

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
SUBCOMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE PETRÓLEO

**Estudo do Comportamento PVT de Misturas de
Metano em Emulsões Base
N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e
Concentrações de Metano**

Autor: Tarcila Mantovan Atolini
Orientador: Paulo Roberto Ribeiro

12/08

Este exemplar corresponde à redação final
da tese defendida por Tarcila
Mantovan Atolini aprovada
pela comissão julgadora em 05 / 12 / 08



Orientador

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
SUBCOMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**Estudo do Comportamento PVT de Misturas
de Metano em Emulsões Base
N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e
Concentrações de Metano**

Autor: **Tarcila Mantovan Atolini**
Orientador: **Paulo Roberto Ribeiro**

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo
Área de Concentração: Exploração

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Subcomissão de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2008
S.P . – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

At71e Atolini, Tarcila Mantovan
Estudo do comportamento PVT de misturas de metano em emulsões base N-parafina a altas temperaturas, pressões e concentrações de metano / Tarcila Mantovan Atolini. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Paulo Roberto Ribeiro.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências.

1. Solubilidade. 2. Poços de petróleo - Perfuração. 3. Pressão alta (Tecnologia). I. Ribeiro, Paulo Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Instituto de Geociências. IV. Título.

Título em Inglês: Study of the PVT behavior of methane in N-paraffin based emulsions mixtures at high temperatures, pressures and concentrations of methane

Palavras-chave em Inglês: Solubility, Oil well drilling, High pressure

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Antônio Carlos Vieira Martins Lage, Pedro de Alcântara Pessôa Filho, Sérgio Nascimento Bordalo

Data da defesa: 05/12/2008

Programa de Pós Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
SUBCOMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE PETRÓLEO

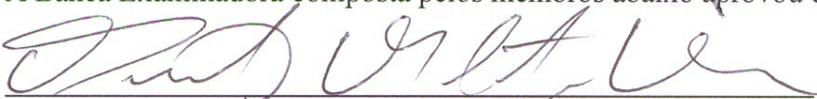
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Estudo do Comportamento PVT de Misturas
de Metano em Emulsões Base N-Parafina a
Altas Temperaturas, Pressões e
Concentrações de Metano**

Autor: Tarcila Mantovan Atolini

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

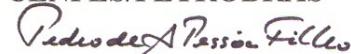
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



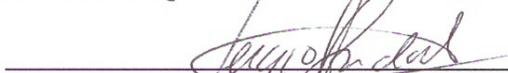
Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, Presidente
UNICAMP/ FEM/DEP



Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Martins Lage
CENPES/PETROBRAS



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho
EPUSP/DEQ



Prof. Dr. Sérgio Nascimento Bordalo
UNICAMP/ FEM/DEP

Campinas, 05 de dezembro de 2008

Agradecimentos

Quero deixar aqui registrado meu reconhecimento, agradecimento e carinho por todos aqueles que de alguma forma me apoiaram nesta etapa da minha vida.

Primeiramente a Deus pela maravilhosa oportunidade da própria vida e por permitir encontros e experiências tão especiais no meu caminhar.

À minha família por ser minha primeira escola, de onde recebi toda atenção e amor a cada passo dado.

Ao meu menino, amigo, amor, carinho, Marinho, companheiro de todas as horas, pela atenção e dedicação de sempre.

À minha família de Campinas, amigos com quem compartilho meu dia-a-dia, realizações e sonhos.

Ao meu orientador Paulo Roberto Ribeiro pelo acolhimento desde 2002 quando busquei uma iniciação científica, pela paciência, estímulo e por todo o tempo dedicado à orientação dos trabalhos.

Aos professores Euclides Bonet, Sergio Nascimento Bordalo e Pedro de Alcântara Pessoa Filho pelas sugestões e acompanhamento no decorrer deste trabalho.

Aos colegas do LEP, Nilo Ricardo Kim, Eduardo Nascimento Monteiro, Carolina Avelar, Rubens Ribeiro de Paula Jr., Rodrigo Feliciano Martins Pereira, pela amizade, companheirismo e pelas preciosas sugestões e discussões durante a elaboração deste trabalho.

Ao Luiz Benedicto Pompêo Neto e Leandro Augusto Fernandes, pelo apoio fundamental na realização dos experimentos.

Aos professores, funcionários e estagiários do departamento de Engenharia de Petróleo, pela dedicação e auxílio prestado.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, em particular ao Departamento de Engenharia de Petróleo, pela infra-estrutura disponibilizada.

Ao suporte financeiro da FINEP/CTPETRO-PETROBRAS.

Resumo

ATOLINI, Tarcila Mantovan, *Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano em Emulsões Base N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e Concentrações de Metano*, Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 137p. Dissertação (Mestrado).

Um dos avanços referentes ao desenvolvimento de tecnologias para perfuração de poços em condições severas de pressão e temperatura está ligado aos fluidos de perfuração. O entendimento do comportamento da mistura de fluido de perfuração e gás da formação, numa situação de influxo de gás da formação para o poço (*kick*), é essencial para as operações de controle de poço. Especialmente quando se utilizam fluidos orgânicos, os quais dificultam a detecção do influxo. O principal objetivo do presente trabalho é o estudo do comportamento termodinâmico desses fluidos a condições compatíveis com as de fundo de poços de alta temperatura e alta pressão (ATAP). Para atingir esta meta utilizou-se uma célula PVT com limite operacional de 200°C e 100MPa. Primeiramente estudou-se o sistema metano/n-parafina nas composições de 0 a 95% em fração molar de metano e nas temperaturas de 70°C a 130°C. Numa segunda fase do trabalho foi estudado o sistema metano/emulsão com duas composições de emulsões, uma 60% n-parafina e outra 70%, variando-se também fração de gás e temperatura. Através dos dados experimentais do sistema metano/n-parafina realizou-se modelagem computacional para o cálculo da solubilidade, densidade e fator volume de formação, obtendo-se correlações que permitiram avaliar projeções baseadas na hipótese da aditividade. Para o cálculo direto dessas propriedades obtiveram-se correlações para o sistema metano/emulsões, as quais foram empregadas em cálculos de volume ganho no tanque como exemplo de sua aplicabilidade.

Palavras Chaves: Solubilidade, Perfuração, Controle de Poço, Condições ATAP.

Abstract

ATOLINI, Tarcila Mantovan, *Study of the PVT Behavior of Methane in N-Paraffin Based Emulsions Mixtures at High Temperatures, Pressures and Concentrations of Methane*, Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 137p. Dissertation (MSc.).

One of the advances in the development of drilling technologies under severe conditions of pressure and temperature is related to the drilling fluids. The understanding of the behavior of drilling fluid and the formation gas mixture, in a *kick* situation, is essential for the well control operations. Especially when organic fluids are used, which makes it more difficult to detect the influx of gas from the formation into the well. The main objective of this work was the study of the PVT behavior of these fluids at pressures and temperatures consistent with the HTHP well conditions. In order to accomplish that, a PVT cell with an operational limit of 200°C and 100MPa was used. First the system methane/n-paraffin was studied, with compositions from 0 to 95% in molar fraction of methane and at temperatures from 70 to 130°C. In a second phase of this work the system methane/emulsion was studied, for two different emulsions, one with 60% n-paraffin and another with 70%, also varying gas fraction and temperature. Through the experimental data of the methane/n-paraffin system a computational modeling was conducted to calculate solubility, density and formation volume factor, resulting in correlations that enabled the evaluation of the validity of the additivity hypothesis. For the entire experimental parameters span, mathematical adjustments of the methane/emulsion system were done. This correlations were used in pit gain calculations as an example of its applicability.

Key-words: Solubility, Drilling, Well Control, HTHP conditions.

Índice

<i>Lista de Figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>viii</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>ix</i>
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Objetivos do Trabalho	4
Capítulo 2	5
Revisão da Literatura	5
2.1 Modelagem Termodinâmica Utilizando Equações de Estado	5
2.2 Solubilidade de Gás	10
2.3 Principais Contribuições	21
Capítulo 3	24
Aspectos Experimentais	24
3.1 Aparato Experimental	24
3.2 Procedimento Experimental	29
Capítulo 4	36
Resultados Experimentais	36
4.1 Misturas Metano/N-parafina	36
4.2 Misturas Metano/Emulsões	53
Capítulo 5	62
Modelagem Termodinâmica	62
5.1 Misturas Metano/N-parafina	63
5.2 Misturas Metano/Emulsões: Hipótese Aditiva	68
5.3 Misturas Metano/Emulsões: Ajuste Matemático	73
5.4 Exemplos Aplicados a Controle de Poço	77
Capítulo 6	86
Conclusões e Recomendações	86
6.1 Revisão da Literatura	86
6.2 Aspectos Experimentais	86

6.3	Resultados Experimentais	87
6.4	Recomendações	90
Referências Bibliográficas		91
Anexo I		94
Propriedades Termodinâmicas		94
I.1	Pressão de Saturação	94
I.2	Solubilidade - Rs	94
I.3	Massa específica	95
I.4	Fator Volume de Formação de Óleo	96
I.5	Fator Volume de Formação de Gás	97
Anexo II		99
Comportamento de Fases		99
II.1	Substâncias Puras	99
II.2	Misturas Binárias	100
Anexo III		103
Equilíbrio de Fases e Equações de Estado Cúbicas		103
III.1	Equilíbrio de Fases	103
III.2	Equações de Estado Cúbicas	107
Anexo IV		112
Solubilidade na Salmoura		112
Anexo V		113
Simulador PVT Pro + PVTz		113
V.1	Pré-cálculos Utilizando o Programa	114
Apêndice A		120
Constantes para correlações de O'Bryan <i>et al.</i> (1988) e O'Bryan (1989)		120
A.1	Constantes da correlação para solubilidade de O'Bryan <i>et al.</i> (1988)	120
A.2	Constantes da correlação para solubilidade de O'Bryan (1989)	120
Apêndice B		122
Unidades de Campo		122
B.1	Mistura metano/n-parafina	122
B.2	Mistura metano/emulsão	124

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 - Diagrama P-x genérico de uma mistura binária</i>	3
<i>Figura 1.2 - Diagrama P-x do sistema etano – n-heptano [Brunner, G., 1994]</i>	3
<i>Figura 2.1 – Diagrama Pressão versus Fração molar de metano do sistema metano-óleo diesel a 38 oC [Thomas et al., 1982]</i>	6
<i>Figura 2.2 - Equilíbrio líquido-vapor das misturas metano-hexano (a) e metano-benzeno (b), a 50°C.</i>	8
<i>Figura 2.3 - Envelope de fases do metano com 4 bases óleo, medidas e calculadas a 90 oC.</i>	9
<i>Figura 2.4 - Solubilidade de metano em éster a 90°C. Resultados experimentais e calculados.</i>	10
<i>Figura 2.5 – Simulação da solubilidade de metano em óleo diesel n°2 [Thomas et al., 1982]</i>	11
<i>Figura 2.6 - Solubilidade do metano em óleo Mentor 28 à 38, 93 e 149 °C. [O'Bryan et al., 1988]</i>	12
<i>Figura 2.7 - Solubilidade do metano em óleo Mentor 28, emulsificante e salmoura.</i>	13
<i>Figura 2.8 – Fator de Formação de Volume em condições de subsaturação.</i>	14
<i>Figura 2.9 – Simulação da solubilidade de metano em óleo sintético a altas pressões</i>	15
<i>Figura 2.10 - Comparativo da solubilidade de metano em n-parafina e em éster [Silva, 2004]</i>	16
<i>Figura 2.11 - Dados computacionais para pressão de saturação da mistura metano e n-parafina</i>	17
<i>Figura 2.12 – Comparação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo aditivo para solubilidade de metano em emulsões a 70°C [Monteiro, 2007]</i>	19

<i>Figura 2.13 – Comparação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo aditivo para o fator volume de formação de misturas de metano em emulsões a 70°C [Monteiro, 2007]</i>	19
<i>Figura 2.14 – Comparação entre os valores experimentais e calculados pela correlação para solubilidade de metano em emulsões a 70°C. [Monteiro, 2007]</i>	20
<i>Figura 2.15 – Comparação entre os valores experimentais e calculados pela correlação para o fator volume de formação das misturas saturadas de metano em emulsões a 70°C. [Monteiro, 2007]</i>	21
<i>Figura 3.1 - Aparato experimental</i>	24
<i>Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema experimental</i>	25
<i>Figura 3.3 - Célula PVT</i>	26
<i>Figura 3.4 – Bomba motorizada de 20 ksi utilizada no sistema PVT</i>	27
<i>Figura 3.5 – Câmera CCD colorida de alta resolução.</i>	28
<i>Figura 3.6 – Monitor de captura de imagem e controlador de velocidade da câmera.</i>	29
<i>Figura 3.7 – Esquema da janela da célula.</i>	32
<i>Figura 3.8 - Obtenção do ponto de saturação da mistura.</i>	33
<i>Figura 3.9 – Gráfico de Pressão versus Volume para diferentes frações de metano a 90°C.</i>	34
<i>Figura 3.10 – Visualização da interface na célula para diferentes frações molares de metano.</i>	35
<i>Figura 4.1 – Logística dos testes.</i>	38
<i>Figura 4.2 – Pressão versus Fração molar de metano obtido do simulador Winprop.</i>	39
<i>Figura 4.3 – Pressão versus Fração molar de metano obtido do simulador PVTz.</i>	39
<i>Figura 4.4 – Pressão versus Temperatura obtido através do simulador Winprop.</i>	40
<i>Figura 4.5 – Pressão versus Temperatura obtido através do simulador PVTz.</i>	40
<i>Figura 4.6 – Dados experimentais de pressão de saturação.</i>	41
<i>Figura 4.7 – Dados experimentais no diagrama Pressão versus Temperatura.</i>	43

<i>Figura 4.8 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 58% molar de CH₄.</i>	44
<i>Figura 4.9 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 70% molar de CH₄.</i>	44
<i>Figura 4.10 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 80% molar de CH₄.</i>	45
<i>Figura 4.11 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 90% molar de CH₄.</i>	45
<i>Figura 4.12 – Diagrama Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 93% molar de CH₄.</i>	46
<i>Figura 4.13 – Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação.</i>	47
<i>Figura 4.14 – Dados experimentais da massa específica da mistura na pressão de saturação.</i>	48
<i>Figura 4.15 – Dados experimentais da massa específica nas condições de subsaturação.</i>	48
<i>Figura 4.16 – Dados experimentais do fator volume de formação do óleo.</i>	49
<i>Figura 4.17 – Dados experimentais do fator volume de formação do óleo nas condições de subsaturação.</i>	50
<i>Figura 4.18 – Dados experimentais do fator volume de formação do gás a temperaturas de 70 a 130°C.</i>	51
<i>Figura 4.19 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados dos simuladores no diagrama Pressão versus Composição da mistura a 70°C.</i>	52
<i>Figura 4.20 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados dos simuladores no diagrama Pressão versus Temperatura para a mistura 58% molar de metano.</i>	53
<i>Figura 4.21 – Logística dos experimentos para composição de emulsão 70% NP (a)</i>	54
<i>Figura 4.22 – Solubilidade de metano em emulsões a 70°C.</i>	55
<i>Figura 4.23 – Massa específica das emulsões saturadas de metano a 70°C.</i>	56
<i>Figura 4.24 – Fator volume de formação das emulsões saturadas de metano a 70°C.</i>	56

<i>Figura 4.25 – Fator volume de formação do gás a 70°C.</i>	57
<i>Figura 4.26 – Solubilidade de metano na emulsão 70% NP.</i>	58
<i>Figura 4.27 – Massa específica da emulsão 70% NP.</i>	58
<i>Figura 4.28 – Fator volume de formação da emulsão 70% NP.</i>	59
<i>Figura 4.29 – Fator volume de formação do gás na emulsão 70% NP.</i>	59
<i>Figura 4.30 – Massa específica da emulsão 70% NP nas condições de subsaturação.</i>	60
<i>Figura 4.31 – Fator volume de formação da emulsão 70% NP nas condições de subsaturação.</i>	61
<i>Figura 5.1 – Comparação entre a massa específica experimental, nas condições de saturação, e calculada através do ajuste.</i>	64
<i>Figura 5.2 – Comparação entre a massa específica experimental, nas condições de subsaturação, e calculada através do ajuste para temperatura de 70°C.</i>	65
<i>Figura 5.3 – Comparação entre solubilidade experimental e calculada através dos ajustes.</i>	66
<i>Figura 5.4 – Comparação entre o fator volume de formação do óleo experimental, em condições de saturação, e calculado através do ajuste.</i>	67
<i>Figura 5.5 – Comparação entre o fator volume de formação experimental, nas condições de subsaturação, e calculado através do ajuste para emulsão 70% NP e temperatura de 70°C.</i>	68
<i>Figura 5.6 – Comparação entre a solubilidade da emulsão 70% NP experimental e calculada através do modelo aditivo.</i>	70
<i>Figura 5.7 – Comparação entre a solubilidade das emulsões 60 e 70% experimental e calculado através do modelo aditivo a 70°C.</i>	70
<i>Figura 5.8 – Comparação entre o fator volume de formação da emulsão 70% NP experimental e calculado através modelo aditivo.</i>	72
<i>Figura 5.9 – Comparação entre o fator volume de formação das emulsões 60 e 70% NP experimental e calculado através do modelo aditivo a 70°C.</i>	72

<i>Figura 5.10 – Comparação entre a densidade experimental, em condições de saturação, e calculada através do ajuste para uma mistura 70%NP.</i>	73
<i>Figura 5.11 – Comparação entre a densidade experimental, em condições de subsaturação, e calculada através do ajuste para uma mistura 70%NP a 70°C.</i>	74
<i>Figura 5.12 – Comparação entre a solubilidade da emulsão experimental, em condições de saturação, e calculada através do ajuste.</i>	75
<i>Figura 5.13 – Comparação entre o fator volume de formação da emulsão experimental, em condições de saturação, e calculado através do ajuste.</i>	76
<i>Figura 5.14 – Comparação entre o fator volume de formação experimental, nas condições de subsaturação, e calculado através do ajuste para emulsão 70%NP e temperatura de 70°C.</i>	77
<i>Figura 5.15 – Fluxograma de cálculo do volume ganho nos tanques de lama.</i>	79
<i>Figura 5.16 – Comparação entre volume ganho nos tanques de lama para emulsão e para fluido base água.</i>	84
<i>Figura 5.17 – Diagrama exemplo de Fator de Formação de Volume.</i>	85
<i>Figura II.1 – Diagrama de fases de um fluido puro. [McCain, Jr., 1990]</i>	100
<i>Figura II.2 – Diagrama de fases. [McCain, Jr., 1990]</i>	101
<i>Figura II.3 – Diagrama de fases para composições diferentes da mistura metano – etano [McCain, Jr., 1990].</i>	102
<i>Figura IV.1 – Dados de entrada: composição molar dos fluidos.</i>	116
<i>Figura IV.2 – Janela do cálculo de recombinação do PVT Pro.</i>	117
<i>Figura IV.3 – Dados de saída: Composição molar dos componentes da mistura.</i>	118
<i>Figura IV.4 – Diagrama Pressão versus Temperatura obtido no PVT Pro para uma fração molar de metano igual a 60%.</i>	119

Lista de Tabelas

<i>Tabela 4.1 - Composição da n-parafina utilizada.</i>	37
<i>Tabela 5.1 - Parâmetros da Equação 5.4 para cada temperatura.</i>	65
<i>Tabela 5.2 - Parâmetros da Equação 5.9 para cada temperatura.</i>	68
<i>Tabela 5.3 - Parâmetros da Equação 5.14 para cada temperatura.</i>	74
<i>Tabela 5.4 - Parâmetros da Equação 5.19 para cada temperatura.</i>	77
<i>Tabela 5.5 – Dados do poço I.</i>	78
<i>Tabela 5.6 – Resultados para o poço I.</i>	81
<i>Tabela 5.7 – Dados dos poços II e III.</i>	82
<i>Tabela 5.8 – Resultados para os poços II e III.</i>	82
<i>Tabela 5.9 – Parâmetros constantes.</i>	83
<i>Tabela 5.10 – Poços de estudo.</i>	83
<i>Tabela 5.11 – Resultados para análise do efeito da pressão da formação no volume ganho.</i>	83
<i>Tabela III.1 – Equações de Estado Cúbicas.</i>	108
<i>Tabela IV.1 – Propriedades dos componentes da mistura estudada.</i>	114
<i>Tabela A.1 – Constantes de O’Byran et al. (1988).</i>	120
<i>Tabela A.2 – Constantes de O’Byran (1989).</i>	121
<i>Tabela B.1 – Parâmetros da Equação B.2.</i>	123
<i>Tabela B.2 – Parâmetros da Equação B.7.</i>	124
<i>Tabela B.3 – Parâmetros da Equação B.9.</i>	124
<i>Tabela B.4 – Parâmetros da Equação B.14.</i>	125

Nomenclatura

Letras Latinas

B_g	Fator de Formação de Volume de Gás	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [bbl/stb]
B_m	Fator de Formação de Volume de Emulsão	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [bbl/stb]
$B_{m\ s/\text{gas}}$	Fator de Formação de Volume de Emulsão livre de gás	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [bbl/stb]
B_o	Fator de Formação de Volume de Óleo	$\text{cm}^3/\text{cm}^3\text{std}$ [bbl/stb]
$f_{\text{célula}}$	Fator da célula (= 7,925 cm^3/cm)	
f_g	Fração de gás	% [scf/stb]
f_o	Fração de óleo	%
f_{sm}	Fração de salmoura	%
f_i^L	Fugacidade do componente i na fase líquida	
f_i^V	Fugacidade do componente i na fase vapor	
f_i^o	Fugacidade de referência do componente i	
g^E	Energia livre de Gibbs molar em excesso	
H	Altura	cm
H_{menisco}	Altura da interface gás-líquido	cm
$H_{\text{pistão}}$	Altura do pistão	cm
m	Massa	g
$n_{\text{gás}}$	Número de mols de gás	
$n_{\text{óleo}}$	Número de mols de óleo	
P	Pressão	MPa [psia]
P_c	Pressão Crítica	MPa [psia]
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i	MPa [psia]
POY	Fator de correção de Poynting	

\dot{Q}_m	Vazão de circulação	stb/min
\dot{Q}_{gas}	Vazão de gás	scf/min
R_s	Solubilidade	cm ³ /cm ³ std [scf/stb]
R_{s_m}	Solubilidade na Emulsão	cm ³ /cm ³ std [scf/stb]
R_{s_o}	Solubilidade no Óleo	cm ³ /cm ³ std [scf/stb]
$R_{s_{sm}}$	Solubilidade na Salmoura	cm ³ /cm ³ std [scf/stb]
s	Teor de sólidos	
T	Temperatura	°C [°F]
T_c	Temperatura Crítica	°C [°F]
v	Volume molar	m ³ /mol
V	Volume	m ³
V_G	Volume da fase gasosa	m ³
V_{gas}	Volume de gás no poço	scf
$V_{g,res}$	Volume do gás nas condições de reservatório	m ³
$V_{g,sc}$	Volume do gás nas condições padrão	m ³ [scf]
V_L	Volume da fase líquida	m ³
V_M	Volume da mistura	m ³
V_m	Volume de fluido contaminado	stb
V_{morto}	Volume morto, ocupado pelo agitador (= 0,5 cm ³)	m ³
$V_{o,res}$	Volume do óleo nas condições de reservatório	m ³ [bbl]
$V_{o,sc}$	Volume do óleo nas condições padrão	m ³ [scf]
V_{pit}	Volume ganho nos tanques de lama	bbl
$V_{pit (água)}$	Volume ganho nos tanques de lama base água	bbl
x	Fração molar	
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	
Z	Fator de compressibilidade	

Letras Gregas

ρ	Massa específica	g/cm^3 [lbm/gal]
μ_i^L	Potencial químico do componente i na fase líquida	
μ_i^V	Potencial químico do componente i na fase vapor	
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i	
γ_g	Densidade relativa do ar	
ϕ_i^L	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase líquida	
ϕ_i^V	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor	
ϕ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidade do componente i na pressão de saturação	
ω	Fator acêntrico	

Siglas

ATAP	Altas Temperaturas e Altas Pressões
CCE	“Constant Composition Expansion” ou Expansão a Composição Constante
DMA	Desvio médio absoluto
PR	Peng-Robinson
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
RGO	Razão Gás-Óleo
RK	Redlich-Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong

Capítulo 1

Introdução

Como principal operadora em território nacional, a Petrobras tem aumentado sistematicamente a produção de óleo e gás em águas profundas e ultraprofundas, isto é, acima de 300 e 1500 metros de profundidade, respectivamente. Nos anos 90, a Petrobras conquistou a posição de maior produtora em águas profundas do mundo, com cerca de 65% da área de seus blocos exploratórios offshore a profundidades de água superiores a 1000 metros. Em 2006 cerca de 70% de sua produção já era proveniente de águas profundas e ultraprofundas.

