. How To Handle Acid Gas H₂S and CO₂ Kicks. **Petroleum Engineering International**, Nov. 15, 1984.

MCCAIN JR., William D. **Properties of petroleum fluids**. 1990.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 29 de out. 2021.

RAMALHO, A. **Produção do pré-sal bate novo recorde em setembro, segundo ANP**. Valor Econômico, [S.l.], 2021. Disponível em: <<https://valor.globo.com/brasil/noticia/2021/10/21/producao-do-pre-sal-bate-novo-recorde-em-setembro-segundo-anp.html>> Acesso em: 23 out. 2021.

REHM, Bill et al. **Managed pressure drilling**. Elsevier, 2013.

ROSA, Adalberto José; CARVALHO, Renato de Souza; XAVIER, José Augusto Daniel. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2006.

SANTOS, C. N. **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 para obtenção do diploma de Engenharia de Petróleo, São Paulo, SP, 2020.

WAKEHAM, W. A.; CHOLAKOV, G. S.; STATEVA, R. P. **Liquid Density and Critical Properties of Hydrocarbons Estimated from Molecular Structure**. 2002.

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

ANEXO A – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Nesta seção estão sintetizadas as propriedades termodinâmicas que serão estudadas no presente trabalho para diferentes misturas de fluido de perfuração base olefina e gás natural.

A.1 Pressão de Saturação

De acordo com Rosa, Carvalho e Xavier (2006), a pressão de saturação é o valor da pressão na qual a fase líquida ou gasosa se apresenta em seu limite de saturação.

Caso a pressão de saturação seja igual a pressão de bolha da mistura, tem-se o limite de saturação de vapor no líquido e, caso a pressão de saturação seja igual a pressão de orvalho da mistura, tem-se o limite de saturação de líquido no vapor; podendo ambas serem determinadas experimentalmente (ATOLINI, 2008).

A.2 Solubilidade Gás – Óleo

Segundo McCain Jr. (1990) e Rosa, Carvalho e Xavier (2006), o volume de gás dissolvido no óleo em condições de reservatório é chamada razão de solubilidade gás – óleo (R_s). Partindo-se disso, a razão de solubilidade de gás no fluido de perfuração em função da temperatura, pressão e fração molar de gás será expressa pelo R_s a partir da Equação A.1.

$$R_s = \frac{V_{g,sc}}{V_{o,sc}} = \frac{\text{volume de gás nas condições padrão}}{\text{volume de fluido de perfuração nas condições padrão}} \quad (\text{A.1})$$

A.3 Fator Volume de Formação de Óleo

O volume de óleo que chega à superfície é menor do que o volume de óleo que sai do reservatório e entra no poço. Isso ocorre devido não somente à diferença de temperatura e pressão entre a superfície e fundo do poço, mas também pela liberação de gás dissolvido no óleo conforme a pressão é reduzida a partir do reservatório até a superfície. É definido como sendo o volume de óleo em condições de reservatório necessário para produzir 1 barril de óleo em condições padrão de temperatura e pressão, de acordo com a Equação A.2 (MCCAIN JR., 1990). No caso dos fluidos de perfuração, este parâmetro representa o volume de gases que se dissolveram no fluido durante sua passagem pelo poço.

$$B_o = \frac{V_{o,\text{reservatório}}}{V_{o,\text{superfície}}} = \frac{\text{volume de óleo+gás dissolvido em condições de reservatório}}{\text{volume de óleo em condições padrão de superfície}} \quad (\text{A.2})$$

As unidades utilizadas são res bbl/STB (*barrels of oil in reservoir conditions per barrel of stock tank oil*) ou m³/m³std no SI.

A.4 Fator Volume de Formação de Gás

O fator volume de formação de gás expressa a expansão do gás quando transportado do reservatório até a superfície devido à redução de pressão (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). É calculado a partir da razão entre o volume ocupado pelo gás nas condições de reservatório e o volume ocupado em condições de superfície, segundo a Equação A.3.

$$B_g = \frac{V_{g,\text{res}}}{V_{g,\text{sup}}} = \frac{\text{volume de gás em condições de reservatório}}{\text{volume de gás em condições de superfície}} \quad (\text{A.3})$$

Universidade de São Paulo

Engenharia de Petróleo – Escola Politécnica

Número: 8586541

Data: 20/01/2022



Simulação PVT de Misturas de Gás Natural e Fluido de Perfuração Base Olefina

Rafael Alex Chieza

Orientador: Prof. Dra. Nara Angélica Policarpo

Artigo Sumário referente à disciplina PMI3349 – Trabalho de Conclusão de Curso II
Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Resumo

Durante as operações de perfuração, caso a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração seja menor que a pressão de poros da formação, pode ocorrer o influxo de fluidos da formação (em especial o gás natural) para dentro do poço, vindo a ocasionar um kick. Atualmente, dentre os fluidos de perfuração de base sintética (FBS), as olefinas têm sido a base mais utilizada na indústria do petróleo. Ainda que apresentem diversos benefícios frente aos fluidos aquosos, os FBSs acabam por mascarar a invasão de fluidos da formação para dentro do poço, pois estes se solubilizam facilmente neles devido à composição orgânica de ambos. Frente a isso, a modelagem termodinâmica e caracterização de tais misturas (gás natural e fluido de perfuração) são essenciais no entendimento e previsão dos cenários que possam ocorrer durante a perfuração de poços. O presente trabalho consiste no estudo do comportamento de fases de misturas de gás natural (GN) e olefina. Para as misturas de GN/Olefina utilizou-se uma composição real de GN, variando-se o teor de dióxido de carbono (CO_2) no GN de 5% a 25% (em mol), com objetivo de simular condições encontradas no Pré-Sal brasileiro. Além disso, a fração molar de gás natural nas misturas variou de 10% a 40% e as temperaturas, de 20°C a 80°C. Através de simulação computacional utilizando o software CMG WinProp®, obtiveram-se as pressões de saturação (P_{sat}), envelopes de fases e massas específicas de cada mistura. Os resultados mostraram que as pressões de saturação variaram de 176 psia a 1433 psia e aumentaram com o aumento de temperatura e fração molar de gás natural nas misturas, ao passo que diminuíram com o incremento no teor de CO_2 na composição de GN, o que pode ser verificado com a construção dos envelopes de fases. No entanto, devido a não utilização de dados experimentais na calibração da equação de estado de Peng-Robinson, os valores de P_{sat} foram subestimados quando comparados com dados experimentais da literatura em condições similares. Por sua vez, a massa específica das misturas encontrada foi da ordem de 0,6 g/cm³ e diminuiu com o aumento da temperatura e fração molar de gás natural, sendo que o aumento da fração molar de dióxido de carbono teve pouca influência sobre esta propriedade.

Abstract

During drilling operations, if the hydrostatic pressure exerted by the drilling fluid become less than the formation pore pressure, the influx of formation fluids (especially natural gas) into the well may occur, causing a kick. Currently, among the synthetic-based drilling fluids (SBDF), olefins have been the most used base in the oil industry. Although they present several benefits against aqueous fluids, SBDFs end up masking the invasion of formation fluids into the well, as these are easily solubilized in them due to the organic composition of both. In view of this, thermodynamic modeling and characterization of such mixtures (natural gas and drilling fluid) are essential in understanding and predicting kick scenarios that may occur during well drilling. The present work consists in the study of the phase behavior of natural gas (NG) and olefin mixtures. For the NG/Olefin mixtures, a real NG composition was used, varying the content of carbon dioxide (CO_2) in the NG from 5% to 25% (in mol), in order to simulate conditions found in the Brazilian Pre-Salt. Furthermore, the molar fraction of natural gas in the mixtures ranged from 10% to 40% and the temperatures from 20°C to 80°C. Through computer simulation using CMG WinProp® software, saturation pressures (P_{sat}), phase envelopes and densities of each mixture were obtained. The results showed that saturation pressures ranged from 176 psia to 1433 psia and increased with increasing temperature and molar fraction of natural gas in the mixtures, while decreasing with increasing CO_2 content in the NG composition, which may be verified with the construction of the phase envelopes. However, due to the non-use of experimental data in the calibration of the Peng-Robinson equation of state, the P_{sat} values were underestimated when compared with experimental data from the literature under similar conditions. In turn, the

density of the mixtures found was of the order of 0.6 g/cm^3 and decreased with the increase in temperature and molar fraction of natural gas, and the increase in the molar fraction of carbon dioxide had little influence on this property.

Introdução

Em 2021, a exploração do Pré-Sal ultrapassou a marca de 70% de toda a produção de petróleo em território brasileiro (RAMALHO, 2021), sendo a exploração em águas profundas e ultra profundas o foco a longo prazo da indústria de petróleo no Brasil. Frente às dificuldades impostas pela exploração em ambientes com pressões e temperaturas extremas, surgiu a necessidade de desenvolver novas tecnologias ligadas à área de perfuração de poços. Uma destas compreende os fluidos de perfuração, os quais têm como principais funções o resfriamento e lubrificação das brocas, o carregamento de cascalhos para a superfície e, sobretudo, a manutenção da pressão hidrostática do poço em uma faixa entre a pressão dos poros e a pressão da formação.

Atualmente, os fluidos de perfuração líquidos são divididos entre fluidos aquosos e não aquosos. Dentre os não aquosos, encontram-se os fluidos de base sintética tais como as parafinas e olefinas. Os fluidos de perfuração sintéticos olefínicos têm sido os mais utilizados nas perfurações em águas profundas e ultra profundas devido à performance técnica e exigências questões ambientais (BOURGOYNE JR. et al., 1986; BRASIL, 2018; MARQUES, 2016).

Durante as operações de perfuração, pode ocorrer a invasão de gás natural presente nas formações para dentro do poço. Essa ocorrência é chamada de kick e, uma vez que ocorre, o gás natural atinge a superfície misturado ou não ao fluido de perfuração. O kick pode ocorrer principalmente quando a pressão hidrostática exercida pelo fluido de perfuração se torna menor que a pressão de poros da formação e, conforme o gás solubilizado ascende dentro do poço em direção à superfície, ele pode se separar ocupando espaço antes preenchido apenas por fluido de perfuração, reduzindo a pressão hidrostática exercida pela coluna de fluido e permitindo a invasão de mais gás vindo da formação; forma-se um efeito cascata que necessita de correção imediata com medidas de controle de poços (MATTHEWS, 1984). Caso não seja controlado, o kick pode evoluir para um blowout, causando acidentes com sérios prejuízos tanto econômicos e materiais, quanto humanos e ambientais (BOURGOYNE JR. et al., 1986). Um dos problemas relacionados ao uso de fluidos de perfuração sintéticos, como as olefinas, está justamente no fato do gás da formação se solubilizar nele muito facilmente em altas temperaturas e altas pressões, não sendo de fácil detecção a ocorrência do kick, com os gases sendo liberados tardiamente nas proximidades da plataforma (ATOLINI, 2008; MANIKONDA et al., 2021; MARQUES, 2016).

Diante disso, é de suma importância durante as operações de controle de poço auferir quanto de gás está sendo dissolvido no fluido de perfuração, em que ponto ele será liberado e em qual aumento pressão isto acarretará. Portanto, estudar as propriedades PVT (Pressão, Volume, Temperatura), ou seja, o comportamento termodinâmico dos fluidos de perfuração quando misturados ao gás da formação é essencial para realizar estes cálculos e, por consequência, manter a segurança das operações de perfuração. Estes dados, além de contribuir para a detecção prévia de kicks, podem ser utilizados para definir qual fluido de perfuração se adequa melhor às condições em que se irá perfurar os poços de petróleo, além de poderem servir de base para simuladores computacionais de kicks, os quais são empregados para treinamento e previsão do comportamento dos fluidos (ATOLINI, 2008).

Dando continuidade ao estudo realizado por Santos (2020), no qual a autora calculou as propriedades PVT de misturas de metano e dióxido de carbono em olefina, mantendo fixas as frações molares de dióxido de carbono, o presente trabalho busca dar um passo à frente, calculando as mesmas propriedades, porém utilizando uma composição real de gás natural e variando a fração molar de CO_2 , simulando o que é muitas vezes encontrado nos reservatórios brasileiros do Pré-Sal. Portanto, este trabalho tem por objetivo simular o comportamento termodinâmico de misturas de gás natural com fluidos de perfuração base olefina, através de simulação computacional utilizando o software CMG WinProp® para diferentes composições de misturas de gás natural com olefina, variando-se o teor de CO_2 presente no gás natural (5% a 25% em mol), o teor de gás natural na mistura (10% a 40%) e as temperaturas (20°C a 40°C).