Um dos avanços tecnológicos frente às dificuldades inerentes à exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas é o desenvolvimento de tecnologias para perfuração de poços em condições severas de pressão e temperatura (ATAP, altas temperaturas e altas pressões). Entre essas tecnologias estão os fluidos utilizados nas operações de perfuração. Esses fluidos são responsáveis pela limpeza, estabilidade do poço, resfriamento, lubrificação da broca e da coluna de perfuração, sem causar danos aos equipamentos e à formação perfurada. Além disso, os fluidos de perfuração mantêm a pressão hidrostática do poço entre as pressões de poros e de fratura da formação.

Durante as operações de perfuração, se a pressão hidrostática no poço for menor que a pressão de poros da formação, pode ocorrer um influxo indesejado de fluidos da formação para dentro do poço, fenômeno conhecido por *kick*. Quando um *kick* é detectado, o poço deve ser fechado e o fluido invasor deve ser circulado de forma controlada para fora do poço. Se o controle do poço não for eficaz, principalmente em casos de *kick* de gás, pode-se incorrer a um *Blowout*, com perdas humanas, aos equipamentos e sérios danos ambientais.

Os fluidos de perfuração podem ser classificados em líquidos (base óleo ou água), gases e misturas gás-líquido. Em perfuração de poços direcionais e de alta pressão e temperatura, nos quais os requisitos de lubrificação e estabilidade térmica são rigorosos, utilizam-se, preferencialmente os fluidos base óleo. A preocupação com a saúde, segurança e impacto ambiental fez com que os fluidos base óleo diesel, bastante utilizados nas décadas de 80 e 90, evoluíssem para óleos sintéticos como ésteres e parafinas. No Brasil, a n-parafina é o principal óleo sintético utilizado.

Em contrapartida aos benefícios da utilização de fluidos base óleo está a dificuldade na detecção de *kicks* de gás, o que pode representar um problema na perfuração com fluidos sintéticos. O influxo de gases provenientes das formações para dentro do poço é mascarado devido sua elevada solubilidade no óleo. O gás que entra em solução, numa dada condição de pressão e temperatura, é liberado posteriormente, à medida que o fluido é circulado para a superfície.

O bom entendimento do comportamento PVT (Pressão – Volume – Temperatura) das misturas gás-fluido de perfuração é fundamental no planejamento e execução dos procedimentos de segurança a serem tomados para circulação desse gás para fora do poço de forma controlada. O comportamento de uma mistura gás-líquido é caracterizado por um envelope de fases no espaço P-T-x, dentro do qual se tem duas fases, gás e líquido. Acima de uma dada pressão, a pressão crítica da mistura, a uma dada temperatura, nos deparamos com uma região na qual apenas uma fase é notada, chamada região supercrítica, em destaque na Figura 1.1. Maiores informações sobre a teoria referente ao comportamento de fases podem ser encontradas no Anexo II, que foi baseado em referências clássicas da área.

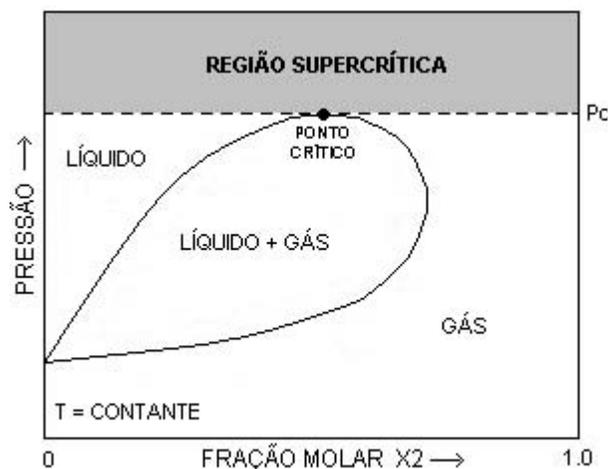


Figura 1.1 - Diagrama P-x genérico de uma mistura binária

A Figura 1.2 é um exemplo de diagrama P-x que mostra a curva crítica da mistura n-heptano e etano (linha tracejada).

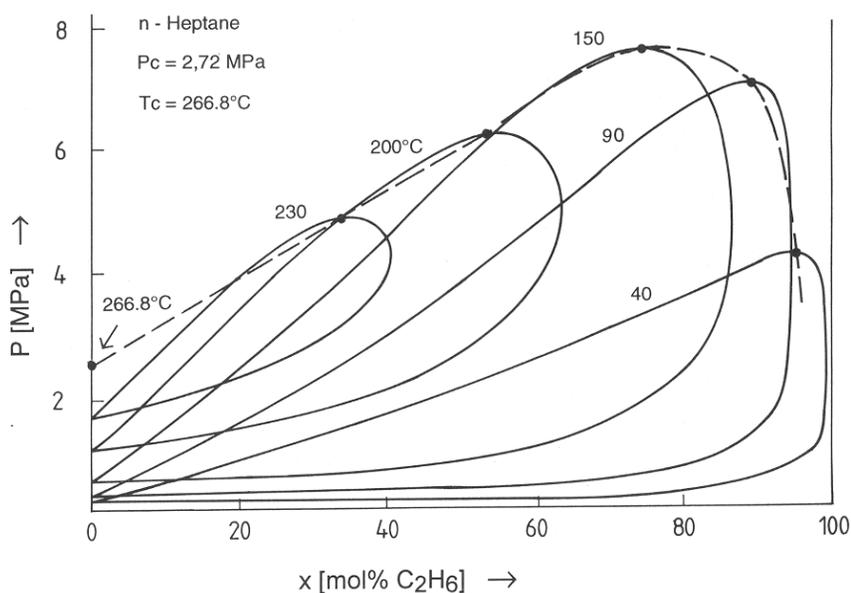


Figura 1.2 - Diagrama P-x do sistema etano – n-heptano [Brunner, G., 1994]

As condições severas de altas pressões encontradas em poços profundos podem levar o fluido a essa condição supercrítica. Segundo Brunner (1994), a solubilidade passa a ser infinita nessa condição. Nas operações de controle de poço é importante inferir a quantidade de gás que está solubilizada no fluido de perfuração e em que profundidade esse gás será liberado. Para isso é necessário um estudo das propriedades PVT desses fluidos sintéticos, que pode ser realizado através da determinação experimental de propriedades como pressão de saturação,

solubilidade, fator volume de formação e densidade da mistura. Esses dados podem ser também utilizados para implementar simuladores computacionais de *kick*, que são empregados para treinamento e previsão de comportamento de forma a minimizar os problemas durante o controle do poço.

Devido a limitações experimentais (equipamentos e procedimentos) há uma quantidade muito limitada de dados de equilíbrio de fases de misturas de gás natural em óleos sintéticos, como apresenta a revisão bibliográfica a seguir. Os dados existentes são freqüentemente incompletos na região crítica, onde as pressões são maiores. É necessário estender as faixas de pressão e temperatura para condições compatíveis com as de fundo de poço a fim de estudar o comportamento da mistura em condições próximas e superiores à região crítica, sendo os resultados fundamentais para uma correta e segura operação de controle de poço.

1.1 Objetivos do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivo:

- Estudar o comportamento termodinâmico de misturas de gás metano e óleo sintético n-parafina em condições ATAP;
- Estudar o comportamento termodinâmico de misturas de gás metano e emulsões com diferentes composições óleo-salmoura;
- Modelar o comportamento dessas misturas e
- Obter correlações, a partir dos dados experimentais de pressão de saturação e densidade, para o cálculo de solubilidade do gás no fluido de perfuração e do fator volume de formação desse fluido, permitindo a continuidade do trabalho de Monteiro (2007) e sua aplicação a simuladores de controle de poço.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Como apresentado na introdução, a solubilidade do gás proveniente das formações perfuradas em fluidos de perfuração base óleo representa um problema para as operações de perfuração uma vez que mascara a quantidade de gás em solução no fluido numa situação de *kick*. Para que seja possível proceder de forma adequada e circular com segurança esse gás para fora do poço, é necessário o bom entendimento do comportamento PVT das misturas gás-líquido de perfuração.

Esta revisão traz uma organização e análise dos estudos sobre a solubilidade de gases em fluidos de perfuração base óleo realizados até o momento. Além disso, alguns trabalhos foram selecionados a fim de se desenvolver uma discussão sobre o uso de modelagem termodinâmica na extrapolação de resultados para condições de maiores pressões.

Os anexos I e II trazem uma breve revisão sobre comportamento de fases e propriedades termodinâmicas, baseada em referências clássicas na área.

2.1 Modelagem Termodinâmica Utilizando Equações de Estado

Um dos recursos utilizados para entender o processo de dissolução do gás no fluido de perfuração é a modelagem termodinâmica, particularmente nas condições de pressão e temperatura que os equipamentos experimentais não conseguem reproduzir. Na busca de modelos ainda mais representativos, é possível ajustar os parâmetros das equações de estado com dados experimentais.

Nesta seção serão apresentados trabalhos que mostram a utilização de modelagem termodinâmica utilizando equações de estado na extrapolação de resultados, principalmente na

predição do comportamento de fases a altas pressões, próximo à região crítica. Os autores propõem ajustes e discutem a confiabilidade dos resultados. No Anexo III podem ser consultadas as equações de estado mencionadas nesta seção.

Thomas *et al.* (1982) realizaram medidas experimentais de pressão de bolha para nove composições metano/diesel, a 38°C. Na figura 2.1 são apresentados os dados obtidos e as modelagens termodinâmicas realizadas através da equação de estado de *Redlich-Kwong*. A linha tracejada representa os resultados obtidos pelo uso da equação de estado, enquanto a linha cheia representa os resultados do ajuste de parâmetros da equação de estado a partir dos dados experimentais. Como pode ser observado, o ajuste proporcionou uma significativa melhora na representação dos resultados experimentais, principalmente para concentrações de metano acima de 50%. Esse fato nos faz questionar o uso de equações de estado na extrapolação de resultados, principalmente para regiões próximas à região crítica, onde as pressões e frações molares de metano são altas. Nota-se que a diferença de previsão do ponto crítico entre as modelagens com e sem ajuste é da ordem de 40%.

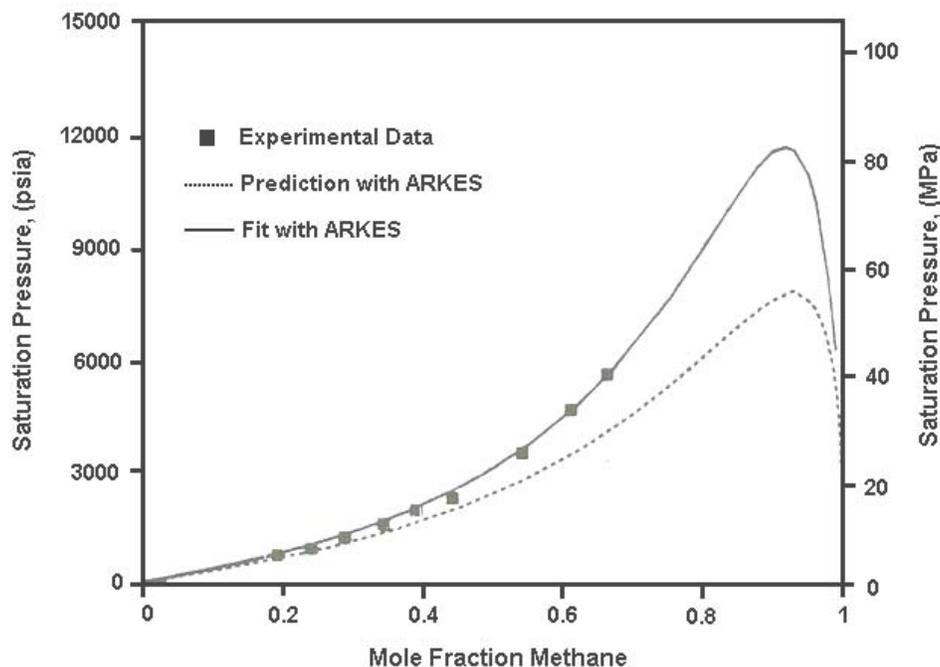


Figura 2.1 – Diagrama Pressão versus Fração molar de metano do sistema metano-óleo diesel a 38 °C
[Thomas *et al.*, 1982]

Marteau *et al.* (1997) realçam a importância da predição de propriedades termodinâmicas de fluidos do petróleo nas condições de exploração de óleo e gás natural. Eles afirmam que essas propriedades são comumente calculadas através de equações de estado semi-empíricas, as quais não são adequadas na região crítica. Pensando nisso, os autores realizam uma pesquisa com o objetivo de obterem dados experimentais do equilíbrio de fases das misturas binárias metano – hexano e metano – benzeno.

O aparato experimental utilizado pelos pesquisadores do Instituto Francês de Petróleo foi uma célula PVT que opera a pressões de até 200 MPa, associada a um medidor de composição das fases *in-situ* (no local) baseado em absorção de infravermelho. Esse equipamento de alta precisão permite a obtenção de todos os pontos do diagrama de fases, curva de bolha, orvalho e região crítica. Com ele, os pesquisadores geraram resultados experimentais de equilíbrio de fases das misturas metano-hexano e metano-benzeno, em regiões bem próximas ao ponto crítico das misturas, como se pode observar na Figura 2.2. Os autores realizam a modelagem termodinâmica dessas misturas utilizando-se a equação de estado de *Peng-Robinson* (linha tracejada) e esta associada com o método de contribuição de grupo desenvolvido por *Abdoul e Peneloux* (1991) (linha cheia). A contribuição de grupo envolve parâmetros empíricos de interação entre duas moléculas ou entre dois grupos nas moléculas, os quais são obtidos de dados experimentais.

Como se observa na Figura 2.2, as modelagens das curvas de bolha e orvalho forneceram boa aproximação em relação aos dados experimentais, porém nenhuma delas representa bem a região crítica das misturas.

As observações de Marteau *et al.* (1997) para mistura binária podem ser estendidas para o caso de misturas multicomponentes uma vez que, para esses casos, são utilizadas equações de estado empíricas e semi-empíricas da mesma forma.

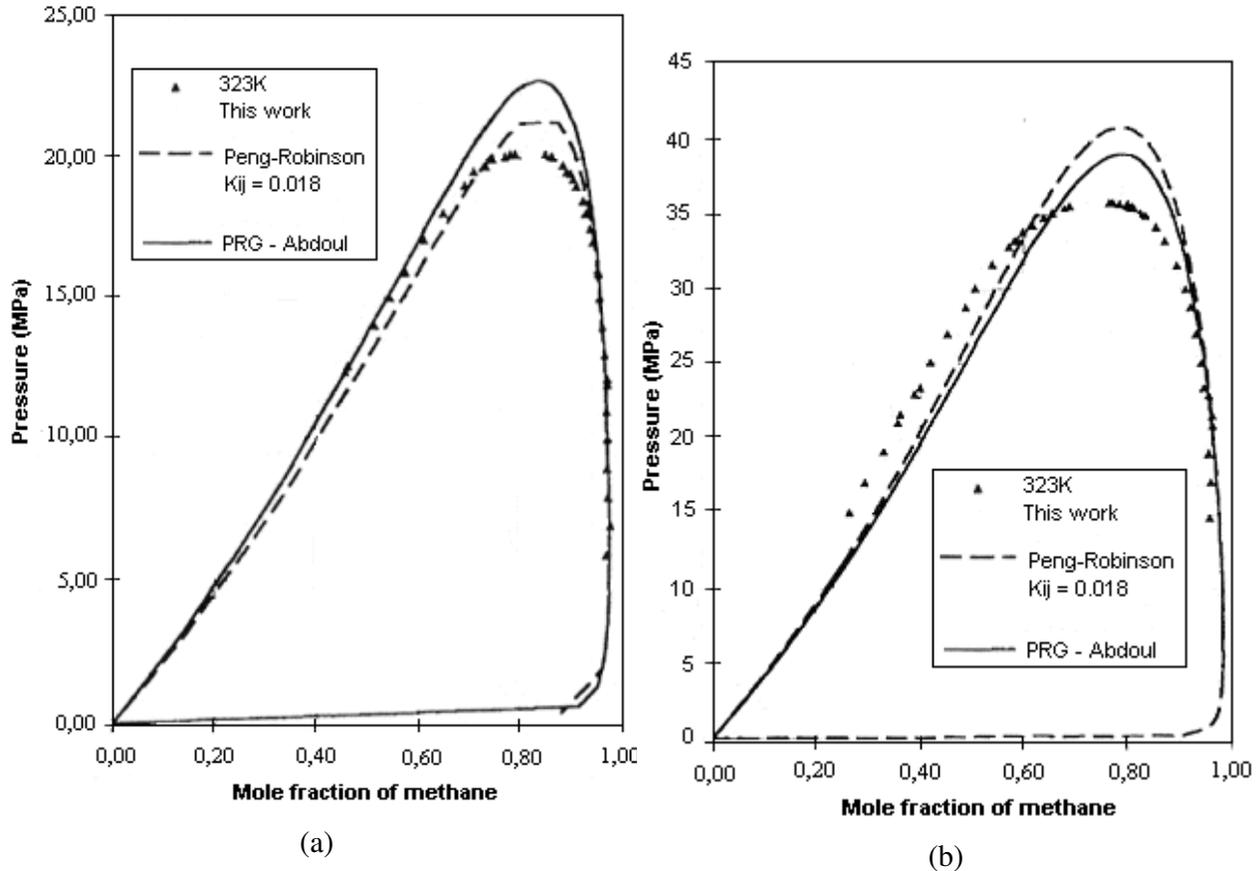


Figura 2.2 - Equilíbrio líquido-vapor das misturas metano-hexano (a) e metano-benzeno (b), a 50 °C.

[Marteau *et al.*, 1997]

Berthezene *et al.* (1999), com o objetivo de estudar os fluidos de perfuração que estavam sendo desenvolvidos no final da década de 90, investigaram o comportamento PVT de mistura de gás metano a 90 °C com quatro óleos diferentes: diesel, mineral, olefínico e éster vegetal. Suas medidas de pressão de saturação foram realizadas a pressões 35 MPa e esses resultados foram utilizados para ajustar a equação de estado de *Peng-Robinson*. Como mostra a Figura 2.3, na faixa de pressões moderadas, até 35 MPa, o comportamento da solubilidade dos óleos estudados é comparável. As condições de altas pressões foram extrapoladas, o que prediz pontos críticos do óleo mineral, olefínicos e óleo diesel entre 50 e 70 MPa. Para o éster, não há previsão de ponto crítico a pressões menores que 100 MPa na temperatura dos testes, de acordo com a modelagem. Uma das características que diferenciam os três óleos clássicos (diesel, mineral, olefínico) do éster é que no primeiro grupo há somente moléculas de hidrocarbonetos e no segundo há um grupo éster, o que provoca uma polaridade da molécula e possivelmente reduz a solubilidade total.

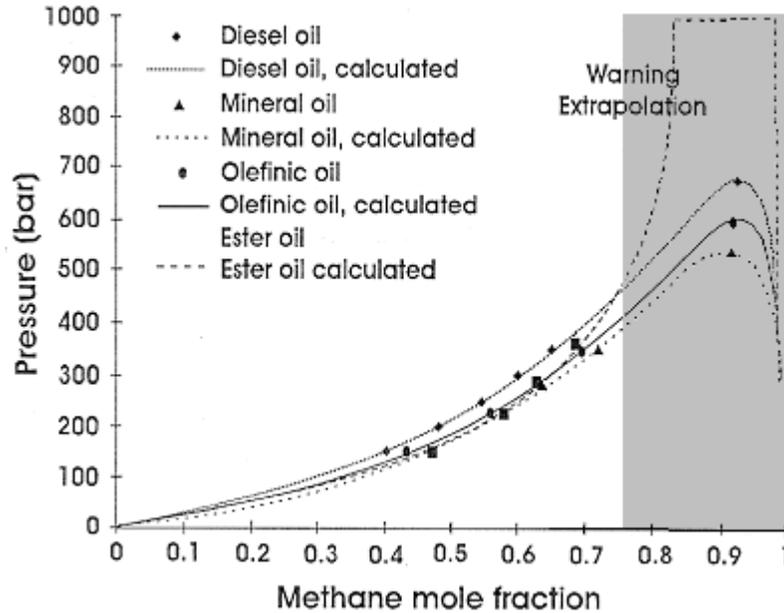


Figura 2.3 - Envelope de fases do metano com 4 bases óleo, medidas e calculadas a 90 °C.

[Berthezene *et al.*, 1999]

Com o objetivo de se confirmar a inexistência de ponto crítico para o éster abaixo de 100 MPa, como mostram as simulações de Berthezene *et al.* (1999), Bureau *et al.* (2002) realizaram experimentos de solubilidade, a pressões até 100 MPa, utilizando-se um éster compatível com o utilizado no trabalho de Berthezene *et al.* (1999) e à mesma temperatura (90 °C). Os autores chamam a atenção do leitor para a importância de se conhecer o valor do ponto crítico na predição de *kicks* de gás, visto que acima dessa pressão a solubilidade se torna infinita. Em seu trabalho, Bureau *et al.* (2002) experimentaram misturas com até 90% de metano em fração molar e não identificaram pontos de orvalho até aí. Isso indica que o ponto crítico não foi alcançado, confirmando a previsão de Berthezene *et al.* (1999).