Revisão Bibliográfica

Fluido de Perfuração

Inicialmente, os fluidos de perfuração à base água (WBM – Water Based Mud) eram a única opção disponível comercialmente, porém com o desenvolvimento de novas tecnologias, por volta de 1942, foi introduzido no mercado os fluidos de base óleo (OBM – Oil Based Mud), os quais apresentavam como principal vantagem a garantia de melhor lubrificidade à broca durante a perfuração. No entanto, estes eram muito mais tóxicos ao ambiente marinho e, com o enrijecimento das legislações ambientais, acabaram banidos em muitos países ou gerando custos adicionais muito altos para o tratamento e descarte dos cascalhos carregados à superfície. Neste cenário, foram desenvolvidos os fluidos de perfuração sintéticos (SBM – Synthetic Based Mud), como as parafinas e as olefinas, os quais deveriam apresentar o mesmo desempenho dos OBMs e ao mesmo tempo atenderem as

legislações ambientais mais rigorosas impostas (DUARTE, 2020).

Fluidos de perfuração são a barreira primária contra o influxo de fluidos provenientes da formação (kicks), sendo assim, entender o comportamento termodinâmico destas misturas é essencial para detectar a ocorrência de kicks e planejar como ele deverá ser circulado para fora do poço de maneira controlada. A solubilização de gás da formação no fluido de perfuração altera diretamente suas propriedades PVT, sobretudo a densidade, influenciando na pressão hidrostática e de circulação exercida e comprometendo a segurança da operação. Portanto, tendo em vista que os fluidos sintéticos são especialmente mais sensíveis às mudanças de temperatura e pressão, ressalta-se mais uma vez, a importância de entender seu comportamento nestas condições.

Em seu estudo, Demirdal et al. (2007) buscaram determinar os efeitos da pressão e temperatura nas propriedades volumétricas de fluidos de perfuração, estabelecendo comparações entre n-parafinas puras e fluidos de perfuração sintéticos à base de parafinas (emulsionado em água e com aditivos). Para tal, foi montado um sistema PVT no qual os fluidos, ambos com massa específica de 8,6 lb/gal (1,03 g/cm³), foram inseridos e submetidos a temperaturas variando de 80°F (26,67°C) a 280°F (137,8°C), com incrementos de 40°F (4,4°C), e pressões variando de 0 a 5000 psig (com incrementos de 500 psig). Os pesquisadores observaram a variação da densidade do fluido de perfuração com base parafínica para as diferentes faixas de temperatura e pressão. Notou-se a significativa diminuição da densidade com o aumento da temperatura e pressão, comprovando sua elevada compressibilidade, e também a sobreposição dos efeitos da temperatura aos da pressão, visto que a baixas pressões, um breve aumento da temperatura resulta numa grande variação de densidade do fluido. Dando sequência aos estudos com fluidos de perfuração sintéticos, Demirdal e Cunha (2009a) realizaram novamente testes em células PVT. Porém, desta vez, utilizando duas olefinas diferentes, alfa linear (LAO) e linear interna (IO), a partir das quais são fabricados fluidos de perfuração utilizados em condições extremas de temperatura e pressão. As pressões e temperaturas utilizadas no experimento variaram desde condições de superfície até condições de fundo de poço. Feitos os experimentos, compararam os resultados obtidos para a variação de massa específica com outros fluidos, como água, óleo mineral, óleo diesel número 2 e óleo base parafina. Dentre as diferentes faixas de temperatura utilizadas, os pesquisadores obtiveram os resultados que ilustram bem os extremos aos quais os fluidos de perfuração são submetidos (condições de superfície e fundo de poço). Por fim, concluíram que a massa específica de óleos sintéticos é muito mais sensível às condições extremas de fundo de poço do que de outros fluidos, como água e óleo mineral. Assim, como os fluidos de perfuração sintéticos são constituídos majoritariamente por óleos sintéticos, como as n-parafinas e olefinas, é esperado que suas densidades também sejam mais sensíveis que as dos fluidos base água e óleo. Além disso, a ampla faixa de temperatura utilizada nos experimentos permitiu verificar que as densidades dos fluidos diferem muito entre condições de superfície e fundo de poço; e que qualquer aumento de pressão e temperatura não previsto irá influenciar de maneira significativa nas propriedades volumétricas dos fluidos, podendo impactar as operações de perfuração.

Managed Pressure Drilling (MPD) é um processo adaptativo de perfuração cada vez mais usado para controlar de forma precisa o perfil de pressão anular ao longo do poço, utilizando, dentre outros equipamentos, sistemas fechados e pressurizados de circulação de fluido de perfuração, com o objetivo principal de se evitar o influxo de fluidos para dentro do poço (*kick*) (REHM et al., 2013). Sendo assim, para o emprego bem-sucedido desta técnica, as estimativas de densidade de circulação equivalente (ECD – *Equivalent Circulating Density*) e pressões exercidas pelos fluidos de perfuração, tanto em condição estática quanto dinâmica, são de extrema importância.

Diante disso, Demirdal e Cunha (2009b) realizaram novo estudo comparando as diferenças entre as características volumétricas e reológicas, sendo a viscosidade a mais relevante dentre elas, de n-parafinas em condições de superfície e fundo de poço e sua influência sobre operações empregando MPD. Constataram que os efeitos da temperatura sobre estas propriedades são mais significantes que os da pressão, sobretudo em temperaturas abaixo de 65°C, compreendidas pela região em que os *risers* estão instalados. E, utilizando condições de fundo de poço, conseguiram estimar com precisão a densidade de circulação equivalente e perda de pressão de circulação dos fluidos, concluindo que, uma vez que os cálculos de ECD e perda de pressão são geralmente realizados com base nas condições de superfície, utilizando parâmetros constantes, eles apresentam resultados errôneos, fornecendo estimativas abaixo da realidade e, consequentemente, dados imprecisos sobre a perda de circulação.

Como mostrado até o momento, as variações de temperatura e pressão possuem grande influência sobre as propriedades volumétricas e reológicas dos fluidos de perfuração. No entanto, em condições reais de operação os fluidos podem não permanecer puros ao longo da perfuração, como quando ocorre influxo de gases de formações permeáveis para dentro do poço. Sendo assim, posto que ocorre a dissolução de gás natural no fluido de perfuração de base sintética, torna-se necessário estudar também a influência deste fenômeno sobre suas propriedades.

Segundo Vieira et al. (2005, apud FIOREZE et al., 2013), o gás natural apresenta composição variável de campo para campo, de acordo com a matéria orgânica que lhe deu origem, sendo composto majoritariamente de gás metano, mas podendo também conter frações significativas de dióxido de carbono (12%), como observado em campos do Pré-Sal brasileiro (FORMIGLI FILHO; PINTO; ALMEIDA, 2009). Neste contexto, Atolini (2008) estudou o comportamento termodinâmico de misturas de gás metano e fluido de perfuração sintético base n-parafina em diferentes faixas de temperatura, pressão e composição de mistura. Munida de um aparato

experimental PVT e simuladores computacionais comerciais, como o CMG WinProp® e o PVT Pro + PVTz, a autora obteve valores de pressão de saturação, solubilidade, densidade e fator volume de formação de óleo e gás para as diferentes misturas, comparando, ao final, os resultados. Através do diagrama de pressão de saturação versus composição da mistura metano/n-parafina, Atolini (2008) constatou o aumento da pressão de saturação junto à temperatura, mas também uma inversão deste comportamento para altos teores de metano nas misturas. No caso dos simuladores computacionais, para frações molares até 95% (aproximadamente) de metano na mistura, a pressão de saturação aumenta diretamente com a temperatura e, acima deste valor, ela passa a ter comportamento inversamente proporcional à temperatura. Para os resultados experimentais, o mesmo foi observado por volta de 90% molar de metano, concluindo-se que os simuladores computacionais apresentam resultados próximos aos experimentais, ainda que contenham erros.

Marques *et al.* (2018) realizaram estudo semelhante, porém visando estudar o comportamento termodinâmico de fluidos base olefina em diferentes misturas com gás metano à diferentes faixas de temperatura e pressão. Os resultados obtidos mostraram que os efeitos da temperatura sobre solubilidade de gás não puderam ser notados para pressões abaixo de 34 MPa (5000 psi), porém tiveram grande influência tanto sobre a densidade, quanto sobre o fator volume de formação ao longo de toda faixa de pressão empregada nos experimentos. Ao final, compararam os dados obtidos com misturas de metano/n-parafina e metano/misturas de ésteres, ressaltando a maior sensibilidade a variações de temperatura e pressão das misturas metano/olefina com relação às misturas metano/n-parafinas; e concluindo que o gás metano é menos solúvel em olefinas, sugerindo que o uso de fluidos de perfuração base olefina contribuem para uma detecção mais rápida de *kicks* quando comparado à fluidos de perfuração base n-parafina e base éster.

Como apresentado nesta seção, os fluidos de perfuração sintéticos são muito sensíveis às variações de pressão e temperatura, sobretudo no que tange à sua densidade, cientificamente denominada de massa específica. Tanto na perfuração convencional como na perfuração com o emprego de técnicas modernas como o MPD, exige o controle rigoroso da pressão estática como de circulação dos fluidos de perfuração dentro do poço, mantendo-a rigorosamente na faixa compreendida pela pressão de poros e pressão de fratura da formação a fim de se prevenir tanto danos à formação, quanto invasão de fluidos para dentro do poço. Neste cenário, quaisquer mudanças imprevistas quanto às propriedades reológicas e volumétricas dos fluidos de perfuração podem vir a comprometer toda a operação de perfuração, sendo de extrema relevância defini-las e prevê-las para as mais diversas condições que possam vir a ser enfrentadas.

Detecção de Kicks e Controle de Poços

A detecção precoce de kicks desempenha papel fundamental nas operações de controle de poço, pois quanto menores os volumes mais fáceis serão controlados e mais prováveis de não excederem a capacidade operacional dos equipamentos da plataforma.

Como visto na seção anterior, gases da formação se solubilizam muito facilmente em fluidos de perfuração base sintética e, apesar de haver aumento na vazão de retorno do poço, sua assinatura é muito menos pronunciada quando são utilizados esses tipos de fluidos de perfuração que, por consequência, faz com que o kick seja detectado tardiamente quando a mistura já está próxima à superfície.

Na perfuração convencional, os indicadores mais importantes para se detectar um kick são a aceleração do fluxo de fluidos provindos do poço, ou seja, um incremento no volume de fluido de retorno e variações na pressão das bombas. Após as vazões de retorno serem checadas e o kick confirmado, o blowout preventer (BOP) é acionado para fechar o poço. No caso de técnicas modernas de perfuração, como o MPD, as pressões anulares e no fundo do poço podem ser controladas quase que instantaneamente, permitindo um controle dinâmico do poço e não sendo necessário o emprego de técnicas tradicionais (MA *et al.*, 2018).

Em seu trabalho, Ma *et al.* (2018) buscaram simular os efeitos da solubilidade do gás da formação sobre a detecção e manejo de kicks. Para tal, duas situações de influxo de gás foram simuladas, uma em que são utilizadas técnicas convencionais de perfuração e outra na qual é empregada o MPD, mantendo sempre a pressão de fundo constante (*constant bottom-hole pressure* – CBHP), atuando na ECD com aplicação de contrapressão no espaço anular, mantendo-se o fluxo das bombas a fim de aumentar a pressão hidrostática no fundo do poço e conter a invasão de fluidos. Em ambas as situações, foi comparado o uso de fluidos de perfuração sintéticos (SBM – *synthetic-based mud*) e aquosos (WBM – *water-based mud*). Os pesquisadores usaram um poço direcional *offshore*. Os fluidos de perfuração aquoso e sintético estudados possuíam ambos massa específica iguais a 12,6 lb/gal, com este último tendo uma razão óleo/água de 70/30 (% vol.). Além disso, foi assumido que ambos os fluidos possuíam propriedades reológicas idênticas e que o influxo de gases consistiria apenas de gás natural com densidade relativa de 0,65. A análise dos resultados para ambos os casos simulados permitiu aos autores concluir que o influxo de gás se solubilizou quase que completamente no SBM, atrasando a detecção do *kick*. Para ambos os cenários de controle de poço, o gás do reservatório se separou do SBM muito próximo à superfície, resultando em um aumento repentino de *pit gain*, aumento da vazão de retorno e pressão, deixando pouco tempo hábil para as equipes detectarem o influxo e reagirem a ele com medidas de controle (MA *et al.*, 2018). Com o trabalho de Ma *et al.* (2018), verifica-se a relevância da solubilidade de gases da formação em fluidos de perfuração

não-aquosos na detecção de *kicks* e operações de controle de poço, assim como outras propriedades termodinâmicas relacionadas.