A Figura 2.4 traz os dados de Berthezene *et al.* (1999), Bureau *et al.* (2002) e as modelagens realizadas através de três equações de estado combinadas com três regras de mistura. Os resultados dessas modelagens são as linhas tracejadas e contínuas. Fica claramente percebida a divergência de resultados dos modelos entre si e dos mesmos comparados aos dados experimentais.

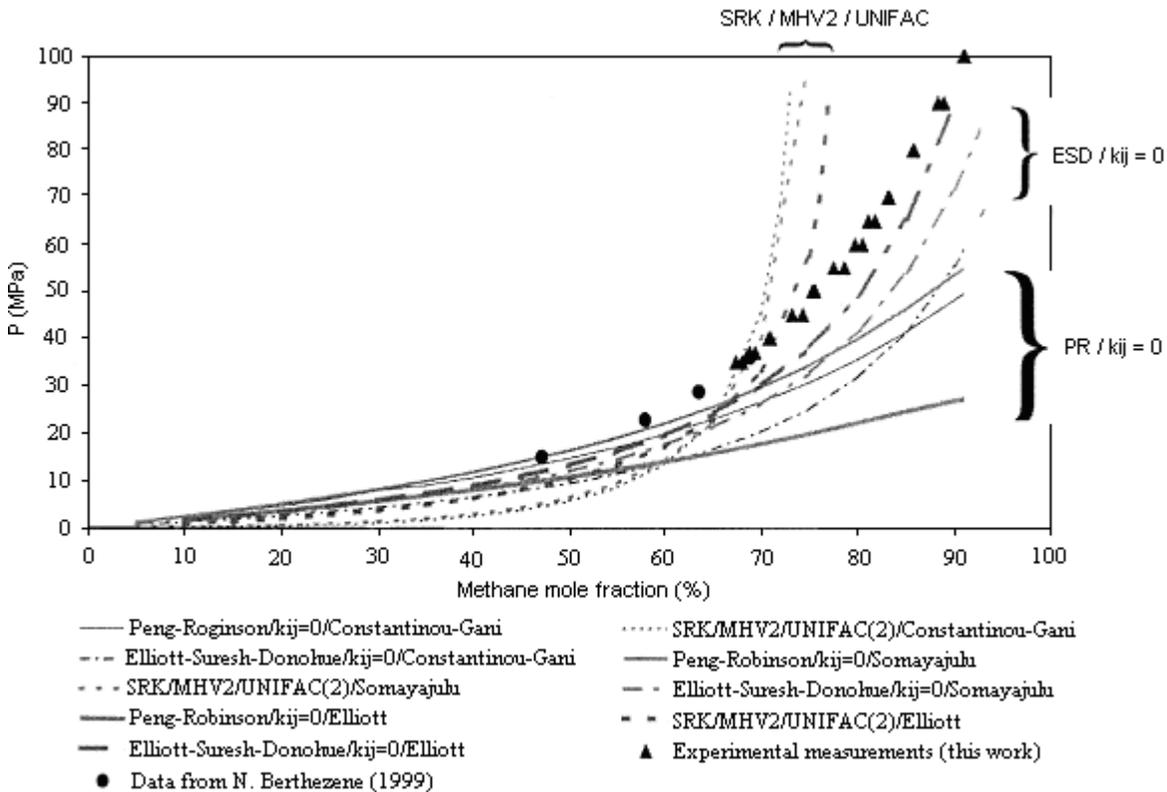


Figura 2.4 - Solubilidade de metano em éster a 90°C. Resultados experimentais e calculados.

[Bureau *et al.*, 2002]

Num experimento posterior com a mesma mistura a 150°C, Bureau *et al.* (2002) identificam um ponto de orvalho a 80 MPa. Os autores relatam a dificuldade relacionada a baixa visibilidade da interface gás-líquido ocasionada por se estar se trabalhando numa região muito próxima ao ponto crítico.

2.2 Solubilidade de Gás

Na década de 80, são encontradas importantes contribuições sobre medições de comportamento de fases de fluidos de perfuração base óleo. Uma das primeiras análises realizadas sobre solubilidade a altas pressões foi apresentada por Thomas *et al.* (1982), que descreveram os efeitos da solubilidade do gás nas propriedades dos fluidos de perfuração base óleo. Os autores determinaram experimentalmente a solubilidade de metano em óleo diesel n° 2 a 38°C e constataram que com o aumento da pressão aumenta-se a solubilidade, isto é, a maiores pressões o óleo suporta maiores quantidades de gás dissolvido, maiores razões

gás/óleo (RGO). Além disso, o comportamento da solubilidade é aproximadamente linear com a pressão na faixa de pressões e RGO estudadas. Utilizando a equação de estado de Redlich-Kwong, os autores modelaram a solubilidade do mesmo sistema para temperaturas entre 38 e 316°C. Seus resultados são apresentados na Figura 2.5. Nota-se a partir desses resultados que até moderadas pressões o comportamento da solubilidade é linear, como concluído anteriormente, mas, a partir de um certo ponto, a solubilidade aumenta rapidamente e se torna infinita a altas pressões. Isso significa que o gás e o óleo diesel são completamente miscíveis a pressões maiores que uma pressão limite, a pressão crítica da mistura de acordo com os autores.

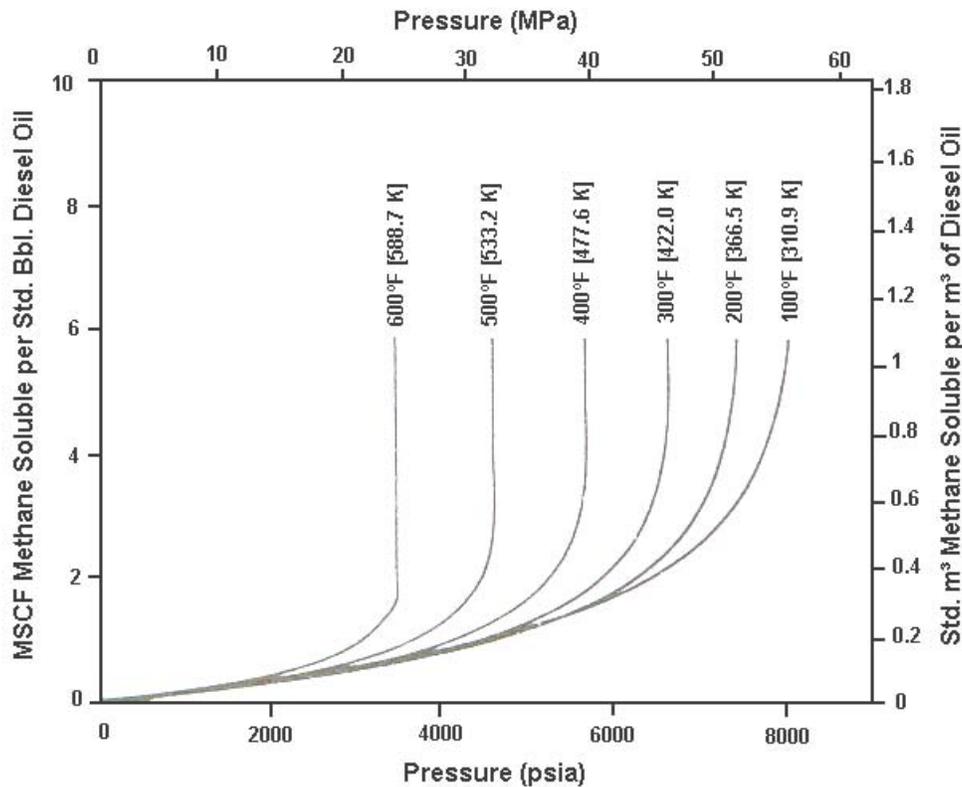


Figura 2.5 – Simulação da solubilidade de metano em óleo diesel n°2 [Thomas *et al.*, 1982]

É possível, ainda na Figura 2.5, observar o efeito da temperatura sobre a solubilidade. Suas simulações sugerem que a solubilidade não sofre influência da temperatura a moderadas pressões. Somente a pressões mais altas é possível observar que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.

O'Bryan *et al.* (1988) estudaram os fatores que afetam a solubilidade de gases em fluidos base óleo. Para investigar o efeito da temperatura na solubilidade, utilizaram óleo Mentor 28 e metano a três temperaturas, 38, 93 e 149°C, e concluíram que a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Seus resultados são apresentados na Figura 2.6.

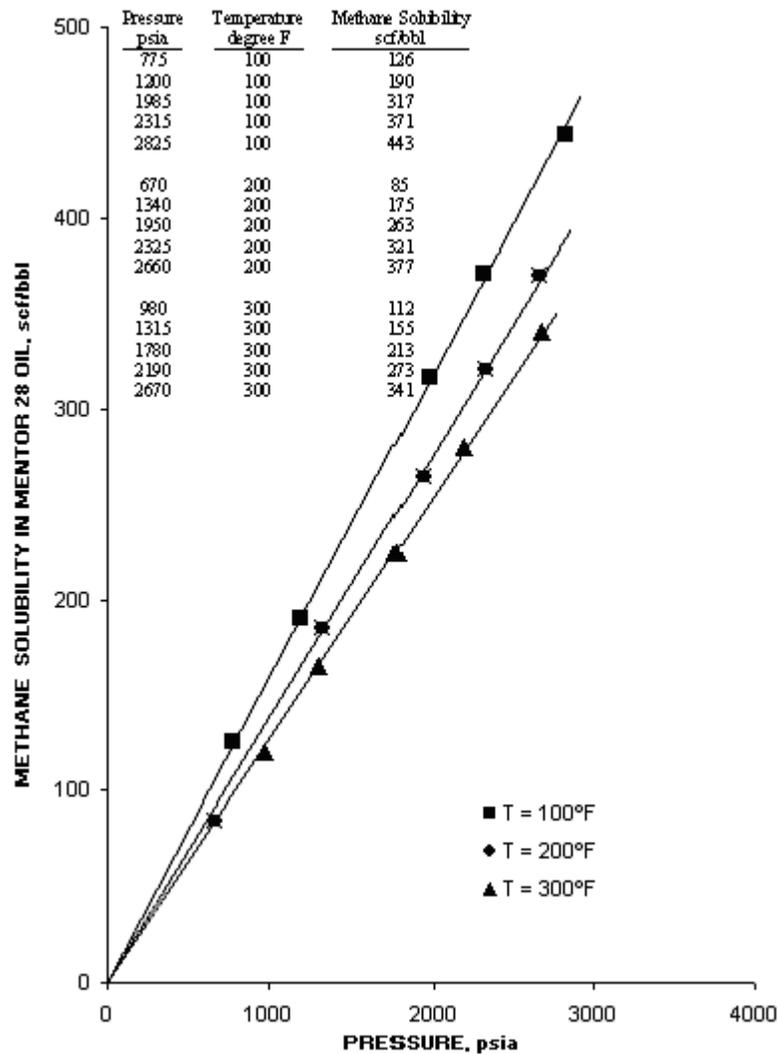


Figura 2.6 - Solubilidade do metano em óleo Mentor 28 à 38, 93 e 149 °C. [O'Bryan *et al.*, 1988]

O'Bryan *et al.* (1988) também observaram que a solubilidade de metano no emulsificante e na salmoura é bem inferior à solubilidade no óleo puro, como pode ser observado na Figura 2.7.

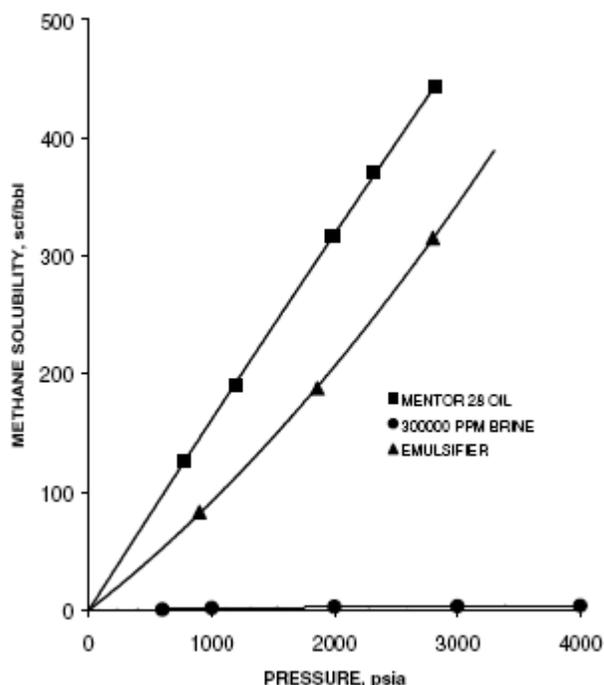


Figura 2.7 - Solubilidade do metano em óleo Mentor 28, emulsificante e salmoura.
[O'Bryan *et al.*, 1988]

Para o cálculo da solubilidade em cada componente da emulsão, os autores sugeriram que fossem somadas as solubilidades dos gases hidrocarbonetos e gás carbônico proporcionalmente à sua composição presente no gás analisado. Além disso foi proposta uma correlação para o cálculo de solubilidade no óleo e no emulsificante em função da pressão, da temperatura e da densidade relativa do óleo. A Equação 2.1 apresenta essa correlação e suas constantes podem ser conferidas no Apêndice A.

$$R_{s_i} = \left(\frac{P}{a \times T^b} \right)^n \quad (2.1)$$

Os cálculos realizados a partir da Equação 2.1 resultaram em uma previsão dos dados experimentais com uma diferença máxima de 16%, numa faixa de pressões que se estende até 4800 psi, limite dos dados experimentais obtidos.

Mais tarde, em 1989, O'Bryan propôs uma alteração na Equação 2.1. O autor adicionou um termo à correlação, como pode ser observado na Equação 2.2, e apresentou constantes para

o cálculo da solubilidade de três gases: metano, etano e gás carbônico. Essas constantes também podem ser consultadas no Apêndice A.

$$R_{s_i} = \left(\frac{P}{a \times T^b} + c \right)^n \quad (2.2)$$

O'Bryan e Bourgoyne (1990) estudaram o inchaço de fluidos base óleo causado pela solubilização de gás metano. A Figura 2.8 mostra o comportamento do fator de formação de volume da mistura de metano e óleo diesel em diferentes razões.

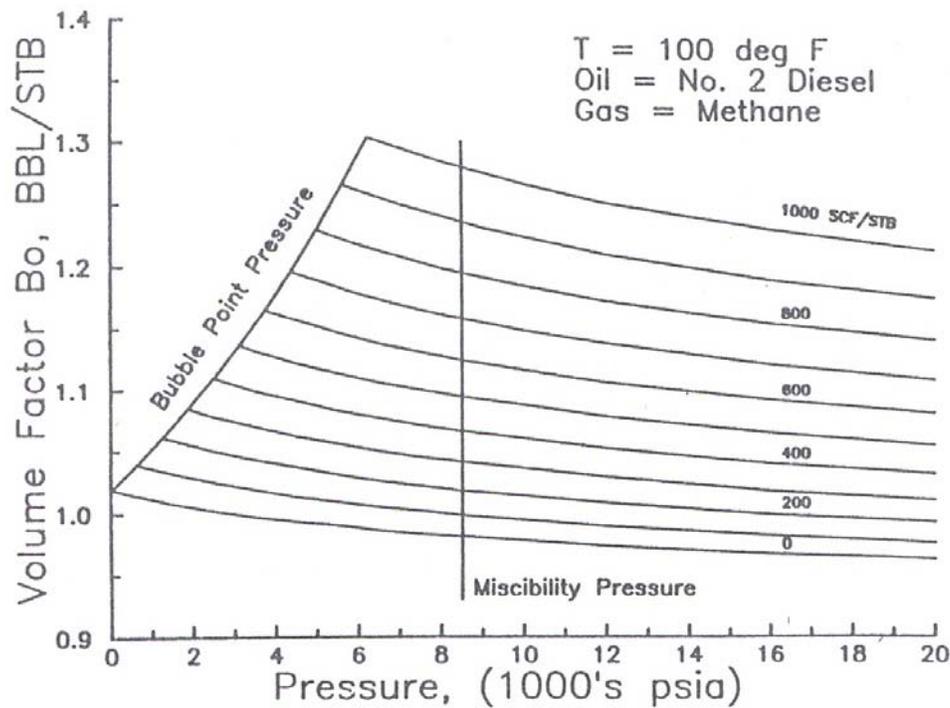


Figura 2.8 – Fator de Formação de Volume em condições de subsaturação.

[O'Bryan e Bourgoyne, 1990]

Os autores propuseram que o fator de formação de volume da lama, B_m , poderia ser obtido com os fatores de formação de volume do óleo, B_o , e da salmoura, B_{sm} , proporcionalmente à composição da lama, como apresentado na Equação 2.3, onde f_o e f_m são as frações de óleo e de salmoura na emulsão, respectivamente.

$$B_m = B_o \times f_o + B_{sm} \times f_{sm} \quad (2.3)$$

Para a utilização dessa correlação os autores calcularam B_o pela equação de estado de Peng-Robinson enquanto que B_{sm} foi considerado constante e igual a 1 bbl/stb. Para mistura metano em óleo diesel nº2 as diferenças máximas foram de 1% em relação a dados experimentais.

Em 1998, Lima apresentou resultados similares aos de Thomas *et al.* (1982) com testes conduzidos no Brasil, para um estudo com um fluido de perfuração sintético cuja composição contém mais de 51% de C14 em base molar. Os resultados de Lima (1998) foram obtidos através da extrapolação dos dados experimentais obtidos para pressões até 12 MPa, através de um simulador PVT comercial que faz uso da equação de estado de *Soave-Redlich-Kwong*. Em seu trabalho, foram realizadas medidas de pressão de saturação variando-se as razões gás/óleo de 9 a 53 m³std/m³std, as quais foram usadas para ajustar e calibrar o simulador e realizar a extrapolação a pressões até 51 MPa, como mostra a Figura 2.9. Seus resultados estão de acordo com os resultados de Thomas *et al.* (1982), no que diz respeito ao comportamento da solubilidade a altas pressões. Porém em relação à temperatura observa-se que a solubilidade é maior para a menor temperatura, contrariamente ao apresentado por Thomas *et al.* (1982).

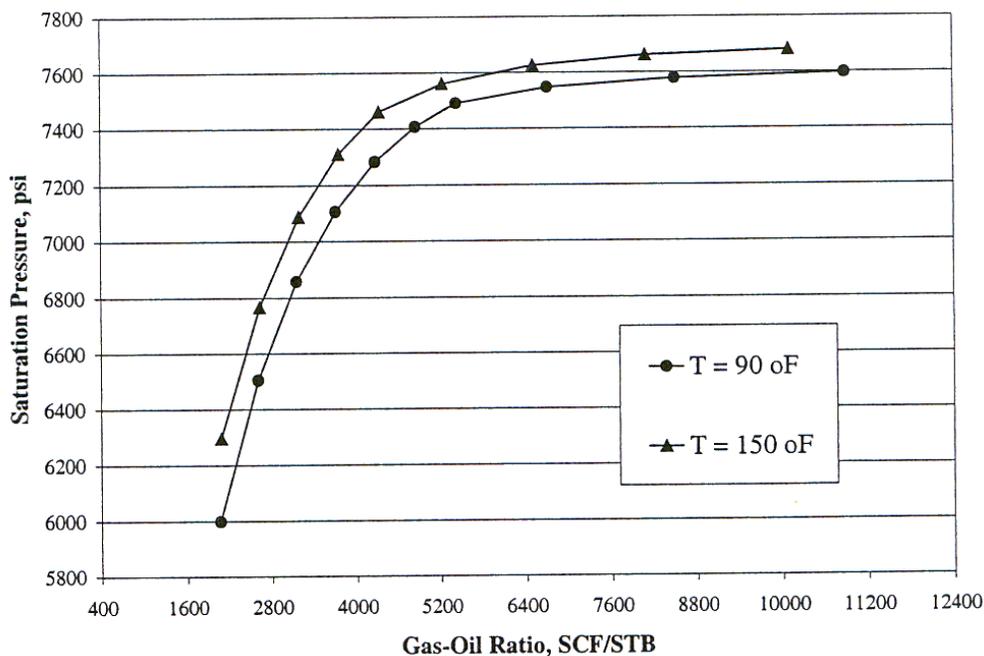


Figura 2.9 – Simulação da solubilidade de metano em óleo sintético a altas pressões
[Lima, 1998]

A partir dos dados ajustados, Lima (1998) propõe duas correlações para o cálculo da solubilidade do metano no óleo: um polinômio de quarta ordem para pressões inferiores a 7000 psi (Equação 2.4) e uma expressão independente da temperatura para a faixa de 7000 a 7600 psi (Equação 2.5).

Para $P < 7000$ psi:

$$R_s = P^4 \cdot (0,0149T + 1,531) \cdot 10^{-12} - P^3 \cdot (0,0175T + 0,7807) \cdot 10^{-8} + P^2 \cdot (13,1556 - 0,0454T) \cdot 10^{-5} + P \cdot (0,5961 - 0,00495T) + 0,3T - 7,7233 \quad (2.4)$$

Para $7000 < P < 7600$ psi:

$$R_s = 4,3833 \cdot P - 27313 \quad (2.5)$$

Silva (2004) conduziu experimentos de solubilidade de metano em n-parafina e éster a 70 e 90 °C. A autora concluiu que para a faixa de pressões estudada, os resultados mostram pouca influência da temperatura sobre a solubilidade do gás no óleo, como pode ser observado na Figura 2.10.

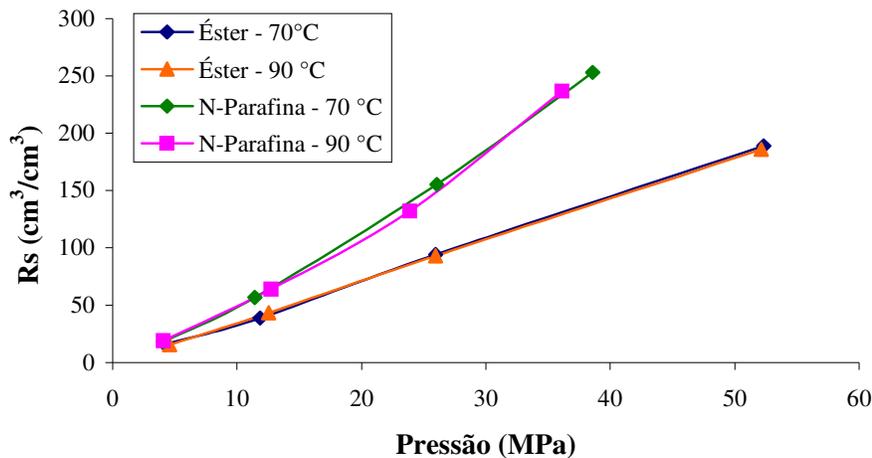


Figura 2.10 - Comparativo da solubilidade de metano em n-parafina e em éster [Silva, 2004]

Com a intenção de verificar o comportamento da pressão de saturação da mistura metano e n-parafina a frações molares maiores que as estudadas experimentalmente, Silva (2004) realizou simulações com o auxílio do software *CMG Winprop* que faz uso da equação de

estado de *Peng-Robinson* (1978) para uma faixa de temperaturas de 50 a 150 °C. Os resultados são mostrados na Figura 2.11, na qual se observa que a variação de solubilidade devido à temperatura somente é significativa para altas pressões e, conseqüentemente, para frações molares de metano muito altas. A linha tracejada, em aproximadamente 74% molar de metano, indica o limite da porcentagem de metano em n-parafina estudada pela autora.