Metodologia

O presente trabalho compreende a simulação computacional das propriedades PVT para diferentes misturas de gás natural e olefinas, que compõem a base de fluidos de perfuração sintéticos. Para isso foi utilizado o CMG WinProp®, que é um pacote computacional comercial para simulação de comportamento PVT de misturas de fluidos.

Planejamento das Simulações

O trabalho consistiu na obtenção do envelope de fases, pressões de saturação e massas específicas para diferentes misturas de gás natural (GN), com variação no teor de dióxido de carbono (CO₂), e olefina linear interna. Nas simulações, a temperatura também variou entre 20°C e 80°C para cada mistura, valores usuais em reservatórios.

O fluido de perfuração sintético utilizado nas simulações foi a olefina linear interna (IO – *Internal Olefin*), que tem sido a base de fluido sintético mais utilizada mundialmente nas perfurações (MARQUES, 2016) e por restrições ambientais sobre outros fluidos (BRASIL, 2018). A olefina linear interna é uma mistura de alcenos com uma dupla ligação interna na cadeia de carbonos, que varia usualmente entre 14 e 18 átomos de carbono. A composição molar exata da olefina empregada nas simulações foi obtida a partir de relatórios internos de um projeto desenvolvido em parceria com a Unicamp e a Petrobras e, por motivo de sigilo de pesquisa, não pode ser divulgada. Por sua vez, as propriedades de tais compostos, como temperatura, pressão e volume críticos, ponto de bolha, fator acêntrico e densidade relativa necessárias para alimentar o simulador, foram obtidas de NIST (2021), Yaws (2008) e Wakeham, Cholakov e Stateva (2002).

Quanto ao gás natural utilizado nas simulações, recorreu-se ao artigo de Barker e Gomez (1989), no qual é apresentada a composição de uma amostra de GN de um reservatório do Golfo do México (Tabela 4). Segundo ANP (2020), a ocorrência de CO₂ em excesso no gás natural é anômala nos Campos do Pré-Sal Brasileiro. O CO₂, presente no gás natural nesses campos, apresenta teores variáveis entre os diferentes campos explorados e, até mesmo, dentro de um mesmo campo. Por exemplo, no Campo de Lula os teores de CO₂ no gás produzido variam em média de 8% a 25%, enquanto em Iracema, possui teores de apenas 1%. Posto isso, com o objetivo de avaliar uma situação real ou passível de ocorrer, o teor de CO₂ presente no gás natural variou de 5% a 25% (% em mol) nas simulações, em detrimento da fração molar de metano, tomando-se por base a composição da Tabela 1.

Tabela 9 – Composição do gás natural usado nas simulações.

Compostos	Fração Molar (%)
Dióxido de Carbono (CO₂)	0,19
Metano (CH₄)	88,48
Etano (C₂H₆)	5,88
Propano (C₃H₈)	3,60
iso-Butano (i-C₄H₁₀)	0,73
n-Butano (n-C₄H₁₀)	0,69
iso-Pentano (i-C₅H₁₂)	0,23
n-Pentano (n-C₅H₁₂)	0,20

Fonte: Adaptado de Barker e Gomez (1989).

A fração molar de gás natural na mistura com o fluido de perfuração olefínico variou de 10% a 40% e as temperaturas empregadas, de 20 a 80°C (68°F a 176°F), somando 64 simulações de pressão de saturação e envelopes de fases.

Simulador Computacional CMG WinProp®

WinProp® é o simulador computacional da CMG para a determinação de propriedades de equilíbrios multifásicos a partir de Equações de Estado (EDEs) (CMG, 2014). O programa trabalha com as Equações de Estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), que são EDEs utilizadas para misturas de hidrocarbonetos, apresentadas com maior profundidade no trabalho de Santos (2020) e McCain Jr. (1990). No presente estudo, as simulações foram realizadas com a EDE de Peng-Robinson. Como é possível alimentar os dados físico-químicos das substâncias, pode-se obter propriedades termodinâmicas de quaisquer misturas tais como gás natural e fluidos de perfuração.

Dados de Entrada das Simulações

Para dar início às simulações, deve-se alimentar todos os compostos e suas respectivas propriedades físico-químicas que compõem a mistura de GN/Olefina. Ou seja, todos os compostos do GN mostrados na Tabela 4 mais os da olefina. Os dados físico-químicos do GN foram carregados do próprio banco de dados do simulador. Já os

da olefina, foram alimentados e, conforme mencionado, foram obtidos da literatura. Todos os compostos alimentados formando a mistura GN/Olefina somam cerca de 15 hidrocarbonetos e dióxido de carbono.

As simulações foram realizadas com a EDE de Peng-Robinson (1978) que exige a utilização de coeficientes de interação binárias entre os compostos. Conforme a literatura, recomenda-se utilizar os valores de 0 (zero) entre os hidrocarbonetos e de 0,1 entre o CO₂ e os hidrocarbonetos. Portanto, adotou-se esses valores para os coeficientes de interação binária (CMG, 2014; MCCAIN JR., 1990; SANTOS, 2020).

Inseridas as composições e propriedades de todos os compostos, além da temperatura de cada simulação, o software calculou o envelope de fases e pressão de saturação de cada mistura, que são funções automatizadas do próprio simulador. Para a obtenção das pressões de saturação com maior precisão, o programa permite alimentar dados experimentais de P_{sat} das misturas e até mesmo as massas específicas da fase líquida, no caso, da olefina. Para isso, tomou-se por base os dados experimentais Boschini et al. (2019), que obtiveram em laboratório os dados de misturas de metano e a mesma olefina usada no presente trabalho. No entanto, não foram usados dados experimentais de testes de CCE (*Constant Composition Expansion* – Expansão a Composição Constante) para calibrar a EDE, diferentemente do trabalho de Santos (2020).

1.1.1. Dados de Saída das Simulações

Feitas as simulações, o simulador retorna os dados de pressão de saturação e envelope de fases em diferentes formatos. Para o envelope de fases, o programa retorna tanto uma lista de dados contendo as pressões de saturação e temperatura ponto a ponto, quanto um gráfico ilustrando o envelope como um todo. Além das propriedades PVT citadas, o simulador também retorna propriedades termodinâmicas das fases líquida e vapor das misturas estudadas, tais como massa específica, viscosidade, fator de compressibilidade, entre outras.