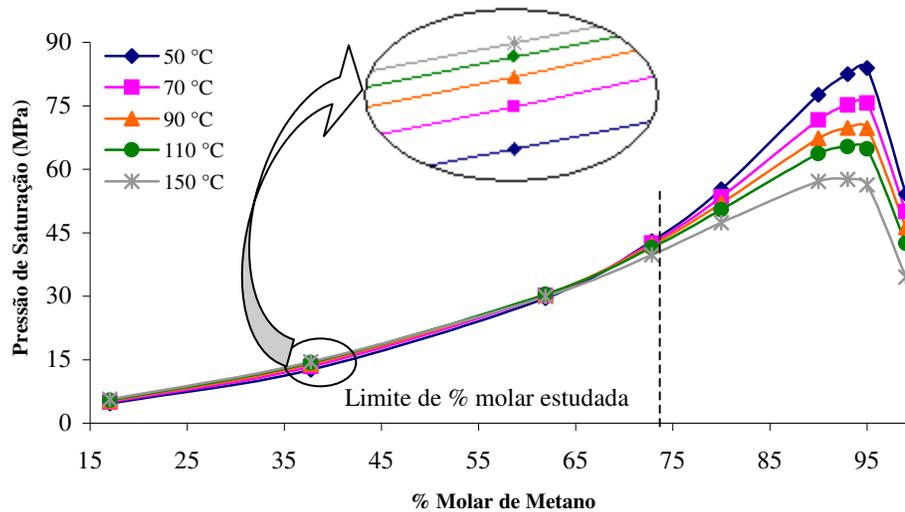


Figura 2.11 - Dados computacionais para pressão de saturação da mistura metano e n-parafina [Silva, 2004]

Um olhar mais cuidadoso na faixa de pressões e frações molares mais baixas, zoom de 10 vezes em destaque na Figura 2.11, mostra uma inversão de comportamento em relação a altas concentrações de metano. Isso indica que em algum ponto as isotermas se cruzam e a relação direta da pressão de saturação com a temperatura passa a ser uma relação inversa.

Monteiro (2007) estudou a interação entre gases e fluidos de perfuração base óleo e buscou obter correlações para a previsão do comportamento da mistura durante um influxo indesejável de gás no poço. Uma primeira abordagem do autor, neste sentido, sugere a aplicação da hipótese aditiva. Para isso a mistura metano – n-parafina foi estudada através do simulador *CMG Winprop* utilizando-se os dados experimentais disponíveis de Silva (2004). A partir dos resultados obtidos desse modelo foram ajustadas expressões matemáticas para a solubilidade do metano no óleo e para o fator volume de formação da mistura em condições de saturação, utilizando um *software* de ajuste multivariável, *Labfit* (2004). Em ambos os

casos o autor considerou duas regiões distintas de pressão: inferior e superior a 35 MPa. As expressões 2.6 a 2.9 apresentam os melhores ajustes para descrição das propriedades.

Para $P < 35$ MPa:

$$Rs_o = 7,735.10^{-2}.P^2 + 3,310.P + 7,726.10^{-1} \quad (2.6)$$

$$Bo = 2,812.10^{-1} \cdot \exp[2,663.10^{-2}.P + 1,252.10^{-5}.T^2] + 7,481.10^{-1} \quad (2.7)$$

Para $35 < P < 60$ MPa:

$$Rs_o = 3,439.10^4 \cdot \exp\left[\frac{-4,779.10^2}{P} + 2,835.10^{-2}.T\right] + 6,511.P \quad (2.8)$$

$$Bo = 3,296.10^{-4} \cdot \exp[3,121.10^{-2}.T + 1,226.10^{-3}.P^2] + 4,343.10^{-1} \cdot \ln(P) \quad (2.9)$$

Monteiro (2007), aplicou o modelo aditivo utilizando as correlações acima para o cálculo das propriedades da fração de óleo e uma regressão de O'Bryan *et al.* (1988), apresentada no Anexo IV, para a fração de salmoura. A solubilidade no emulsificante foi desconsiderada uma vez que, experimentalmente, o autor comprovou a sua irrelevância diante da solubilidade do gás no óleo. As Figuras 2.12 e 2.13 comparam os resultados dos cálculos do modelo aditivo com os dados experimentais de metano em emulsões. Em ambos os casos existe uma boa correlação entre valores calculados e medidos até 35 MPa. Acima disso, foram obtidos erros absolutos até 20% no caso da solubilidade e 9% para o fator volume de formação.

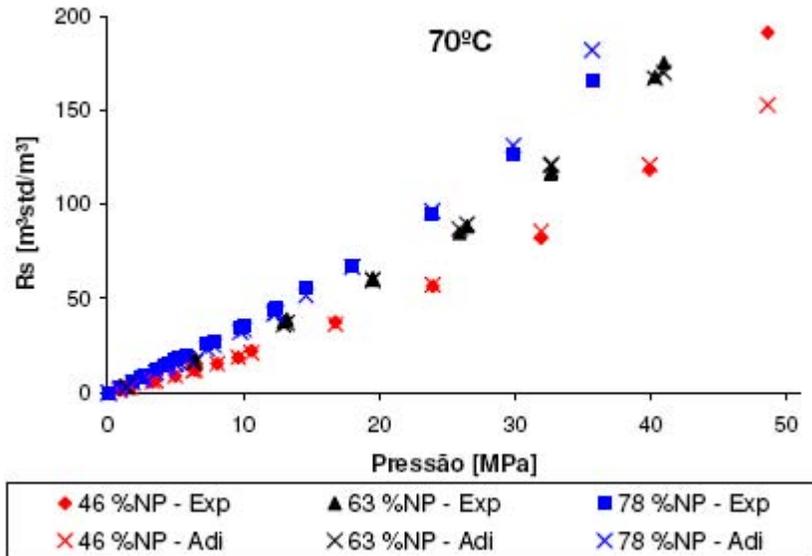


Figura 2.12 – Comparação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo aditivo para solubilidade de metano em emulsões a 70°C [Monteiro, 2007]

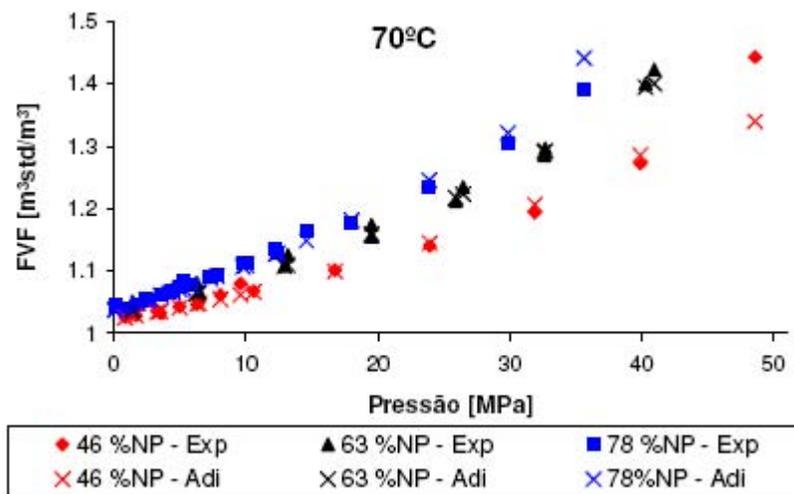


Figura 2.13 – Comparação entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo aditivo para o fator volume de formação de misturas de metano em emulsões a 70°C [Monteiro, 2007]

Como alternativa ao modelo aditivo, Monteiro (2007) modelou a solubilidade e o fator volume de formação em função da pressão, temperatura e fração de óleo na emulsão utilizando o *LabFit* para ajustar expressões analíticas a partir dos dados experimentais. Novamente foram consideradas duas faixas de pressão e as correlações obtidas estão descritas nas Equações 2.10 a 2.13.

Para $P < 35$ MPa:

$$Rs_m = 3,486 \cdot f_o^{1,306} \cdot P^{1,102} + \exp(1,019 \cdot 10^{-1} \cdot P) \quad (2.10)$$

$$B_m = 1,239 \cdot 10^{-3} \cdot f_o^{1,727} \cdot 1,042^P \cdot T^{9,759 \cdot 10^{-1}} + \exp(3,981 \cdot 10^{-3} \cdot P) \quad (2.11)$$

Para $35 < P < 60$ MPa:

$$Rs_m = 3,401 \cdot 10^{-2} \cdot f_o^{1,296} \cdot P^{2,246} \cdot T^{1,620 \cdot 10^{-1}} + \exp(7,649 \cdot 10^{-2} \cdot P) \quad (2.12)$$

$$B_m = 1,034 \cdot 10^{-3} \cdot f_o^{1,855} \cdot 1,076^P \cdot T^{8,073 \cdot 10^{-1}} + \exp(3,436 \cdot 10^{-3} \cdot P) \quad (2.13)$$

As Figuras 2.14 e 2.15 comparam os resultados dos cálculos das correlações acima com os dados experimentais de metano em emulsões.

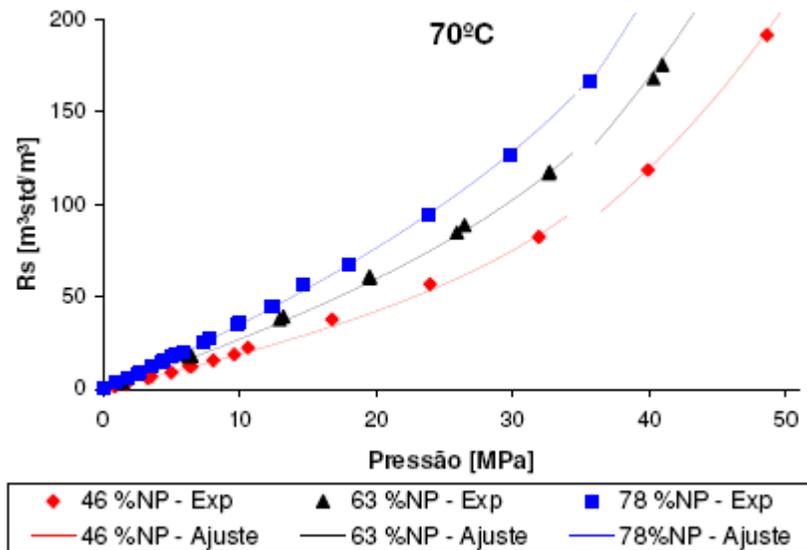


Figura 2.14 – Comparação entre os valores experimentais e calculados pela correlação para solubilidade de metano em emulsões a 70°C. [Monteiro, 2007]

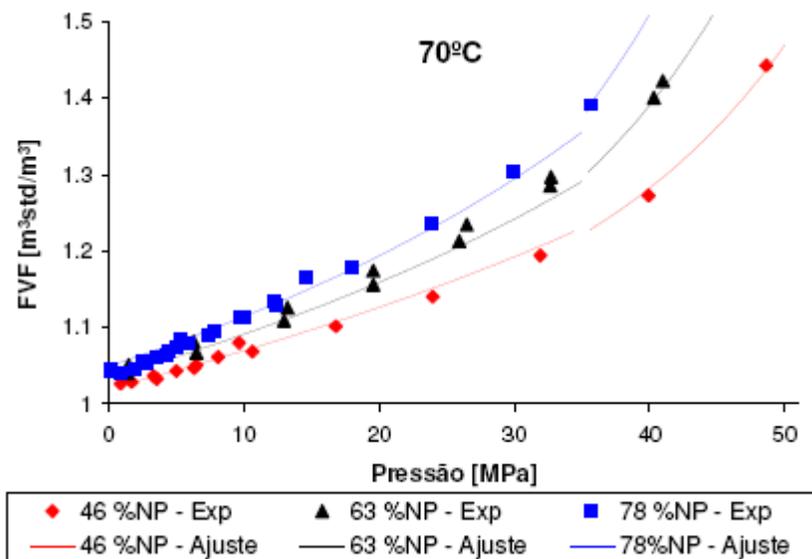


Figura 2.15 – Comparação entre os valores experimentais e calculados pela correlação para o fator volume de formação das misturas saturadas de metano em emulsões a 70°C. [Monteiro, 2007]

Com o ajuste direto a partir dos dados experimentais de metano em emulsões obteve-se significativa melhora em relação aos resultados do modelo aditivo. Os desvios médios absolutos foram de 4,8% no caso da solubilidade e 0,74% para o fator volume de formação.

2.3 Principais Contribuições

Com relação à discussão sobre a confiabilidade dos resultados de modelagem, os trabalhos de Thomas *et al.* (1982), Marteau (1997), Berthezene *et al.* (1999) e Bureau (2002) contribuíram significativamente.

Thomas *et al.* (1982) ajustaram parâmetros da equação de estado de *Redlich-Kwong* com seus dados experimentais e obtiveram melhor representatividade em relação à modelagem sem o ajuste. A diferença de ponto crítico previsto pelos cálculos com e sem ajuste é de 40%.

Com estudos de comportamento de fases das misturas binárias metano-hexano e metano-benzeno, Marteau *et al.* (1997) discute a importância da obtenção de dados experimentais em condições de altas pressões. Em seu trabalho, a modelagem termodinâmica baseada na equação de estado de *Peng-Robinson* não representa os dados experimentais na região crítica do envelope de fases dessas misturas.

Com metano e um éster similar ao de Berthezene *et al.* (1999), Bureau *et al.* (2002) investigaram a pressão de saturação a altas pressões e viram que as equações de estado utilizadas (*Peng-Robinson*, *Soave-Redlich-Kwong* e *Elliott-Suresh-Donohue*) não representaram bem os dados experimentais. A divergência entre os resultados calculados e os dados obtidos se torna maior à medida que a composição de metano, e conseqüentemente a pressão, aumentam.

Em um de seus experimentos, Bureau *et al.* (2002) relatam a dificuldade encontrada na observação do primeiro ponto de orvalho, ultrapassando-se o ponto crítico. A baixa visibilidade e difícil identificação das fases é atribuída à proximidade do ponto crítico. São muitos os fatores que dificultam a predição do comportamento de fases na região próxima ao ponto crítico. As limitações do próprio equipamento podem ser alguns desses fatores. Mas o que Bureau *et al.* (2002) relataram está relacionado ao fato de que na região crítica as propriedades intrínsecas de gás e líquido são idênticas (densidade, viscosidade, índice de refração, etc.). No ponto crítico não há interface gás/líquido, e nas suas proximidades as fases são separadas muito lentamente. Além disso, pequenas flutuações de pressão ou temperatura provocam grandes desequilíbrios das fases, pois é uma condição bastante instável.

As propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos gases ou dos líquidos e, muitas vezes, se aproximam às melhores características de cada um como, por exemplo, o alto poder de solvatação de um líquido e a baixa viscosidade de um gás [Brunner, G., 1994]. A densidade de um fluido supercrítico é maior que a dos gases e muito próxima à dos líquidos. Existe um relacionamento direto entre a densidade de um fluido supercrítico e seu poder de dissolver o soluto, poder o qual, devido a sua alta compressibilidade, é extremamente dependente da pressão.

Com o exposto, podemos afirmar que a tentativa de previsão de resultados através de extrapolações usando equações de estado e mesmo ajustes de parâmetros da equação utilizando dados experimentais não caracterizam resultados confiáveis. Essa dificuldade reflete a necessidade de ampliar a base de dados existente para regiões de altas pressões.

Em relação aos estudos sobre a solubilidade de gás, os autores apresentados convergem em afirmar que a solubilidade de metano em óleo aumenta com o aumento da pressão.

Thomas *et al.* (1982) realizaram cálculos utilizando equações de estado para prever o comportamento da solubilidade de metano em óleo a pressões altas. Os autores observaram resultados que indicam solubilidade infinita para pressões acima de um certo ponto, a pressão crítica da mistura.

Os experimentos de O'Bryan *et al.* (1988) investigaram os fatores que afetam a solubilidade de gás em fluidos base óleo. Entre outras conclusões os autores verificaram que a solubilidade de gás em emulsificante e salmoura é bem inferior à solubilidade do gás no óleo. O'Bryan *et al.* (1988) ainda propõem correlações para o cálculo de solubilidade no óleo e no emulsificante em função da pressão e temperatura. Em 1989, O'Bryan modificou essa correlação para aplicação com três gases: metano, etano e gás carbônico. No ano seguinte, juntamente com Bourgoyne, O'Bryan propõe também uma expressão para o cálculo de fator volume de formação da lama em função dos fatores volume de formação do óleo e da salmoura.

Com estudos de solubilidade de gás em óleo sintético, Lima (1998) também encontra correlações de solubilidade para duas faixas de pressões, uma até 7000 psi e outra para a faixa entre 7000 e 7600 psi.

Monteiro (2007) estudou misturas de metano em emulsões e realizou modelagens para solubilidade e fator volume de formação utilizando duas diferentes abordagens. Na primeira o autor aplicou a hipótese aditiva com correlações obtidas a partir dos dados experimentais disponíveis de Silva (2004) para metano/n-parafina. Com este tratamento, Monteiro (2007) conseguiu boas previsões dos dados experimentais, porém os erros aumentam significativamente para pressões acima de 35 MPa. Numa segunda abordagem, o autor obtém correlações diretas a partir dos dados das emulsões estudadas. Este tratamento melhora os resultados de previsão teórica dos pontos experimentais. Em ambas as abordagens as correlações são desmembradas para duas faixas de pressões, uma até 35 MPa e outra para o intervalo entre 35 e 60 MPa.

Capítulo 3

Aspectos Experimentais

Este capítulo apresenta o aparato experimental utilizado e a descrição dos procedimentos de ensaio executados.

3.1 Aparato Experimental

O aparato experimental é constituído de um sistema PVT modelo Z16 - Schlumberger, composto de uma célula PVT (100 cc, 100 MPa), bomba automática (500 cc, 130 MPa) e sistema aquisição de dados. As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam uma visão geral e um esquema do aparato e destacam os principais componentes que serão detalhados a seguir.

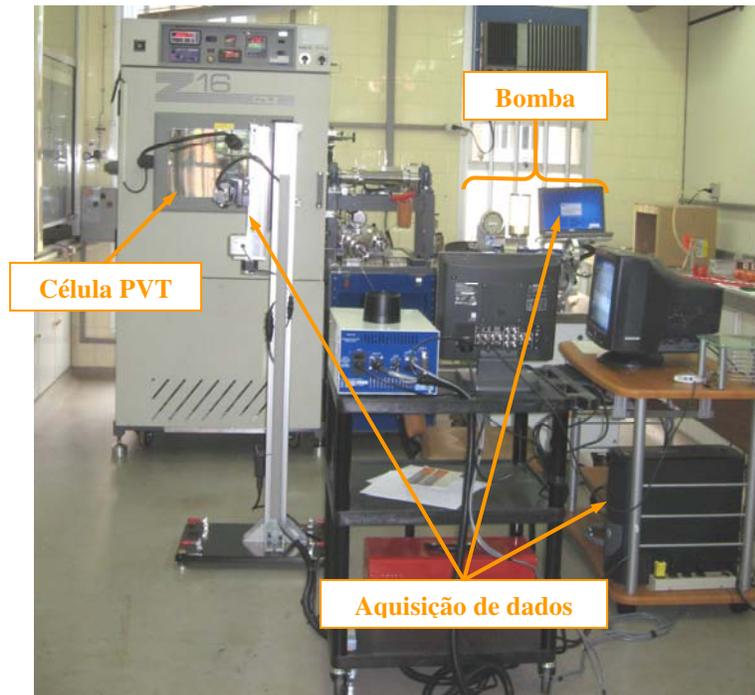


Figura 3.1 - Aparato experimental

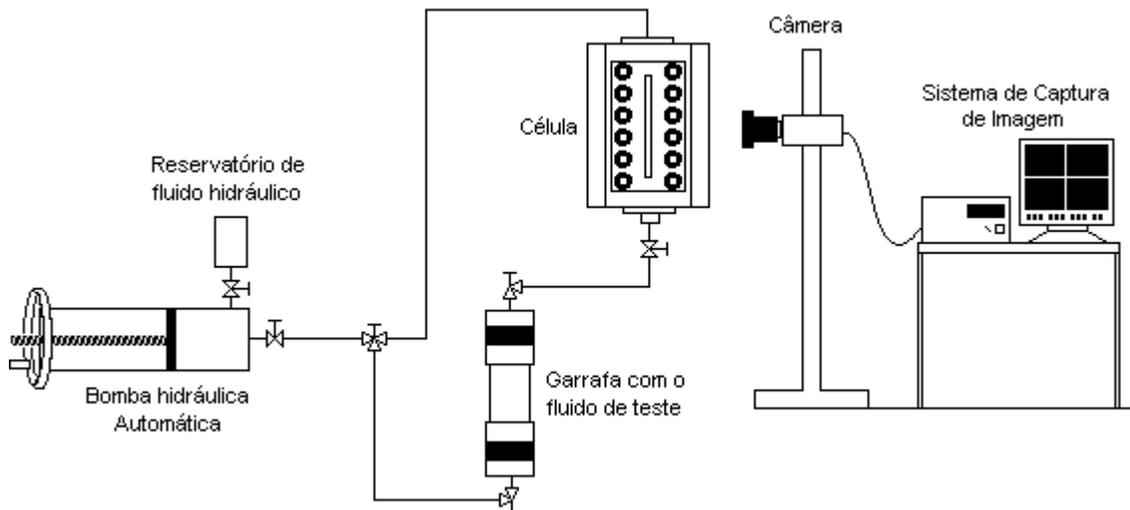


Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema experimental

Célula PVT

A célula PVT, apresentada na Figura 3.3, é um equipamento de laboratório fabricado com precisão e projetado especificamente para a medição das propriedades do comportamento de fases de fluidos em temperaturas e pressões controladas. O volume máximo de amostra que esta célula é capaz de conter é de 112 cm³ e o limite operacional de pressão é 100 MPa.

A célula fica inserida num forno com sistema de aquecimento e resfriamento por banho de ar que permite temperaturas de -73 °C a 200 °C. Ela é sustentada por um eixo horizontal que possibilita sua rotação acionando-se um controle externo. Esse controle possui uma chave que indica o sentido da rotação e um botão giratório para controlar a velocidade do movimento.