Resultados e Discussões

A partir da obtenção dos envelopes de fases das misturas de gás natural e fluidos base olefina, as propriedades PVT calculadas serão discutidas e comparadas com as encontradas na literatura, buscando-se evidenciar a diferença que uma composição real de gás natural com diferentes teores de CO₂ exerce sobre as mesmas.

Pressão de Saturação das Misturas de GN/Olefina

Os resultados obtidos de pressões de saturação, mais precisamente de pressões de bolha das misturas de GN/Olefina, para as diferentes temperaturas e composições podem ser vistos na Tabela 2. Analisando os resultados da Tabela 2, verifica-se que as pressões de saturação aumentam com o aumento de temperatura e fração molar de gás natural nas misturas, porém o efeito deste último é muito mais pronunciado do que o primeiro. Por exemplo, para a temperatura de 80°C, um incremento de 30% de gás natural na mistura (10% para 40%) gera um aumento de aproximadamente 1200 psia na pressão de saturação, ao passo que um aumento de 60°C na temperatura (20°C para 80°C) resulta em um acréscimo de 85,399 psia (para 10% de gás natural) até 414,223 psia (para 40% de gás natural). Em contrapartida, o aumento de CO₂ na composição do gás natural acaba por diminuir a pressão de saturação de cada mistura e, ainda que a redução nos valores seja sutil, ela se torna cada vez mais considerável conforme aumenta-se o teor de gás natural na mistura.

Tabela 10 – Pressões de saturação obtidas para cada mistura de GN/Olefina simulada.

Temperatura	Fração Molar GN/Olefina	Pressão de Saturação (psia)			
		5% CO ₂	10% CO ₂	15% CO ₂	25% CO ₂
20°C 68°F	10%GN / 90%O	205,706	198,319	190,962	176,305
	20%GN / 80%O	438,029	421,643	405,350	373,039
	30%GN / 70%O	705,067	677,367	649,928	595,805
	40%GN / 60%O	1018,973	976,591	934,792	852,871
40°C 104°F	10%GN / 90%O	236,939	229,193	221,476	206,097
	20%GN / 80%O	504,896	487,753	470,698	436,849
	30%GN / 70%O	812,994	784,140	755,527	699,004
	40%GN / 60%O	1174,513	1130,701	1087,414	1002,354
60°C 140°F	10%GN / 90%O	265,608	257,73	249,881	234,234
	20%GN / 80%O	565,886	548,514	531,225	496,89
	30%GN / 70%O	910,563	881,486	852,629	795,561
	40%GN / 60%O	1313,372	1269,589	1226,279	1141,024
80°C 176°F	10%GN / 90%O	291,105	283,297	275,514	259,996
	20%GN / 80%O	619,729	602,577	585,501	551,573
	30%GN / 70%O	995,856	967,309	938,965	882,868
	40%GN / 60%O	1433,196	1390,549	1348,332	1265,141

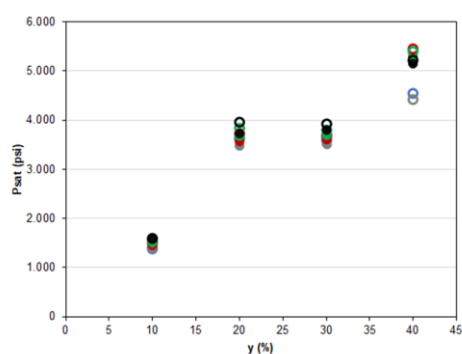
Fonte: Próprio autor.

Em seu trabalho, Santos (2020) também calculou P_{sat} para misturas similares nas mesmas temperaturas, porém

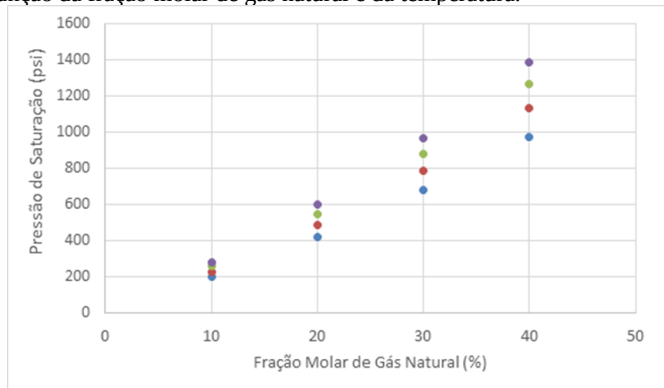
utilizou apenas o gás metano, nos mesmos teores do GN usados neste trabalho (10% a 40%), e misturas de metano/dióxido de carbono/olefina linear interna, com fração molar fixa de 10% em CO_2 . Para a mistura contendo CO_2 , os resultados foram os apresentados na Figura 1, ao passo que os resultados para 10% de CO_2 do presente trabalho podem ser vistos também na Figura 1. Apesar de ambos os gráficos apresentarem a mesma tendência de crescimento da P_{sat} com o aumento da fração molar de gás na mistura e temperatura, deve-se evidenciar a grande disparidade entre os resultados encontrados nos dois trabalhos. Tal diferença pode estar relacionada principalmente a dois fatores: a composição do gás utilizado na mistura e a calibração da EDE de Peng-Robinson com dados experimentais. Em seu trabalho, Santos (2020) utilizou apenas metano e dióxido de carbono como composição do gás misturados à olefina; enquanto o presente trabalho contou com um número maior de componentes do gás natural, chegando mais próximo com o que se encontra na prática. Quanto à calibração da EDE com dados experimentais de CCE, ao contrário deste trabalho, Santos (2020) utilizou dados obtidos diretamente em laboratório, o que além de servir para refinar as simulações, servem como base para o cálculo de erros e comparação entre dados simulados e experimentais, ressaltando a importância de se realizar testes em laboratório paralelamente às simulações computacionais. Essa deve ter sido a principal razão para tamanha discrepância nos valores de P_{sat} obtidos no presente trabalho, pois os valores estão subdimensionados. Na prática, se observam P_{sat} muito mais elevadas à medida que se aumenta a fração de gás na mistura (BOSCHINI et al., 2019; MARQUES, 2016; SANTOS, 2020).

O envelope de fases é um diagrama que mostra as condições de equilíbrio entre as fases líquida e vapor dos componentes de uma mistura multicomponente e que apresentam propriedades termodinamicamente distintas. A partir do simulador CMG WinProp® foi possível construir o envelope de fases para as diferentes misturas abordadas neste trabalho. Os resultados podem ser vistos na Figura 2.

Figura 31 – Pressões de saturação obtidas por Santos (2020) e as simuladas no presente trabalho para misturas de GN/Olefina contendo 10% de CO_2 em função da fração molar de gás natural e da temperatura.

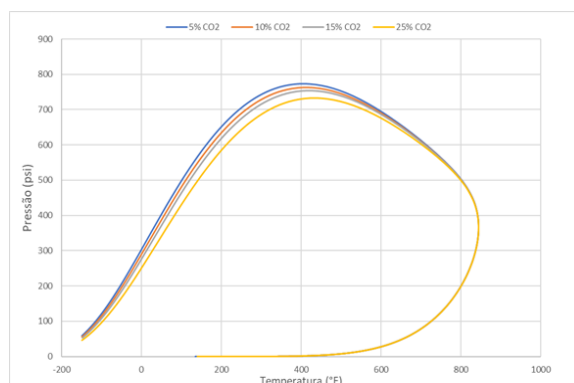
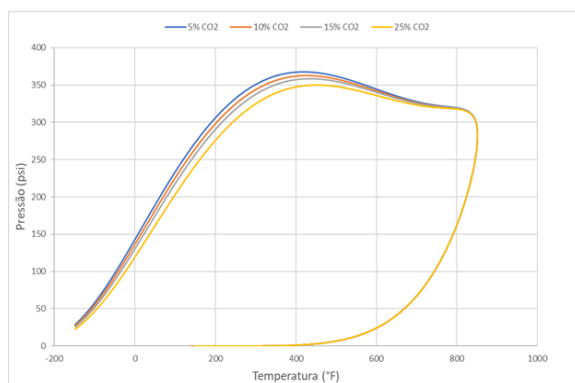


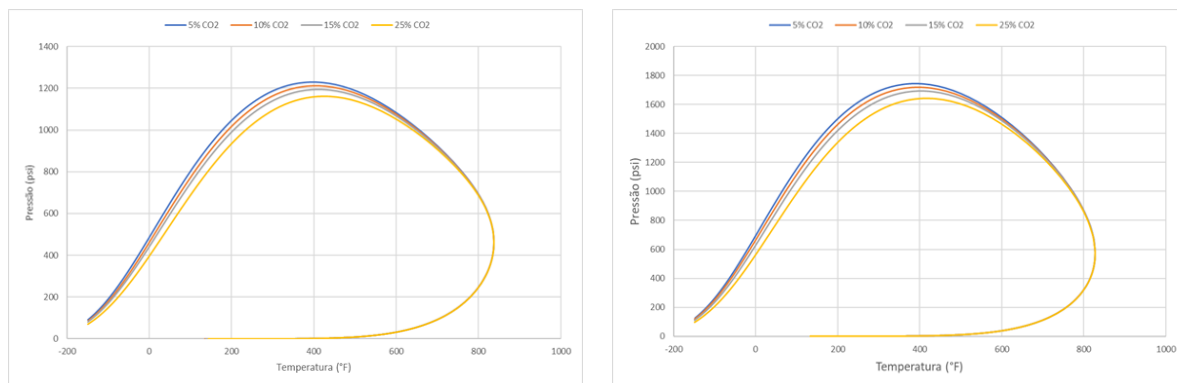
Fonte: Santos (2020).



Fonte: Próprio autor.

Figura 32 – Envelope de fases para misturas de Gás Natural/Olefina para frações molares de GN variando de 10% a 40%

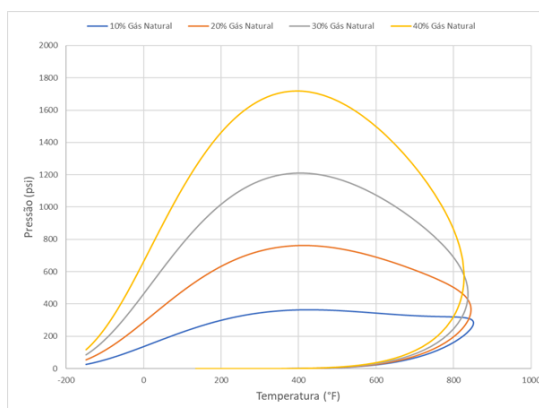




Fonte: Próprio autor.

A análise da Figura 2 reforça visualmente o que foi mencionado anteriormente sobre as P_{sat} calculadas, tendo em vista que cada ponto do envelope indica uma pressão de saturação e sua temperatura correspondente, tanto para as pressões de bolha como para as pressões de orvalho. Consta-se o efeito do incremento de dióxido de carbono no gás natural reduzindo as pressões de saturação em todos os casos, com esta redução, conclui-se que em caso de invasão de gás natural proveniente da formação para dentro do poço, quanto maior for a fração molar de CO_2 presente neste gás, mais próximo da plataforma ele irá se separar do fluido de perfuração, dando pouco tempo de reação para as equipes de operação executarem medidas de controle de poço. A Figura 3, por sua vez, ressalta a influência da variação da fração molar de gás natural nas misturas com olefina sobre as pressões de saturação. Para a temperatura de 400°F, um incremento de 10% de gás natural nas misturas gera um aumento aproximado de 400 psia na pressão de saturação das misturas, por exemplo.

Figura 33 – Comparação entre os envelopes de fase obtidos para diferentes frações molares de gás natural presentes nas misturas simuladas.



Fonte: Próprio autor.

Massa Específica das Misturas de GN/Olefina

Somado à pressão de saturação e envelope de fases, o simulador forneceu as densidades de cada mistura, os resultados estão apresentados na Tabela 3. Como esperado, o aumento da temperatura teve efeito inverso sobre a massa específica das misturas de GN/Olefina. O mesmo comportamento ocorreu com o aumento da fração molar de gás natural, posto que se misturou uma fase gasosa (menos densa) em um líquido (mais denso). Por sua vez, o dióxido de carbono, em geral, influenciou muito pouco sobre os valores da massa específica da mistura de GN/Olefina, gerando incrementos na ordem de 0,001 g/cm³, mantendo-se fixas a temperatura e a fração molar de gás natural na mistura.

Em seu trabalho, Boschini et al. (2019) estudaram as propriedades termodinâmicas de misturas de metano/olefina para as mesmas frações molares de metano na mistura, 10% a 40%, e mesma faixa de temperaturas, 20°C a 80°C. Porém, ao invés de utilizar um simulador computacional, foram realizados experimentos em uma célula PVT (Tabela 4).

Tabela 11 – Densidades obtidas para cada mistura.