O fluido de processo fica confinado no interior de um tubo de vidro transparente vedado em suas extremidades por anéis de Teflon e Chemraz. O pistão, também equipado com anéis de Teflon, isola a amostra, separando-a do fluido hidráulico usado para exercer pressão sobre ela. Esse fluido é um óleo inócuo e transparente, chamado Conosol. Ele também preenche o espaço que circunda o tubo de vidro com a finalidade de exercer uma pressão externa ao tubo igual à pressão dos fluidos dentro dele. Essa igualdade de pressão é mantida através de uma válvula (overburden) que deve estar sempre aberta. A válvula fechada causa um diferencial de pressão durante as operações que o tubo de vidro pode não suportar.

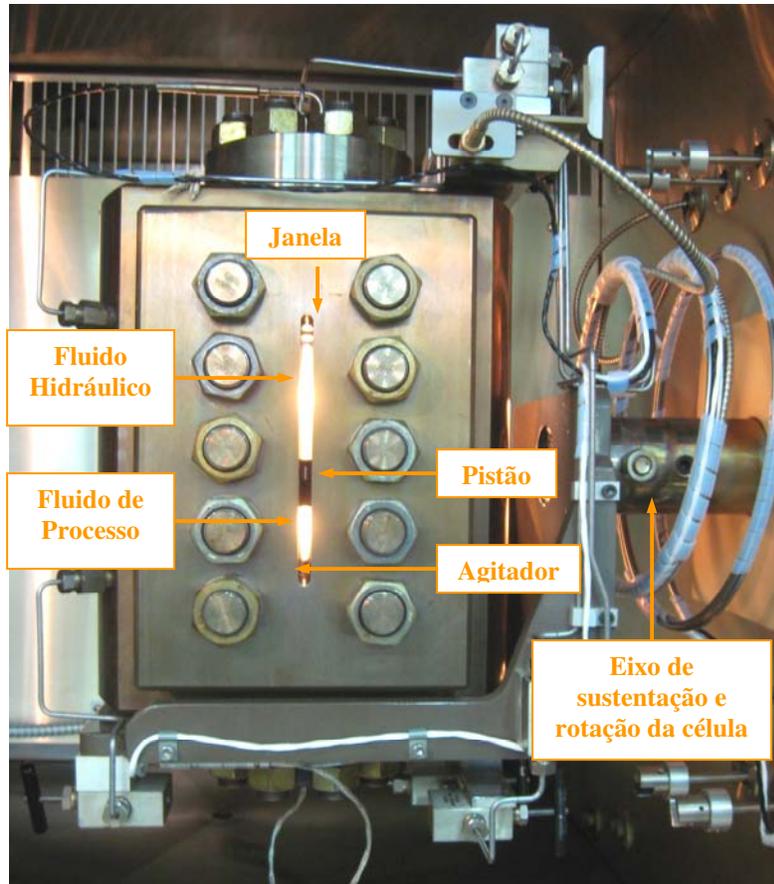


Figura 3.3 - Célula PVT

A célula possui uma janela à frente do tubo de vidro e uma atrás. Ambas do mesmo tamanho e com altura igual à altura do tubo de vidro. As janelas, o tubo de vidro e a transparência do fluido hidráulico permitem a ultrapassagem da luz proveniente de duas lâmpadas posicionadas atrás da célula. Dessa maneira é possível visualizar a amostra durante os ensaios.

Às extremidades da célula é possível instalar um misturador magnético giratório em hélice que oferece agitação rigorosa de toda a amostra de fluido. Seu uso possibilita a redução do tempo operacional uma vez que aumenta a velocidade de estabilização do equilíbrio de fases da amostra. Esse agitador é acionado através de um controlador que proporciona variação de velocidade do motor até a velocidade máxima de 2500 rpm. A direção da rotação também pode ser alterada.

Bomba

O fluido hidráulico responsável por manter a pressão na célula é circulado por meio de uma precisa bomba de deslocamento positivo que opera a pressões até 130 MPa, apresentada na Figura 3.4. A bomba utiliza um pistão de diâmetro preciso para deslocar o fluido que é confinado dentro do cilindro. Dessa forma, o volume de fluido deslocado é proporcional ao comprimento calibrado do pistão inserido no cilindro. O volume total da bomba é de 500 cm³ com uma resolução igual a 0,01 cm³.

A bomba pode ser acionada manualmente através das manivelas. A manivela de diâmetro grande permite uma rápida retração do pistão e o deslocamento de grandes volumes de fluido em pressões relativamente baixas.

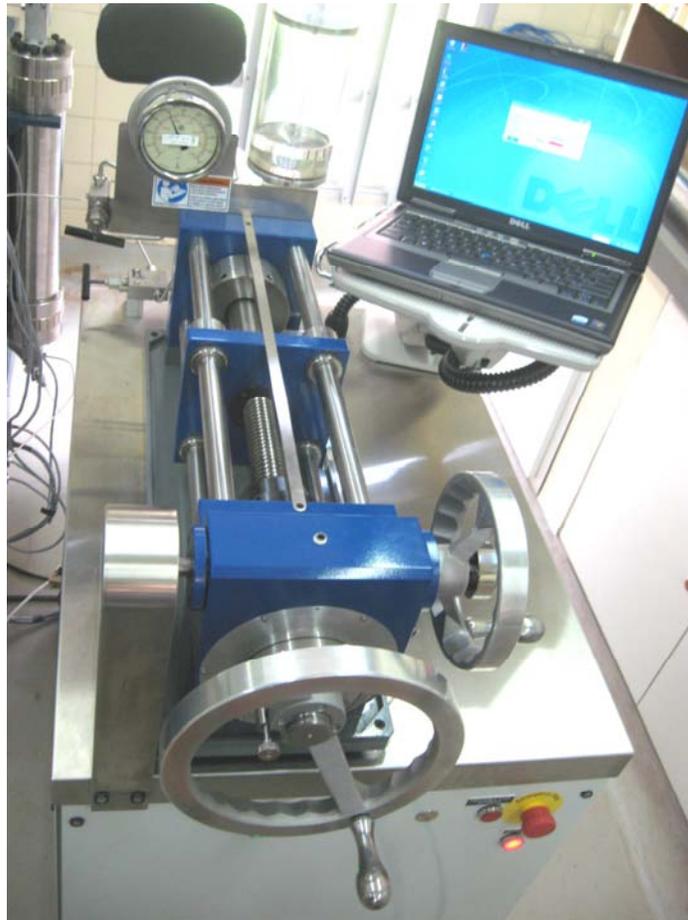


Figura 3.4 – Bomba motorizada de 20 ksi utilizada no sistema PVT

O deslocamento da bomba pode também ser controlado pela unidade da engrenagem motor. Para isso o pino de gatilho deve estar engatado. O motor de passo é controlado por meio de um software contido no laptop da bomba, chamado *DBR Pump Control System*. Esse software possibilita acionamento da bomba por dois modos diferentes: pressão e volume, e a aquisição de dados em tempo programado.

Sistema de aquisição de dados

O Sistema de Aquisição de Dados PVT oferece controle de instrumentos, captura e exibição de dados para o sistema PVT. O computador suporta toda instrumentação padrão do sistema PVT, incluindo medições de pressão, temperatura e volume.

O Sistema de Medição de Nível CCD *Long Focus*, utilizado para medir de forma rápida e precisa a altura e volume do fluido na célula, é um componente essencial na aquisição de dados durante os experimentos. Este sistema inclui uma câmera CCD colorida de alta resolução, apresentada na Figura 3.5, equipada com lente de zoom e conjunto de tubo de extensão para agir como um microscópio de longa distância.

A área de visualização é de aproximadamente 2 cm por 2,8 cm em tamanho. Esta câmera está acoplada a um componente mecânico motorizado de deslocamento vertical com um codificador linear de alta precisão.



Figura 3.5 – Câmera CCD colorida de alta resolução.

O controlador do sistema de deslocamento vertical possibilita duas velocidades, uma mais rápida e uma bem mais lenta, para ajustes finos. O indicador de posição (altura) pode ser zerado permitindo referenciar as medidas. Além do controle direto através desse controlador, a posição da câmera também pode ser controlada por meio da interface gráfica do Sistema de Aquisição de Dados PVT.

Um monitor colorido de alta resolução, também apresentado na Figura 3.6, é usado para visualizar a imagem da câmera.

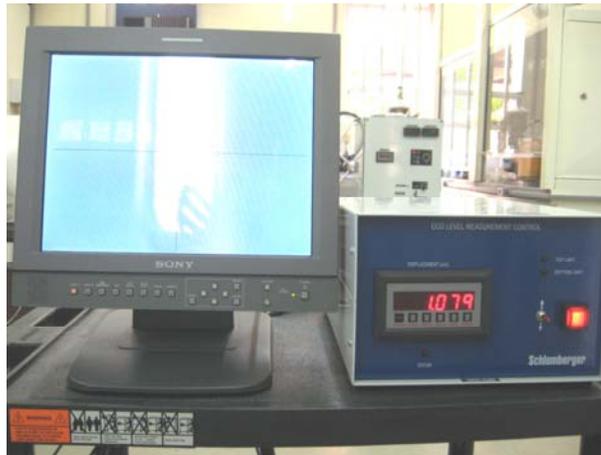


Figura 3.6 – Monitor de captura de imagem e controlador de velocidade da câmera.

3.2 Procedimento Experimental

Na alimentação de um sistema gás-líquido na célula, primeiro admite-se o líquido. O líquido é deslocado da garrafa (reservatório do líquido) para o interior da célula, onde empurra o pistão pressionando o fluido hidráulico acima dele. Seu volume é obtido do monitor do sistema de captura de imagem descrito na seção 3.1 e a referência de medida é a parte superior do pistão. Com o conhecimento da altura do pistão e o fator de conversão de altura em volume calcula-se o volume que o líquido ocupa na célula. Para que essa medida seja feita é necessário calibrar o monitor, tomando o ponto mais baixo da célula como zero de altura.

Na admissão de gás, o volume é controlado através do volume deslocado pela bomba, que é indicado no *lap top* da bomba. Não é possível medir o volume de gás admitido da mesma forma como é medido o volume de líquido, uma vez que, na célula o gás entra em

contato com o líquido e muitas vezes, dependendo da pressão na célula, esse gás entra em solução instantaneamente no líquido.

Uma vez carregados e contabilizados líquido e gás, inicia-se o procedimento de investigação da pressão de saturação através da “*Constant Composition Expansion*” nas temperaturas desejadas. Para uma nova composição gás-líquido é possível admitir mais gás, controladamente, à célula. A este procedimento dá-se o nome de “**Enriquecimento de Gás**”. Ambos procedimentos são descritos nas seções a seguir.

3.2.1 “Constant Composition Expansion” – CCE

O procedimento chamado *Constant Composition Expansion*, ou em português, Expansão com Composição Constante, tem como finalidade a investigação da pressão de saturação da mistura, embora seus resultados permitam outras análises associadas à visualização da amostra e à possibilidade de medir o volume das fases.

O procedimento consiste em avaliar o comportamento do volume de um sistema com composição e temperatura constantes e sem transferência de massa, submetido à variação de pressão.

O conteúdo da célula é inicialmente pressurizado a condições de altas pressões, nas quais seguramente o sistema é monofásico. O agitador da célula é usado para se atingir o equilíbrio, mais rapidamente. Mesmo assim, é necessário aguardar sua estabilização. Essa acomodação da mistura à nova pressão pode ser acompanhada através do sistema de aquisição de dados da bomba apresentado na seção 3.1. Com os dados fornecidos de volume deslocado para a manutenção da pressão versus o tempo é possível acompanhar a estabilização. Esse acompanhamento também permite a percepção de possíveis vazamentos. Quando há algum vazamento, o volume de fluido hidráulico deslocado pela bomba para manter uma certa pressão tem comportamento linear ascendente em função do tempo. Caso isso ocorra é necessário inspecionar as conexões da tubulação de fluido hidráulico e o fechamento das válvulas.

Com a alta pressão estabelecida toma-se nota da altura do pistão no monitor de captura de imagem, que depois é revertida em volume de mistura fazendo-se o cálculo seguinte:

$$V_M = ((H - H_{\text{pistão}}) * f_{\text{célula}}) - V_{\text{morto}}$$

Onde: V_M = volume da mistura

H = altura lida na tela do monitor de captura de imagem

$H_{\text{pistão}}$ = altura do pistão

$f_{\text{célula}}$ = fator que converte unidade de altura em volume (= 7,925 cm³/cm)

V_{morto} = volume ocupado pelo agitador (= 0,5 cm³)

Uma queda de pressão é provocada acionando-se a bomba e após a estabilização, obtém-se novo volume de mistura. Os dados de pressão e volume obtidos devem ser anotados. Prosseguindo dessa maneira observa-se, num certo ponto, o surgimento de uma bolha na mistura. Essa bolha pode ter se formado por um gradiente de pressão produzido pelo movimento do pistão na queda de pressão. Se este for o motivo, a bolha será instável e logo desaparecerá se o agitador permanecer ligado. Caso a bolha persista por muito tempo (10 minutos, por exemplo) pode-se considerar que o ponto de saturação foi ultrapassado.

Para uma melhor estimativa da pressão de saturação, repete-se o procedimento desde o ponto de maior pressão. Como nessa segunda rodada conhece-se um valor próximo à pressão de saturação, há a possibilidade de conduzir as quedas de pressão para intervalos cada vez menores ao aproximar-se do ponto estimado de saturação.

O prosseguimento com as quedas de pressão abaixo da pressão de saturação fornecem a evolução dos volumes das fases líquida e gasosa. A Figura 3.7 é um esquema da visualização da célula na situação bifásica.

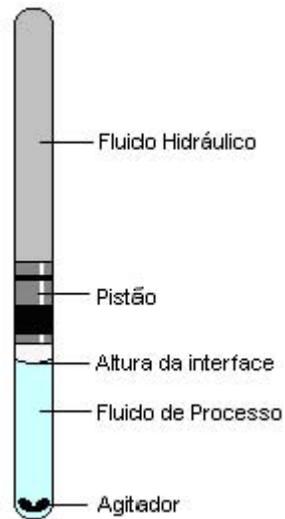


Figura 3.7 – Esquema da janela da célula.

Os cálculos de volumes são obtidos com as seguintes operações matemáticas:

$$V_L = (H_{\text{menisco}} * f_{\text{célula}}) - V_{\text{morto}}$$

$$V_G = V_M - V_L$$

Onde: V_L = volume da fase líquida

V_G = volume da fase gasosa

H_{menisco} = altura da interface gás-líquido

O procedimento descrito acima permite a obtenção da pressão de saturação visual, pois o momento do surgimento da bolha é observado no monitor de captura de imagem. Porém, existe uma outra maneira de estimar essa propriedade, utilizada principalmente quando se trabalha com equipamentos que não possuem sistema de visualização da amostra. Neste caso, a pressão de saturação é estimada através da leitura do gráfico de pressão versus volume, obtidos durante o ensaio.

Por causa da compressibilidade do gás, o volume a ser deslocado para uma certa variação de pressão é muito maior quando se tem duas fases do que quando o sistema é monofásico. Portanto, antes do surgimento da primeira bolha, os pontos da CCE no gráfico $P \times V$ desenham uma curva bastante inclinada, enquanto que após a formação da fase gasosa, os pontos formam uma linha mais suavizada em relação à pressão. Essa inflexão na curva ocorre

no momento do surgimento de outra fase. É possível, então, calcular o ponto de saturação fazendo a intersecção de duas tendências, uma com os pontos obtidos para o sistema monofásico e outra com os do bifásico. A Figura 3.8 mostra este tratamento de dados. Os pontos apresentados nesse gráfico são os resultados obtidos para uma mistura de n-parafina e metano com composição molar de 12% de metano a 90°C. Nessas condições, observa-se claramente a existência de duas tendências bastante distintas, uma correspondente ao sistema monofásico e outra ao bifásico.

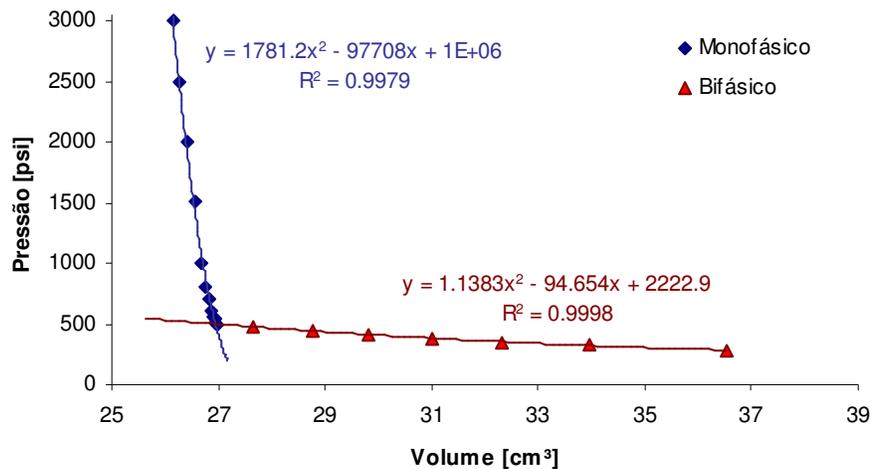


Figura 3.8 - Obtenção do ponto de saturação da mistura.

No presente trabalho a estimativa da pressão de saturação foi realizada através das duas maneiras, visualmente e calculada pelas curvas. Os resultados sempre concordaram entre si, com apenas pequenas variações (3% no máximo).

Os resultados da visualização foram tomados como mais representativos pelos seguintes motivos:

- percepção da estabilidade da bolha formada;
- vulnerabilidade dos resultados obtidos pelo outro método, pois as equações das tendências mudam em função da quantidade de pontos que se abrange;
- dificuldade ou impossibilidade de obter o ponto de cruzamento entre as curvas das situações monofásica e bifásica.

Esse último ponto levantado traz uma situação comum que ocorre quando a mistura está numa condição próxima ao seu ponto crítico. Para uma temperatura constante, observa-se que o ângulo entre as curvas das situações monofásica e bifásica vai se tornando cada vez maior com o aumento da fração de metano na mistura. A Figura 3.9 mostra esse comportamento.

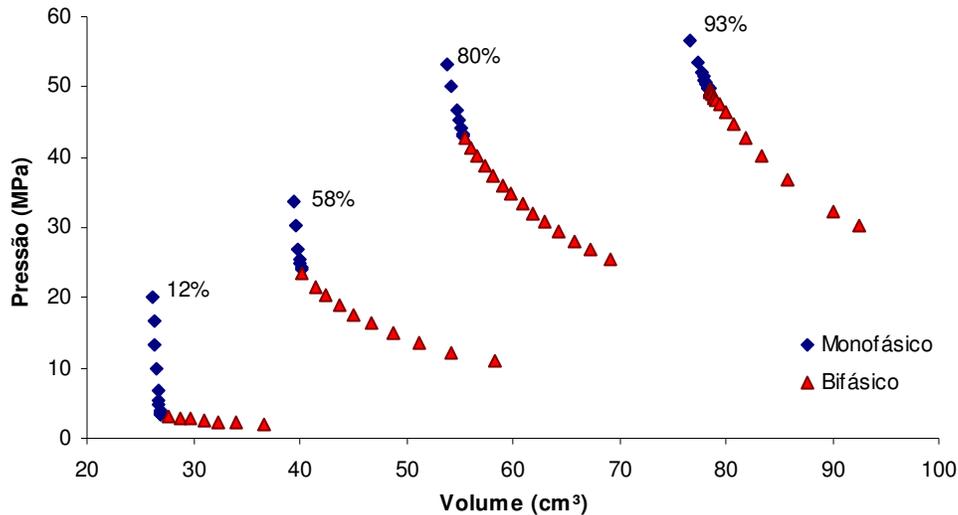


Figura 3.9 – Gráfico de Pressão versus Volume para diferentes frações de metano a 90°C.

O aumento da fração de metano provoca uma aproximação à região crítica. Nessa região as fases líquida e gasosa têm propriedades semelhantes, por isso o comportamento da curva PxV é constante, ou seja, não há inflexão tão marcante quanto nos casos de baixa fração de metano. Numa célula cega, ou seja, sem a visualização da amostra em seu interior, não seria possível distinguir os pontos e, conseqüentemente, não saberíamos em que momento surgiu uma segunda fase. Sendo assim, o sistema PVT utilizado apresenta a vantagem de permitir a identificação do momento em que o sistema passa a ser bifásico. Além disso, é possível acompanhar o avanço da mistura no sentido do equilíbrio através do movimento do pistão (refletido do movimento da bomba) e da visualização das fases sendo separadas após o desligamento do agitador. A Figura 3.10 apresenta a visualização da interface na célula com o aumento da fração molar de metano. Observa-se que a interface torna-se cada vez mais tênue a medida que o ponto crítico se aproxima, resultado da semelhança entre as duas fases nessas condições.

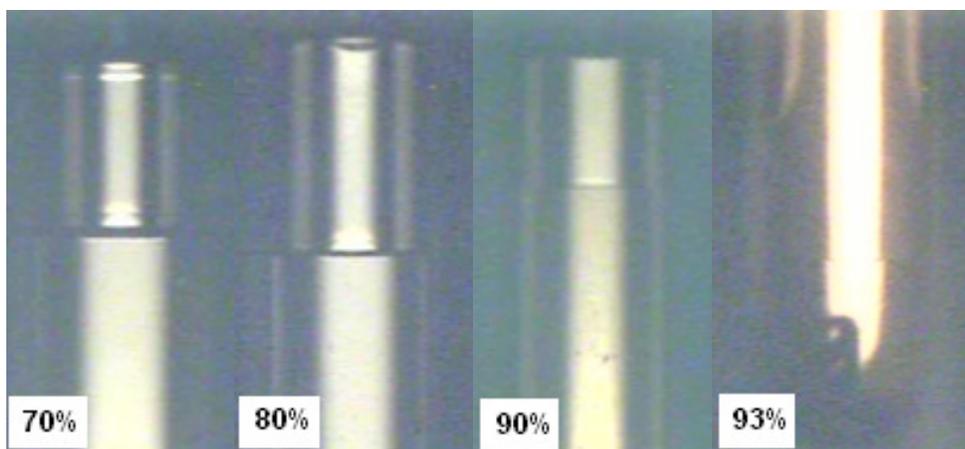


Figura 3.10 – Visualização da interface na célula para diferentes frações molares de metano.

3.2.2 Enriquecimento de Gás

Como descrito anteriormente, a quantidade de gás que é admitida na célula é computada fora da célula, isto é, indiretamente através do volume de fluido hidráulico deslocado pela bomba. Esse procedimento permite que o gás possa ser admitido na célula e contabilizado a qualquer momento. Sendo assim, se o objetivo é analisar misturas gás-líquido de diferentes composições, se torna interessante iniciar com uma fração baixa de gás e prosseguir adicionando-o conforme as composições planejadas. Esse procedimento de adição de gás à mistura é chamado de enriquecimento de gás.