Temperatura	% Gás Nat.	Densidade (g/cm³)			
		5% CO ₂	10% CO ₂	15% CO ₂	25% CO ₂
20°C/68°F	10%	0,646	0,646	0,647	0,648
	20%	0,641	0,642	0,643	0,644
	30%	0,635	0,636	0,638	0,639
	40%	0,627	0,629	0,632	0,634
40°C/104°F	10%	0,640	0,640	0,641	0,642
	20%	0,635	0,636	0,637	0,638
	30%	0,628	0,630	0,631	0,632
	40%	0,620	0,622	0,624	0,626
60°C/140°F	10%	0,634	0,634	0,635	0,636
	20%	0,628	0,629	0,630	0,631
	30%	0,621	0,623	0,624	0,625
	40%	0,612	0,615	0,617	0,619
80°C/176°F	10%	0,627	0,628	0,628	0,629
	20%	0,621	0,622	0,623	0,624
	30%	0,614	0,615	0,617	0,618
	40%	0,604	0,607	0,609	0,611

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 – Pressão de saturação (P_{sat}), massa específica (ρ) e fator volume formação de óleo (B_o) para misturas de Metano/Olefina em função da temperatura e fração molar de metano y (%).

y(%)	T(°C)	P _{sat} (psi)	ρ (g/cm³)	B _o (cm³/cm³)
10	20	1339	0,717	1,103
	25	1375	0,713	1,109
	40	1452	0,700	1,129
	60	1507	0,685	1,155
	80	1591	0,681	1,161
20	20	3456	0,640	1,250
	25	3478	0,633	1,262
	40	3559	0,622	1,285
	60	3669	0,606	1,318
	80	3729	0,593	1,348
30	20	3487	0,645	1,256
	25	3522	0,641	1,265
	40	3601	0,630	1,286
	60	3693	0,616	1,317
	80	3805	0,599	1,353
40	20	5234	0,608	1,360
	25	5236	0,605	1,367
	40	5291	0,588	1,406
	60	5238	0,573	1,443
	80	5153	0,560	1,476

Fonte: Boschini et al. (2019).

Analizando somente os resultados obtidos para as massas específicas (ρ) das misturas, mais uma vez observam-se discrepâncias com o presente trabalho. As diferenças se devem, possivelmente, além do fato de Boschini *et al.* (2019) terem utilizado apenas o gás metano em suas misturas, desprezando outros componentes do gás natural e a presença de CO₂ no mesmo, ter optado por realizar experimentos em laboratório, em detrimento ao uso de simulação computacional.

Conclusão

Observou-se que as pressões de saturação das misturas de GN/Olefina aumentaram com a temperatura e fração molar de gás natural. Em contrapartida, o incremento de CO₂ na composição do gás natural teve efeito contrário, diminuindo os valores de pressão de saturação. Tais comportamentos puderam ser verificados nos envelopes de fases construídos para as misturas estudadas.

Quanto às massas específicas das misturas, os resultados obtidos também se comportaram como esperado. Houve diminuição conforme aumentou-se as temperaturas e frações molares de gás natural na mistura. No entanto, o incremento de CO₂ nas misturas teve pouca influência sobre o resultado, diminuindo sutilmente os valores de massa específica encontrados.

Referências

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal. ANP, 2020.
- ATOLINI, T. M. Estudo de comportamento PVT de misturas de metano em emulsões base N-parafina a altas temperaturas, pressões e concentrações de metano. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BARKER, J. W.; GOMEZ, R. K. Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations. *Journal of Petroleum Technology*, 1989.
- 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., Adam T. et al. *Applied drilling engineering*. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1986.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA)/ INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Instrução Normativa Nº 1, de 2 de janeiro de 2018. Define diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalhos e

- pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás, estabelece o Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalhos, e dá outras providências. [S. l.], Ed. 8, Seção 1, p. 7-8-58, 11 jan. 2018.
- CMG, Computer Modeling Group Ltd. Winprop® User Guide. Version 2010. 2014.
- DEMIRDAL, B.; CUNHA, J. C. Olefin-based synthetic-drilling-fluids volumetric behavior under downhole conditions. *SPE Drilling and Completion*, v. 24, n. 02, p. 239-248, 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*, v. 48, n. 02, p. 8-14, 2009b.
- DEMIRDAL, B.; MISKA, S.; TAKACH, N.; CUNHA, J. C. Drilling fluids rheological and volumetric characterization under downhole conditions. *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 2007.
- DUARTE, A. C. R. S. S. B. PVT Properties Study of Mixture of Methane and Glycerin Based Drilling Fluids. Master Thesis, Unicamp, 2020.
- FIGUEIRE, M. et al. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 10, n. 10, p. 2251-2265, 2013.
- FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. SS: Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead. *Offshore Technology Conference*, 2009.
- MA, Z. et al. Gas Kicks in Non-Aqueous Drilling Fluids: A Well Control Challenge. *IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition*, 2018. IADC/SPE-189606-MS.
- MANIKONDA, K. et al. A gas kick model that uses the thermodynamic approach to account for gas solubility in synthetic-based mud. *SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition*, 2021. SPE/IADC 202152 MS.
- MARQUES, D. A. Estudo das Propriedades Termodinâmicas de Misturas de Metano em Olefina Linear. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 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 and Completion*, v. 33, n. 03, p. 230-240, 2018.
- MATTHEWS, W.R. How To Handle Acid Gas H₂S and CO₂ Kicks. *Petroleum Engineering International*, Nov. 15, 1984.
- MCCAIN JR., William D. Properties of petroleum fluids. 1990.
- NIST. NIST Livro de Química na Web. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 29 de out. 2021.
- RAMALHO, A. Produção do pré-sal bate novo recorde em setembro, segundo ANP. *Valor Econômico*, [S.I.], 2021. Disponível em: <https://valor.globo.com/brasil/noticia/2021/10/21/producao-do-pre-sal-bate-novo-recorde-em-setembro-segundo-anp.html> Acesso em: 23 out. 2021.
- REHM, Bill et al. *Managed pressure drilling*. Elsevier, 2013.
- SANTOS, C. N. 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 para obtenção do diploma de Engenharia de Petróleo, São Paulo, SP, 2020.
- WAKEHAM, W. A.; CHOLAKOV, G. S.; STATEVA, R. P. *Liquid Density and Critical Properties of Hydrocarbons Estimated from Molecular Structure*. 2002.
- YAWS, C. L. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Texas: William Andrew, 2008.