Esse procedimento permite (se não houver vazamento) que os testes sejam realizados sem a necessidade de descarregar os fluidos da célula para recomençar outro teste com nova composição. Assim há um melhor aproveitamento e redução do tempo de duração total dos experimentos. É importante a preocupação com esse tempo, uma vez que são requisitadas altas pressões e temperaturas durante os testes. A exposição a essas condições, associada a uma possível ação química (corrosão) do fluido de teste, leva ao desgaste dos equipamentos. Vedações danificadas podem acarretar vazamentos e contaminação dos fluidos na célula.

Alem disso, este procedimento permite que sejam analisadas as mesmas composições em diferentes temperaturas. Para isso é necessário verificar todas as temperaturas de interesse com a composição atual para que após essa varredura, o fluido na célula seja enriquecido com mais metano e se obtenha uma nova composição de gás na mistura.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Este capítulo traz os resultados experimentais obtidos organizados em duas seções. A primeira reúne resultados de experimentos com misturas gás/óleo. Essa seção apresenta previsão computacional dos dados, resultados experimentais e a comparação desses resultados à modelagem preliminar. O gás utilizado é metano e o óleo é uma n-parafina cuja composição será apresentada mais adiante.

Resumidamente, um fluido de perfuração sintético é composto de uma emulsão de salmoura em óleo mais aditivos. A fim de nos aproximarmos experimentalmente de uma condição real de fluido de perfuração, foram conduzidos experimentos com misturas metano/emulsões. Os resultados obtidos para essas misturas compõem a segunda seção deste capítulo.

Além de resultados e discussões serão apontados os sucessos e dificuldades encontradas durante todo o processo de realização dos testes.

4.1 Misturas Metano/N-parafina

Como apresentado na revisão bibliográfica, alguns estudiosos já realizaram medidas do comportamento dessa mistura, como Berthezene (1999), Silva (2004), entre outros. Porém, suas investigações experimentais se restringem às condições de baixas a moderadas pressões devido a limitações operacionais.

O presente trabalho pretende ampliar a base de dados existente e fomentar a discussão acerca do comportamento da mistura metano – n-parafina em condições de alta pressão. Para

esse estudo, planejou-se analisar desde baixas frações molares de metano até frações altas e estudar a influência da temperatura na faixa de 70 a 130°C.

O metano é 99% C1 e a n-parafina é um óleo multicomponente com predominância de C14 e C15 em sua composição, conforme apresenta a Tabela 4.1. As propriedades de cada componente são apresentadas no Anexo V.

Tabela 4.1 - Composição da n-parafina utilizada.

Componentes	Fração Mássica	Fração Molar
n-C5	0,0004	0,0010
Cyclo-C6	0,0006	0,0015
C7	0,0017	0,0034
Myclo-C6	0,0019	0,0040
C8	0,0171	0,0314
C9	0,0237	0,0383
C10	0,0885	0,1292
C11	0,1021	0,1358
C12	0,1701	0,2065
C13	1,7978	2,0086
C14	64,5550	66,4291
C15	26,9714	25,5987
C16	4,8868	4,3038
C17	0,8940	0,7375
C18	0,2923	0,2277
C19	0,1458	0,1084
C20	0,0277	0,0197
C21	0,0231	0,0155
Total	100,0	100,0

Através do procedimento de enriquecimento de gás, descrito no capítulo 3, as frações molares de metano em n-parafina obtidas foram: 12, 30, 44, 58, 70, 80, 90, 93 e 95%. Para cada uma dessas misturas estudou-se o comportamento termodinâmico às temperaturas de 70, 80, 90, 100, 110, 120 e 130°C. O prolongado ensaio, portanto, totaliza 63 CCE's. A obtenção da pressão de saturação em cada uma das condições permitiu a análise de propriedades como solubilidade, fator volume de formação de óleo, de gás, densidade e as tendências dessas propriedades em função da pressão e temperatura.

A Figura 4.1 apresenta a logística experimental dos sessenta e três testes realizados.

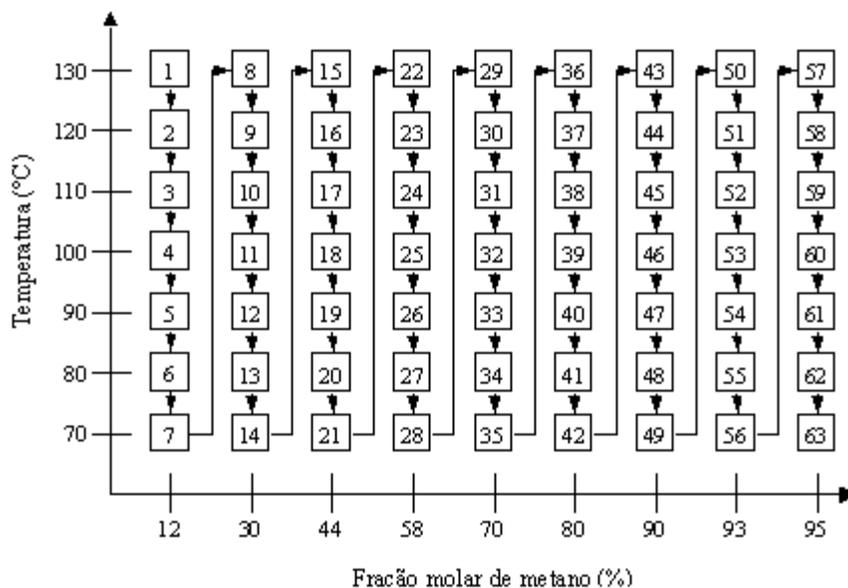


Figura 4.1 – Logística dos testes.

4.1.1 Análises Preliminares

A fim de se ter uma descrição prévia teórica do comportamento termodinâmico da mistura metano – n-parafina, foram realizadas modelagens abrangendo diferentes frações da mistura e temperatura. Essas modelagens provêm dos simuladores comerciais *CMG Winprop 2005*, utilizado nos estudos de Silva (2004) e Monteiro (2007) e *PVT Pro + PVTz*. O programa PVT Pro + PVTz compõe o pacote do aparato PVT utilizado no presente trabalho. Suas funções e um exemplo de suas aplicações são apresentados no Anexo V.

Esses simuladores utilizam equações de estado na predição do comportamento de fases. No caso do presente trabalho, utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson em ambos os simuladores.

As Figuras 4.2 e 4.3 trazem os resultados de pressão de saturação versus fração molar de metano, obtidos nos simuladores *CMG Winprop* e *PVT Pro + PVTz*, respectivamente.

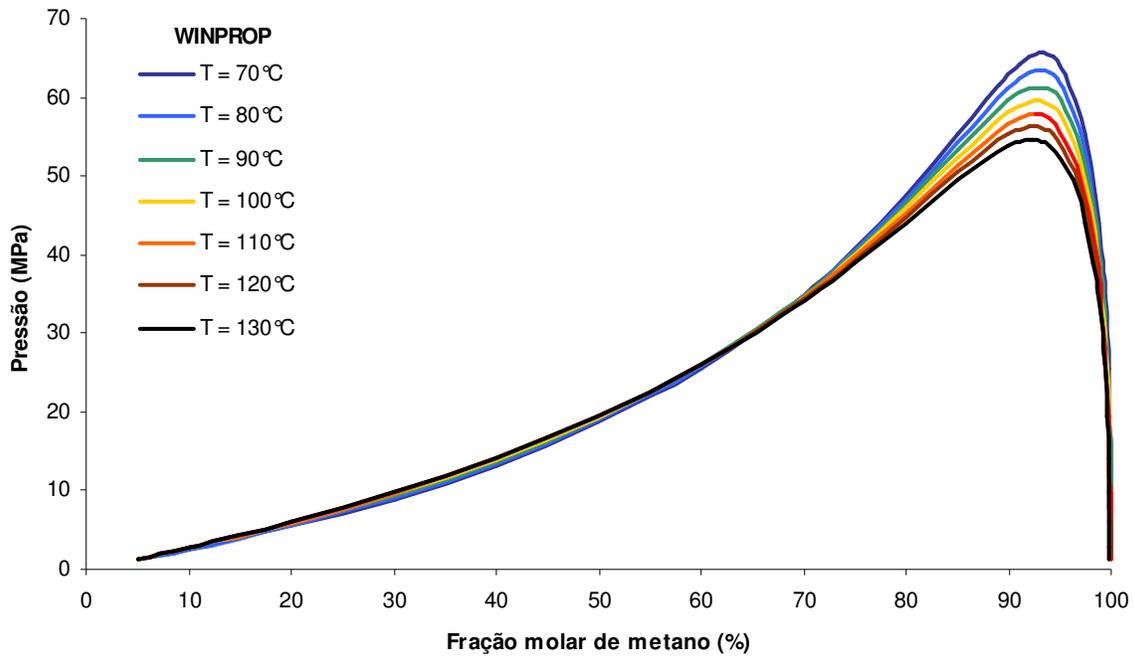


Figura 4.2 – Pressão versus Fração molar de metano obtido do simulador *Winprop*.

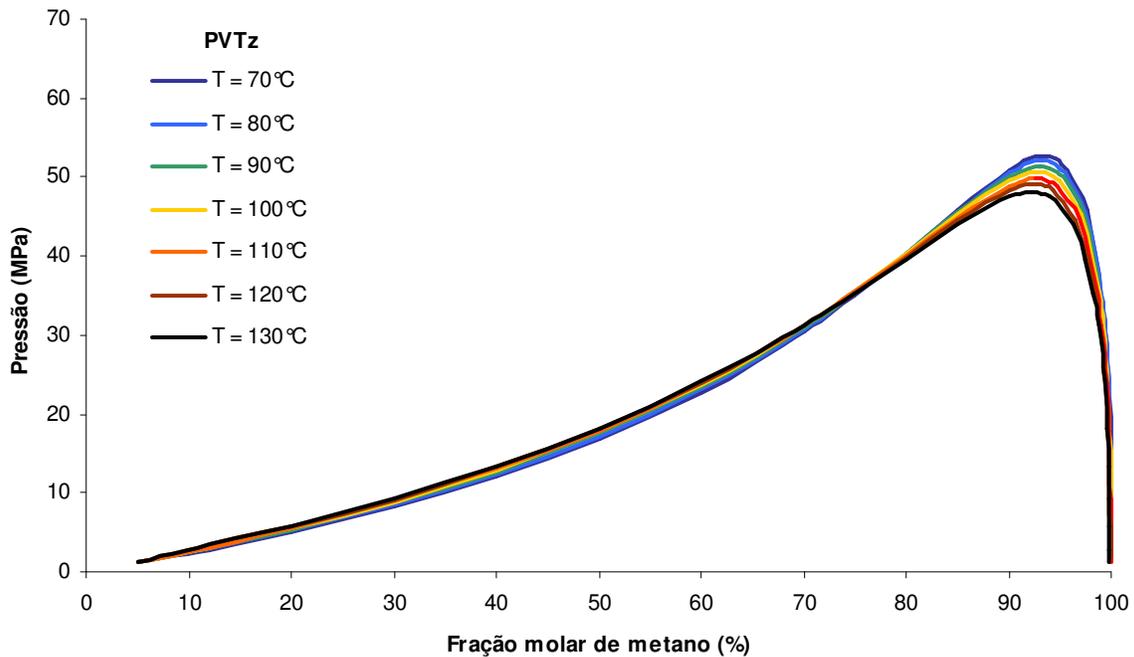


Figura 4.3 – Pressão versus Fração molar de metano obtido do simulador *PVTz*.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam os resultados obtidos em cada simulador para a variação da pressão com a temperatura para frações molares de metano (x) de 10 a 90%. Nesse

diagrama, P-T, o ponto branco é o ponto crítico da mistura. À esquerda desse ponto temos a curva de bolha e à direita temos a curva de orvalho.

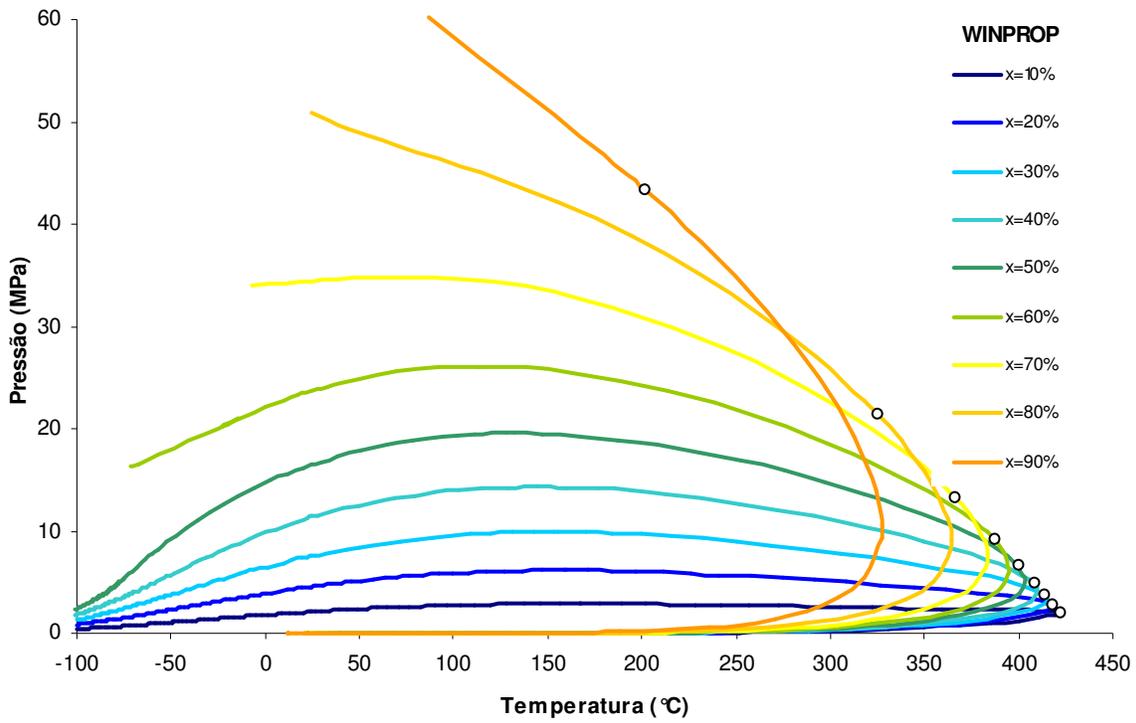


Figura 4.4 – Pressão versus Temperatura obtido através do simulador Winprop.

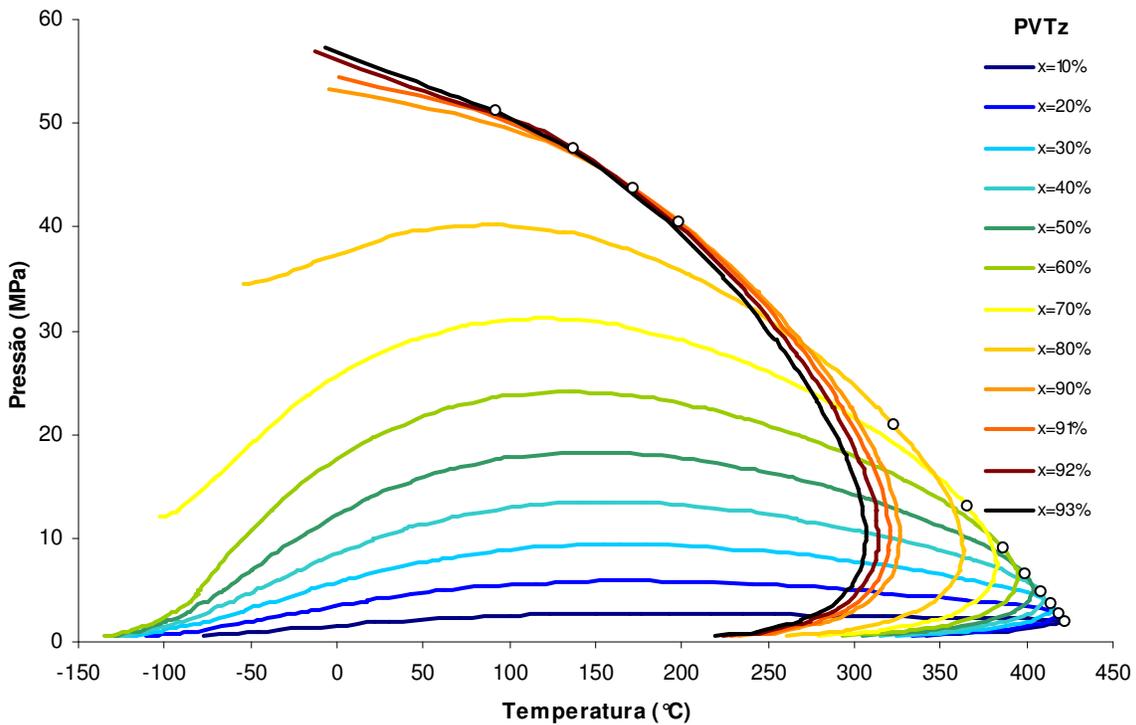


Figura 4.5 – Pressão versus Temperatura obtido através do simulador PVTz.

4.1.2 Pressão de Saturação

A pressão de saturação, neste estudo, é medida através da CCE (*Constant Composition Expansion*), apresentado no procedimento experimental.

Experimentalmente observa-se que o ponto de saturação é um ponto de bolha quando a fração volumétrica de gás aumenta e a do líquido diminui ao se reduzir a pressão. Quando o comportamento é o inverso, ou seja, quando o volume de líquido aumenta com a queda de pressão, trata-se de um ponto de orvalho. Este fenômeno de aumento de líquido é chamado de condensação retrógrada. O Anexo II traz melhores informações sobre esse fenômeno.

A Figura 4.6 apresenta a pressão de saturação em função da fração molar de metano.

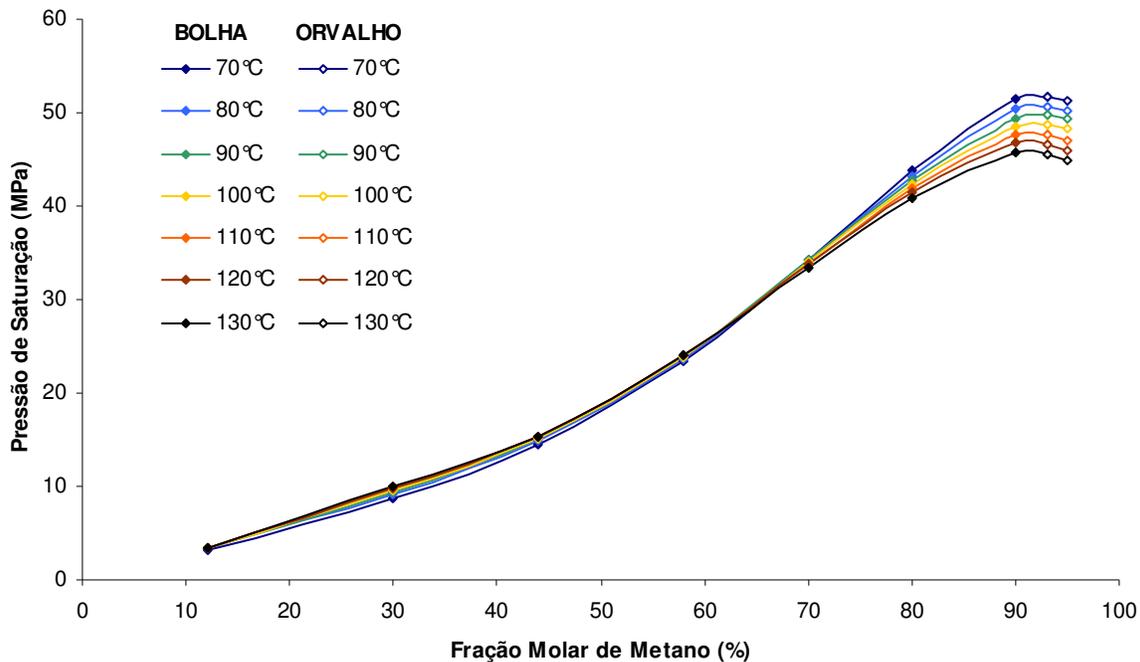


Figura 4.6 – Dados experimentais de pressão de saturação.

A obtenção de pontos de orvalho indica que o ponto mais alto do envelope foi alcançado, isto é, ultrapassou-se o ponto crítico da mistura. De fato, ao observarmos a Figura 4.6 vemos que os pontos máximos das curvas estão justamente entre os pontos de bolha e orvalho.

Do ponto de vista da visualização dos ensaios, algumas observações podem ser trazidas em relação à aproximação da região crítica. Por exemplo, a baixas concentrações de metano,

as fases possuem propriedades bastante diferentes. A bolha rapidamente se forma na pressão de saturação e a interface é bastante nítida. Com o aumento da concentração de metano, ocorre mudança de cor da mistura quando a pressão se aproxima da pressão de saturação. O fluido, que originalmente apresenta aspecto transparente, fica avermelhado e se turva na pressão de saturação, formando uma longa interface espumosa que vai sendo lentamente desfeita. O tempo até que as fases se separem totalmente é de aproximadamente 20 minutos, sendo que em situações de baixa a moderada fração metano a interface é formada quase que instantaneamente ao se desligar o agitador. Este equilíbrio, porém, não é muito estável. Pequenas variações de pressão ou temperatura desequilibram o estado facilmente. A separação entre as fases gera uma tênue interface. Uma linha muito fina separa dois fluidos quase indistinguíveis visualmente. Isso indica que as propriedades das fases são muito parecidas.

A respeito da influência da temperatura, podemos perceber, com um olhar mais amplo, que para baixas concentrações molares de metano e/ou baixas pressões não há muita diferença no comportamento da mistura em relação a temperatura. Porém, um olhar mais cuidadoso nessa região indica aumento da pressão de saturação com o aumento da temperatura.

Esse comportamento do efeito da temperatura para baixas frações molares de metano é contrário ao observado quando a composição de metano aumenta. Ocorre, portanto, uma inversão no comportamento da pressão de saturação em relação à temperatura e, conforme o gráfico, isso acontece a uma concentração molar de, aproximadamente, 63% de metano.

Organizando os resultados num gráfico de pressão de saturação em função da temperatura obtém-se as curvas apresentadas na Figura 4.7. Cada linha neste diagrama corresponde a uma concentração de metano constante, indicada por x.

Até 58% molar de metano na mistura nota-se leve aumento de pressão de saturação com a temperatura. A partir dessa concentração esse comportamento se inverte, conforme discutido anteriormente.

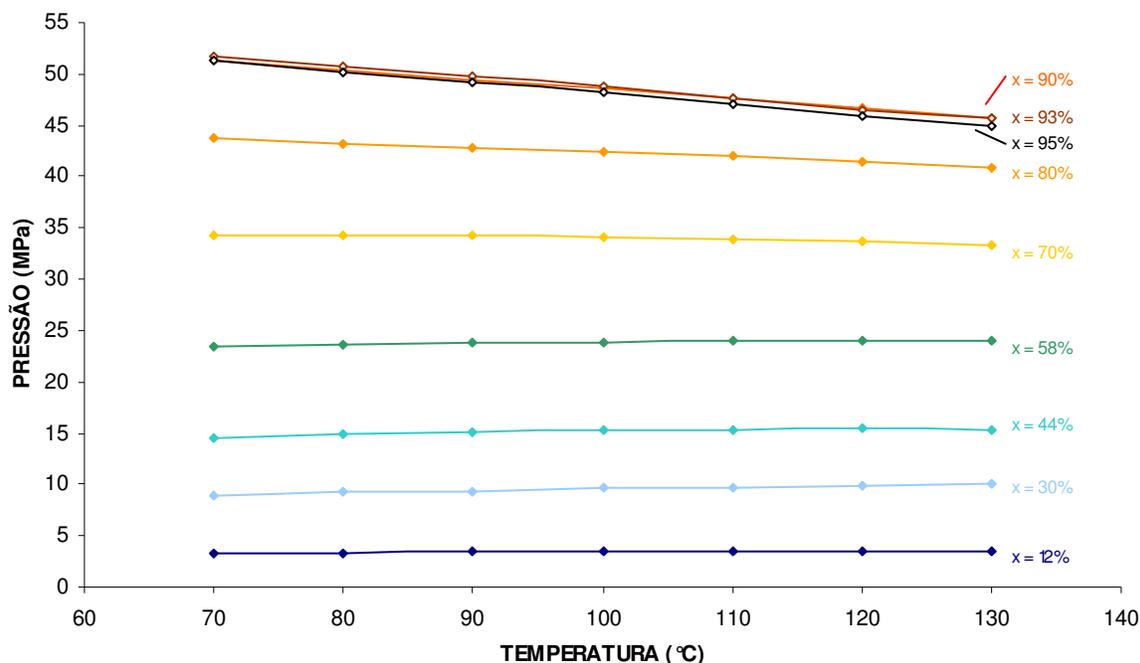


Figura 4.7 – Dados experimentais no diagrama Pressão versus Temperatura.

Durante a execução dos ensaios, com a expansão do fluido na célula e o surgimento da segunda fase, é possível medir o volume das fases, conforme comenta a descrição dos procedimentos experimentais.

Com os dados de fração volumétrica do líquido a diferentes pressões abaixo da pressão de saturação, foi possível construir gráficos Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para cada composição de mistura estudada. Esses gráficos indicam a quantidade de vapor formado na queda de pressão e, além disso, são também indicação da proximidade do ponto crítico uma vez que as linhas de qualidade convergem para este ponto.

As figuras a seguir são apresentadas numa seqüência de aumento de fração molar de metano. A Figura 4.8 apresenta o gráfico Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para a mistura 58% molar de metano. Neste gráfico as linhas de qualidade são praticamente paralelas e possuem mesmo espaçamento. Já na figura 4.9, que corresponde à 70% molar de metano, nota-se uma leve tendência à convergência das linhas de qualidade para o lado direito. Como os dados nessas condições correspondem a pontos de bolha, o ponto crítico está realmente à direita dos pontos plotados.

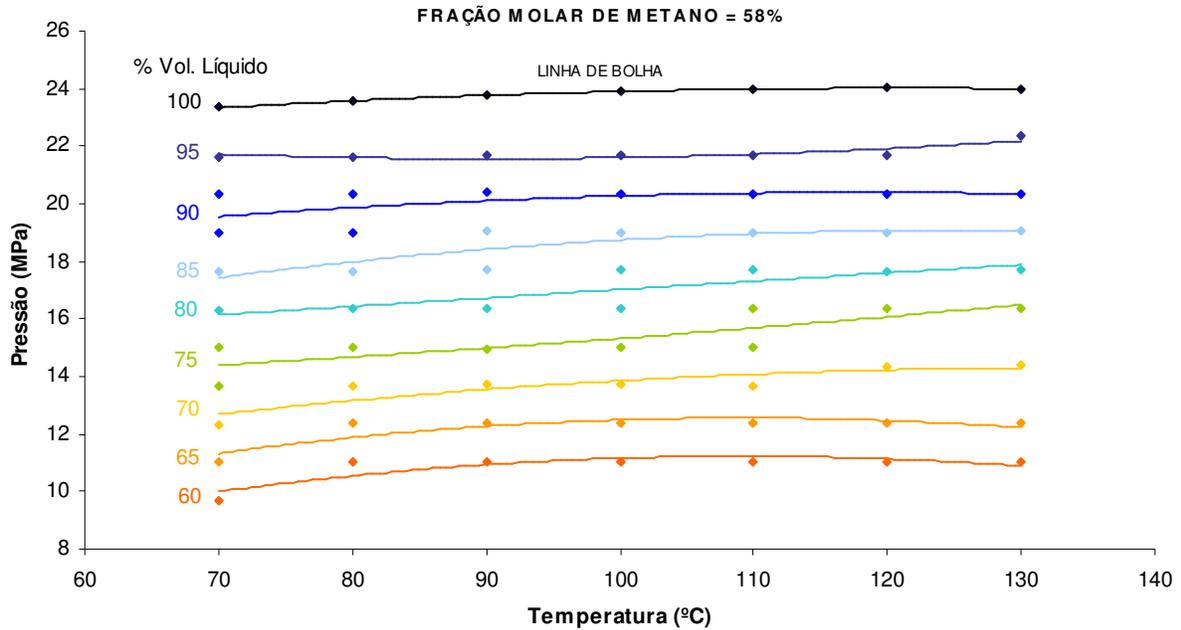


Figura 4.8 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 58% molar de CH₄.

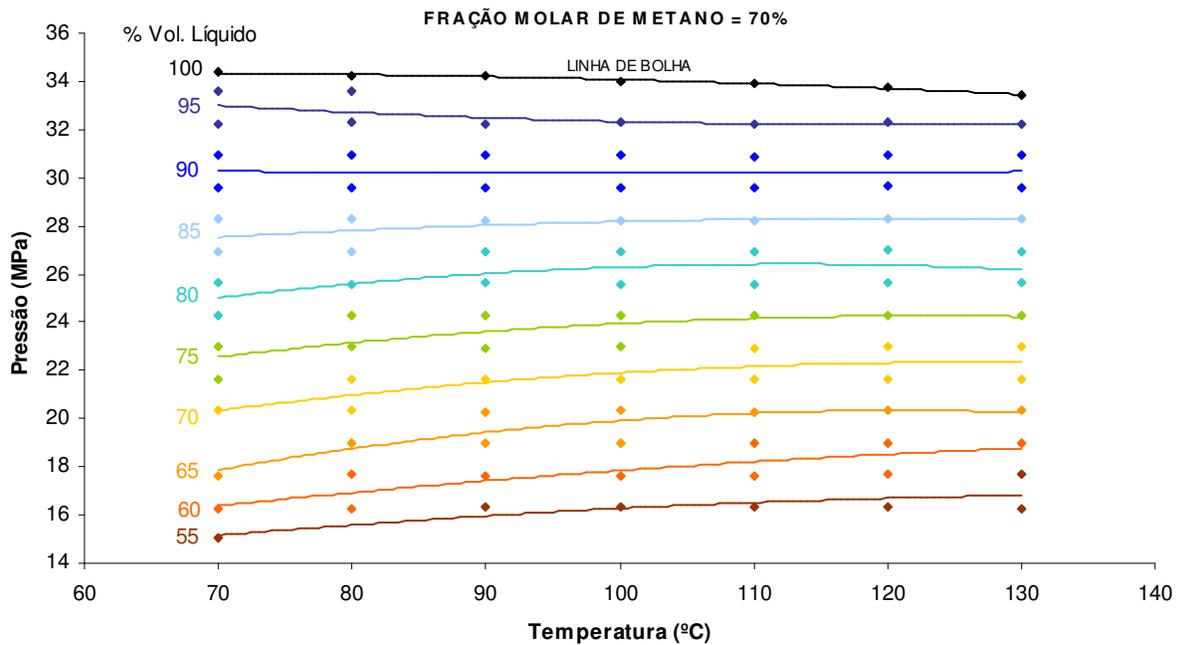


Figura 4.9 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 70% molar de CH₄.

Os gráficos das Figuras 4.10 e 4.11, com composição 80 e 90% respectivamente, apresentam uma convergência mais nítida das linhas de qualidade. Observamos assim que

quanto maior a fração molar de metano na mistura, mais próximos do ponto crítico estamos para essa faixa de temperatura estudada.

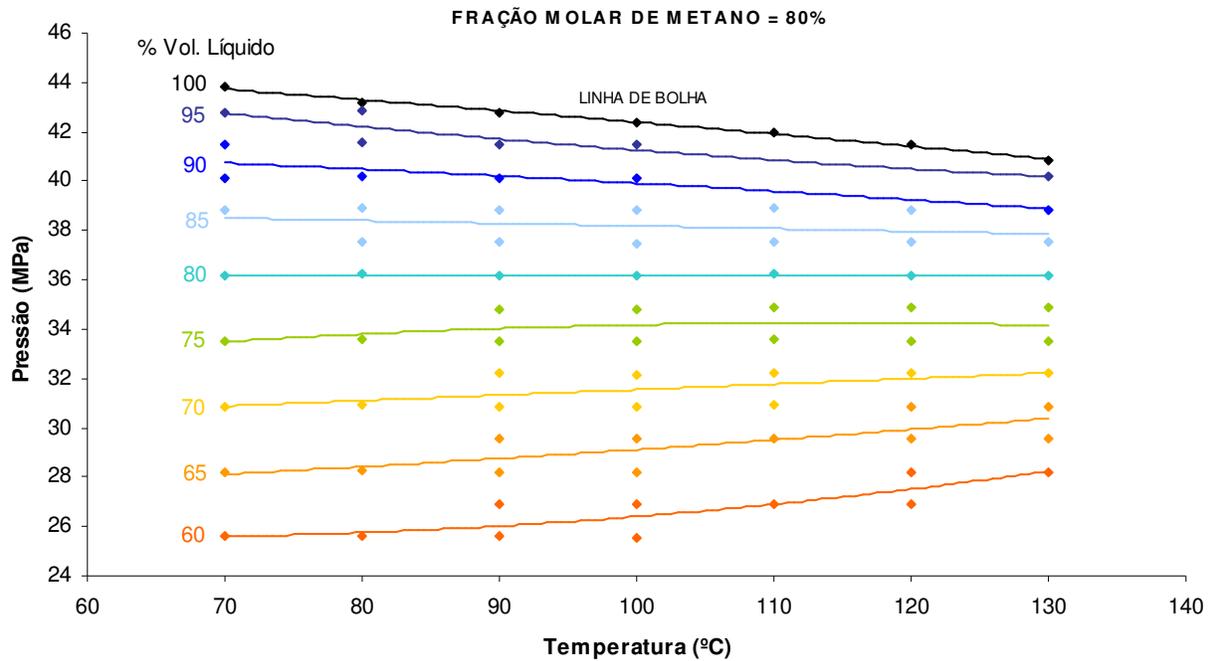


Figura 4.10 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 80% molar de CH₄.

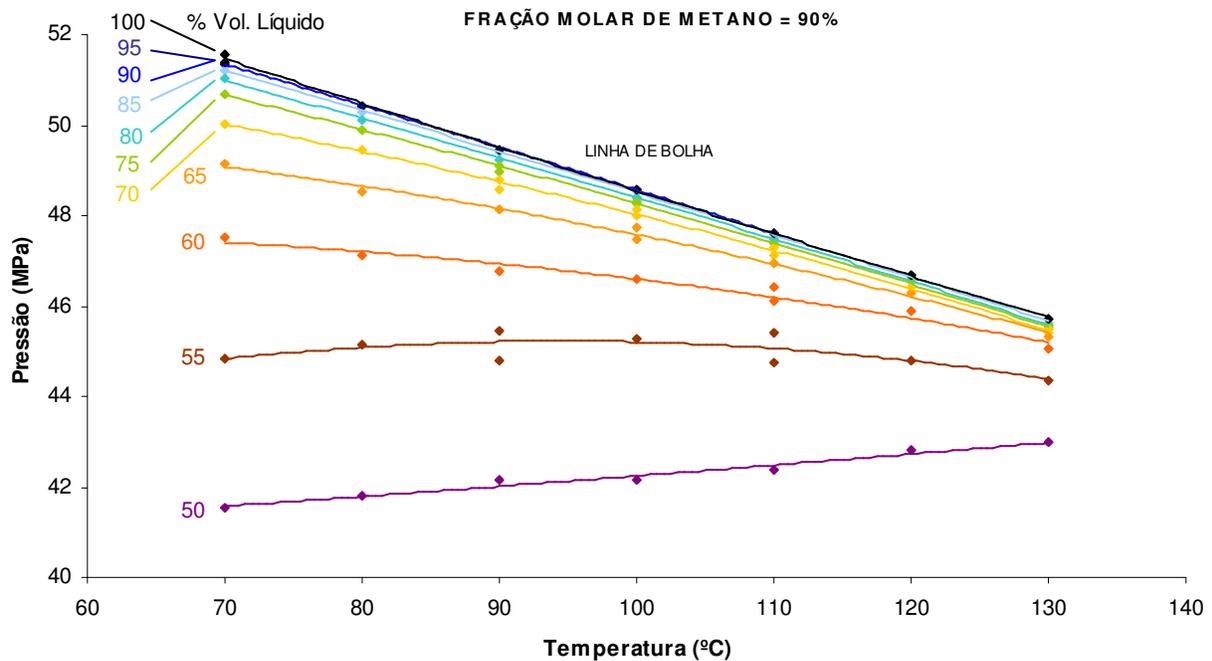


Figura 4.11 – Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 90% molar de CH₄.

A Figura 4.12 apresenta o gráfico correspondente a 93% molar de metano. Graficamente observamos a conversão das linhas para um ponto à esquerda do gráfico, o que sugere que o ponto crítico foi ultrapassado. Do ponto de vista do experimento foi observado que ao produzir uma queda de pressão provocando a transformação do sistema monofásico para um bifásico, uma fração muito pequena de líquido foi formada. A partir daí, a redução da pressão provocou aumento da fração de líquido na célula até certo ponto. Esses fatores evidenciam que se trata de uma condensação retrógrada e que a pressão de saturação obtida está contida na curva de orvalho do envelope de fases dessa mistura.

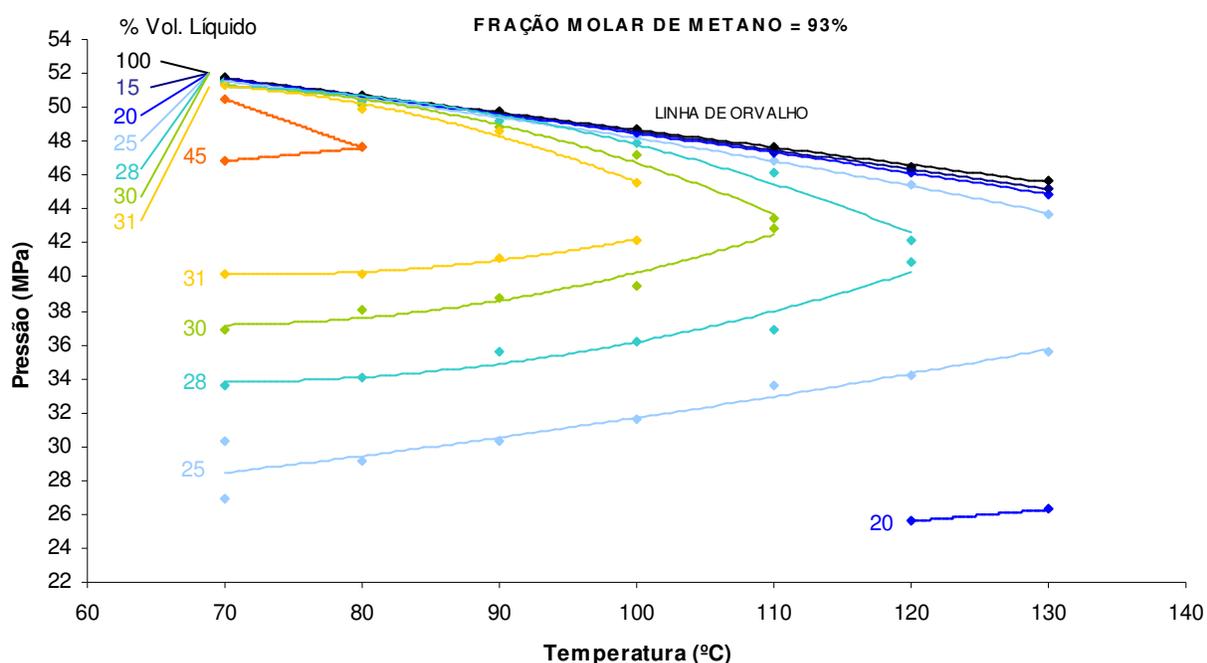


Figura 4.12 – Diagrama Pressão versus Temperatura com linhas de qualidade para 93% molar de CH_4 .

4.1.3 Propriedades

As propriedades aqui apresentadas foram obtidas através de cálculo a partir dos dados experimentais. A definição de cada propriedade, bem como a descrição do cálculo delas encontram-se no Anexo I.

A Figura 4.13 apresenta a solubilidade do gás no óleo, na pressão de saturação para as temperaturas estudadas, variando-se a fração molar de metano na mistura. De acordo com o gráfico, a solubilidade é praticamente a mesma para as temperaturas estudadas até

aproximadamente 35 MPa e varia ascendentemente com a pressão e fração molar de metano de forma branda. Essa pressão corresponde à fração molar de metano por volta de 70%. Acima disso, a solubilidade aumenta significativamente. Observa-se ainda que os pontos de orvalho retrocedem em pressão. Isso ocorre porque não faz sentido limitar a solubilidade pela curva de orvalho. Para além da pressão crítica da mistura a solubilidade se torna infinita.

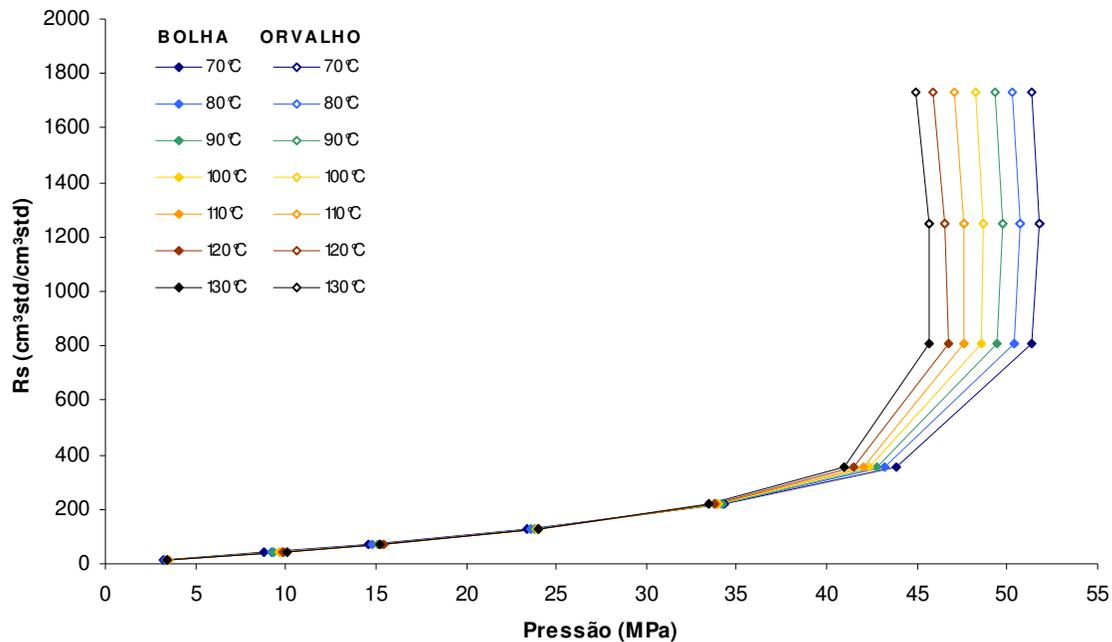


Figura 4.13 – Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação.

A Figura 4.14 mostra o comportamento da massa específica da mistura na pressão de saturação para as temperaturas estudadas. Observa-se que a massa específica diminui com a pressão. Como os pontos desse diagrama estão em condições de saturação, o aumento da pressão é devido ao aumento da fração molar de metano na mistura. O aumento da proporção de metano, o componente mais leve da mistura, conseqüentemente reduz a massa específica da mesma. Em relação à temperatura, observa-se que a massa específica é maior quanto menor a temperatura. Isso ocorre devido à compressibilidade térmica do óleo e principalmente do gás. Quanto menor a temperatura, menor o volume e maior a densidade.

Para uma mesma composição metano/n-parafina a densidade aumenta com o aumento da pressão em condições de subsaturação. A Figura 4.15 mostra esse comportamento para cada fração molar de metano na temperatura de 70 °C.

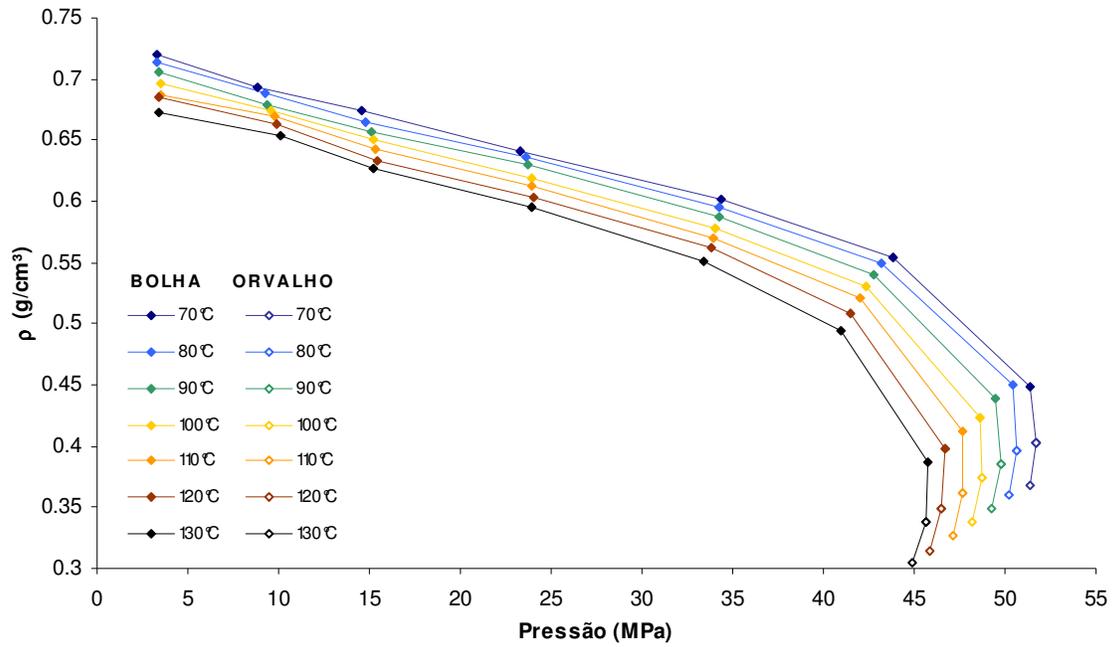


Figura 4.14 – Dados experimentais da massa específica da mistura na pressão de saturação.

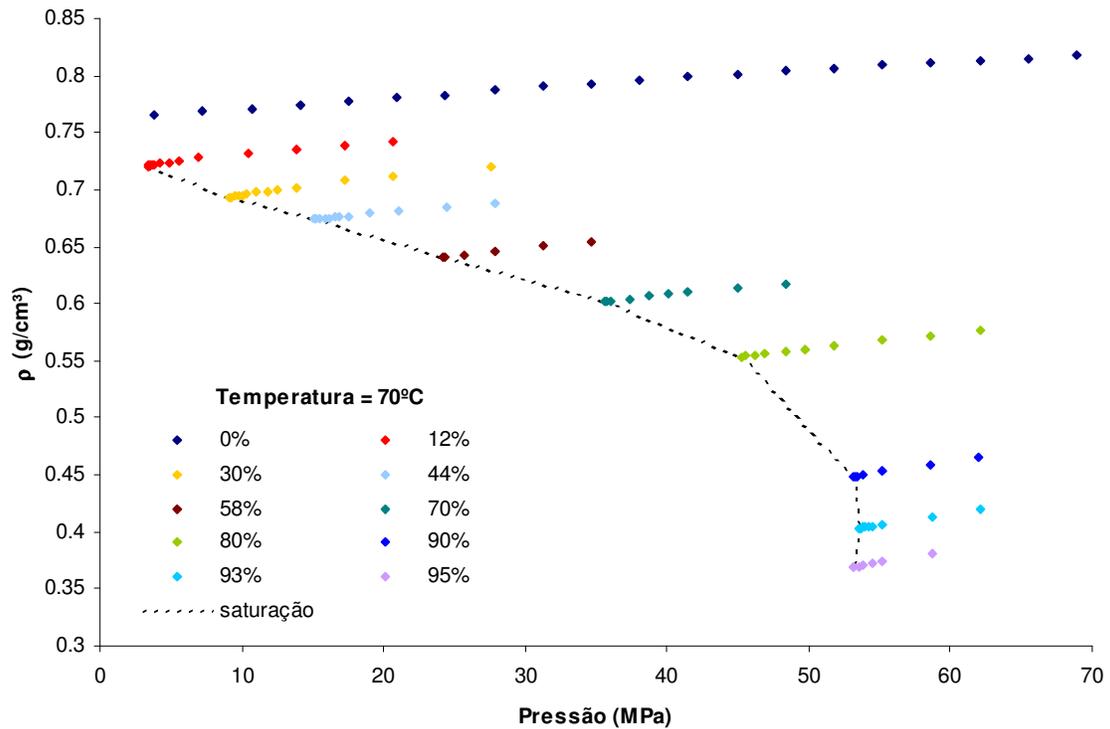


Figura 4.15 – Dados experimentais da massa específica nas condições de subsaturação.

A Figura 4.16 mostra o fator de formação de volume do óleo na pressão de saturação para as temperaturas estudadas. Observa-se aumento de B_o com a pressão, fração molar de metano e aumento de temperatura.

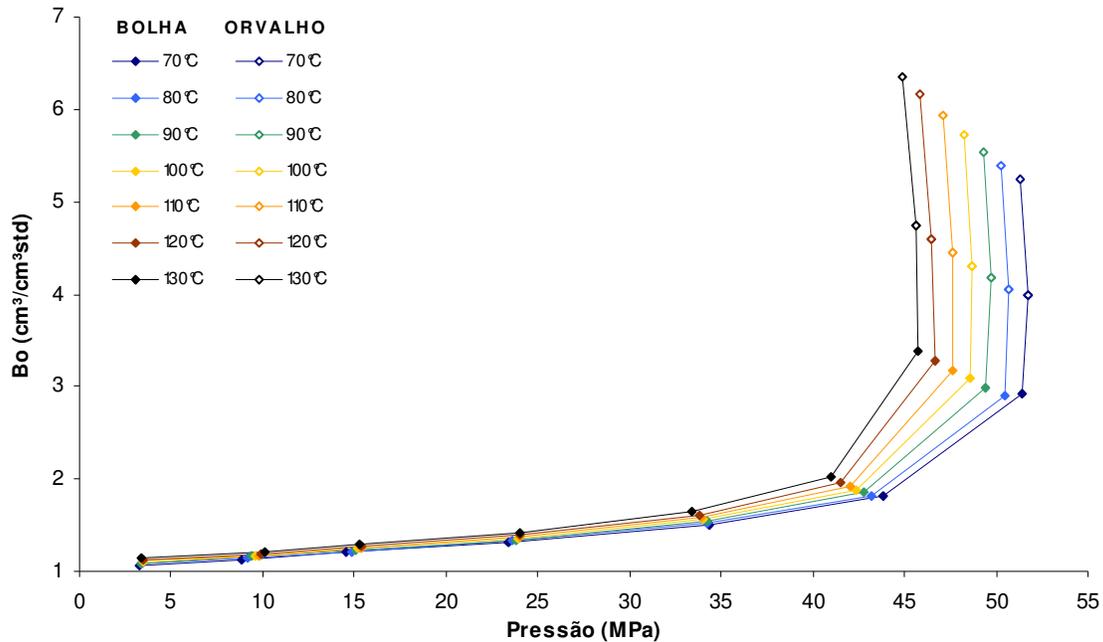


Figura 4.16 – Dados experimentais do fator volume de formação do óleo.

Tomando-se novamente a temperatura de 70°C como exemplo podemos observar na Figura 4.17 o comportamento do fator volume de formação em condições de subsaturação para cada composição metano/n-parafina estudada. O B_o tende a diminuir timidamente com o aumento da pressão para uma composição fixa nas condições estudadas.

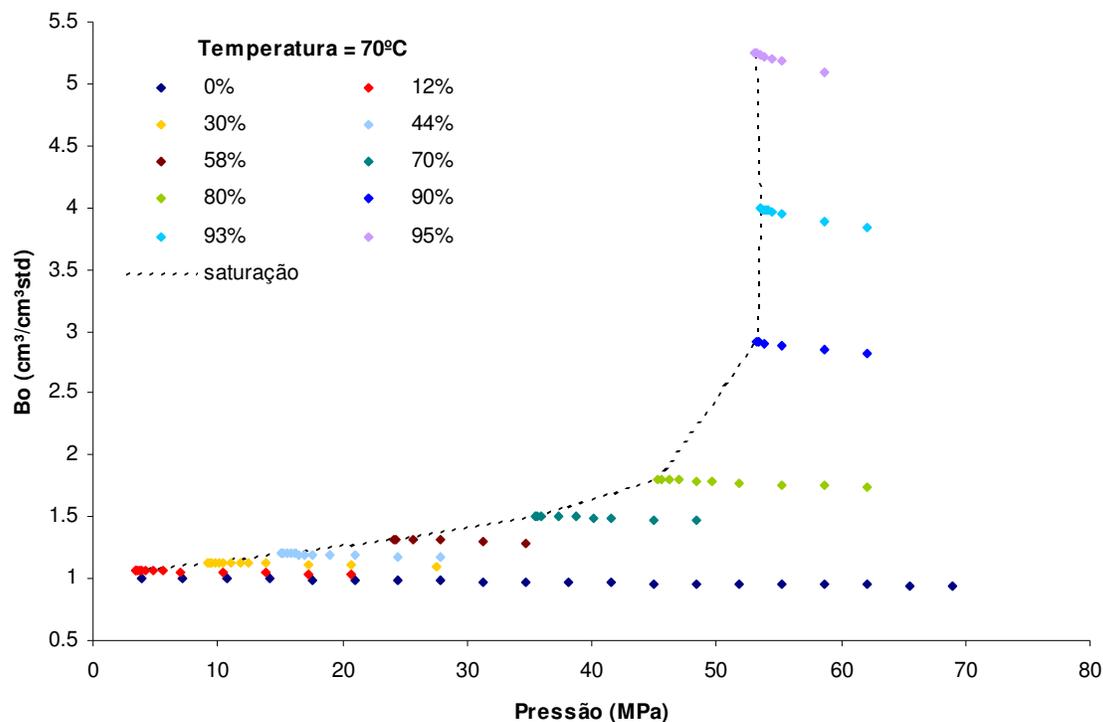


Figura 4.17 – Dados experimentais do fator volume de formação do óleo nas condições de subsaturação.

Também foi possível calcular o fator volume de formação do gás uma vez que análises de composição, através de cromatografia gasosa, realizadas para o gás antes e depois de submetido à célula confirmaram alterações desprezíveis. Dessa forma utilizou-se para esse cálculo, como mostra o Anexo I, o volume de gás admitido na célula (nas condições de superfície) em substituição ao volume de gás expandido em liberação diferencial. A Figura 4.18 mostra o fator de formação de volume do gás na pressão de saturação para as temperaturas estudadas.

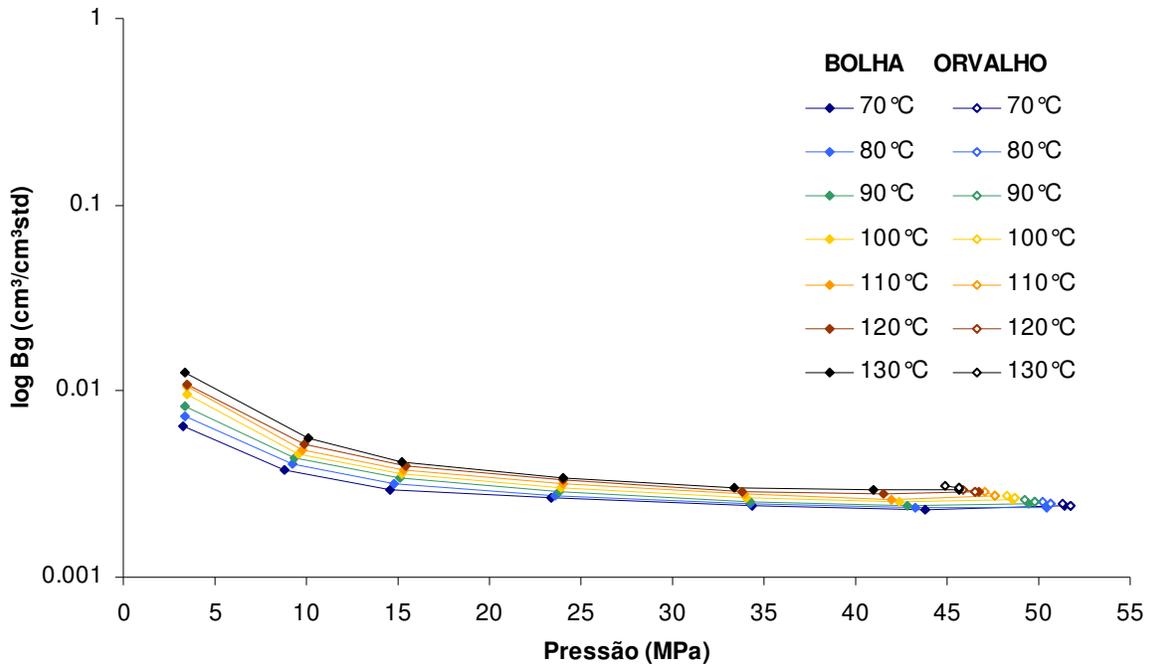


Figura 4.18 – Dados experimentais do fator volume de formação do gás a temperaturas de 70 a 130°C.

4.1.4 Estudo Comparativo

As situações estudadas de temperatura e composição foram comparadas à modelagem matemática obtida dos simuladores comerciais *PVTz* e *Winprop 2005*.

Na Figura 4.19 encontra-se o gráfico de Pressão de Saturação versus Composição da mistura somente para a temperatura de 70°C, embora se tenham dados para gerar gráficos semelhantes nas temperaturas de 80, 90, 100, 110, 120 e 130 °C.

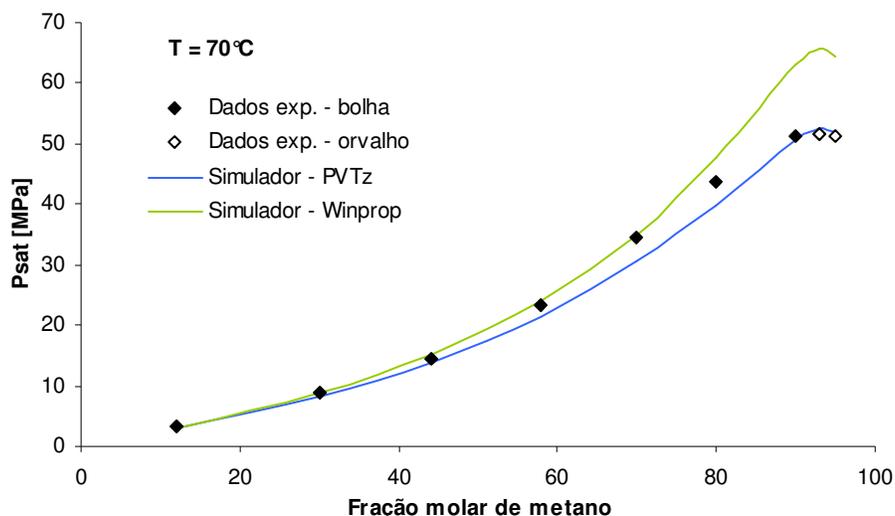


Figura 4.19 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados dos simuladores no diagrama Pressão versus Composição da mistura a 70°C.

Observa-se do gráfico que, mesmo utilizando a mesma equação de estado, os simuladores apresentam diferentes resultados. No entanto, não é possível acessar o procedimento de cálculo e examinar as considerações feitas. Os simuladores funcionam como uma caixa preta, não permitindo acesso ao código do programa.

Ambos os simuladores prevêem bem o comportamento termodinâmico para misturas com baixas frações de metano, que correspondem a pressões baixas. A altas pressões e frações de metano, o *Winprop* superestima os resultados experimentais.

A Figura 4.20 apresenta o gráfico de Pressão versus Temperatura para a composição de 58% de metano em base molar. Os dados experimentais foram plotados juntamente com o envelope de fases completo obtido por simulação para que se possa ter uma visão global da sua posição no envelope. Os dados obtidos para as composições 12, 30, 44, 70, 80, 90, 93 e 95% molar de metano também permitem essa análise embora seus gráficos não estejam apresentados aqui.

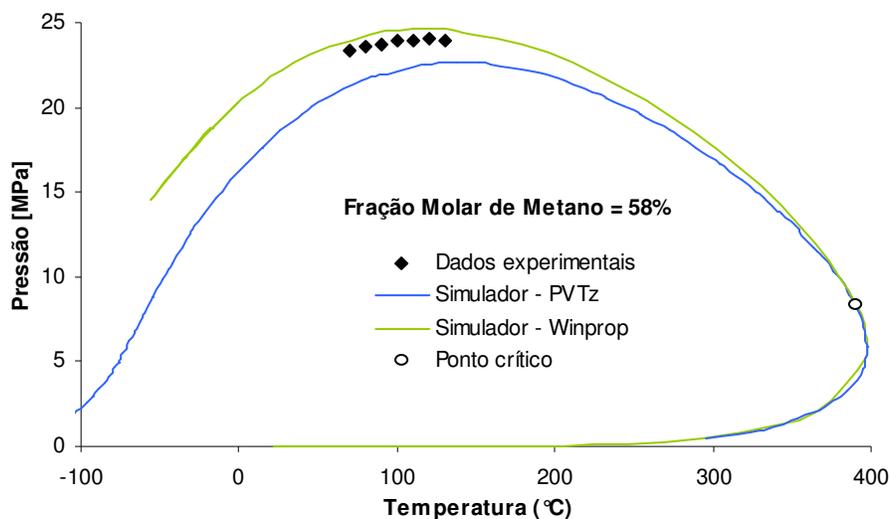


Figura 4.20 – Comparação entre os dados experimentais e os resultados dos simuladores no diagrama Pressão versus Temperatura para a mistura 58% molar de metano.

4.2 Misturas Metano/Emulsões

Os fluidos sintéticos utilizados nas operações de perfuração são compostos de emulsões de salmoura em óleo, com fração volumétrica de óleo entre 60 e 70%. Os aditivos utilizados incluem emulsificante, viscosificante, redutor de filtrado, modificador reológico, entre outros, e a densidade desejada é obtida pelo acréscimo de sólidos adensantes à mistura, baritina, por exemplo.

Como o trabalho de Monteiro (2007) aponta para a não influência dos aditivos, nesta etapa do trabalho foram estudadas “emulsões limpas”, compostas somente de salmoura, óleo e emulsificante. Foram preparadas duas composições diferentes, uma com 70% em fração volumétrica de óleo e outra com 60% (denominadas 70% NP e 60% NP, respectivamente). O óleo utilizado é a mesma n-parafina descrita na seção anterior e a salmoura foi preparada com água destilada e NaCl numa concentração de 316 g/L.

As emulsões preparadas foram submetidas a testes reológicos em viscosímetro *Haake*, o qual indicou o comportamento Bingamiano delas. A observação dessas emulsões por um certo período mostrou que a emulsão com menor porção de óleo apresentou maior estabilidade.

Ambas as emulsões foram admitidas na célula da mesma maneira como ocorreu com a n-parafina pura. Foram carregadas da garrafa (pressurizadas a 2000 psi) até o interior da célula com o acionamento da bomba. No entanto, tomou-se o cuidado de agitar, na medida do possível, a garrafa antes da abertura das válvulas e operar a admissão o mais rápido possível para que se garantisse a integridade da emulsão durante o processo.

Através do procedimento de enriquecimento de gás as frações molares de metano em n-parafina obtidas para a emulsão 70% NP foram: 32, 50, 70, 80 e 90% e para a emulsão 60% NP foram: 70, 80 e 90%. Para cada uma dessas misturas estudou-se o comportamento termodinâmico às temperaturas de 70, 90, 110 e 130°C. Assim como para a n-parafina pura, desse estudo obtém-se solubilidade, fator volume de formação de óleo, de gás, densidade e as tendências dessas propriedades em função da pressão e temperatura.

A Figura 4.21 apresenta a logística experimental dos testes realizados com as emulsões.

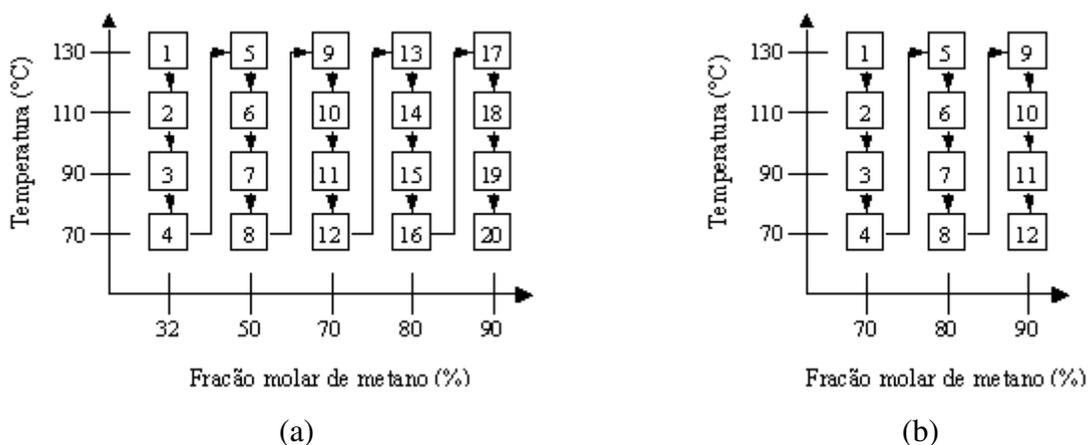


Figura 4.21 – Logística dos experimentos para composição de emulsão 70% NP (a) e 60% NP (b)

4.2.1 Efeito da fração de óleo

Para determinação do efeito da razão óleo-água nas propriedades dos fluidos, foram plotados no mesmo diagrama os resultados das duas composições de emulsões analisadas e os resultados da n-parafina pura à temperatura de 70°C.

A Figura 4.22 compara a solubilidade do metano nos três casos. Pode-se observar que a solubilidade é maior quanto maior for a fração de óleo no sistema. Isso reflete a diferença entre a solubilidade do gás no óleo e na salmoura.

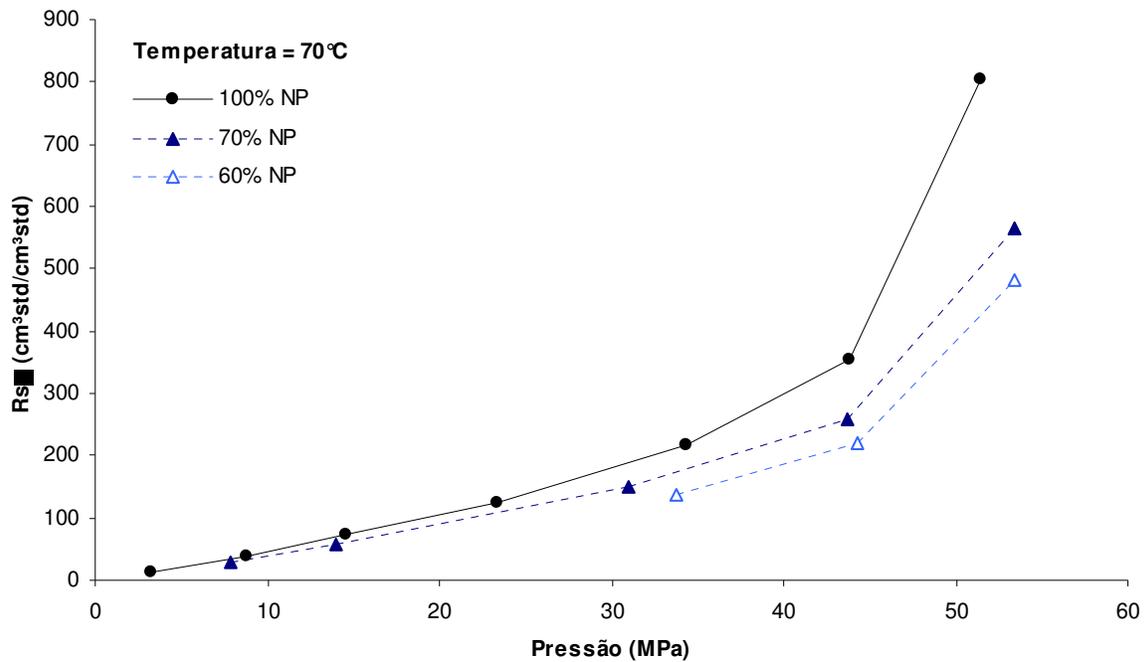


Figura 4.22 – Solubilidade de metano em emulsões a 70°C.

Como pode ser observado na Figura 4.23, o aumento da fração de óleo diminui a massa específica, uma vez que a solubilidade aumenta. Além disso o óleo possui massa específica menor que a massa específica da salmoura.

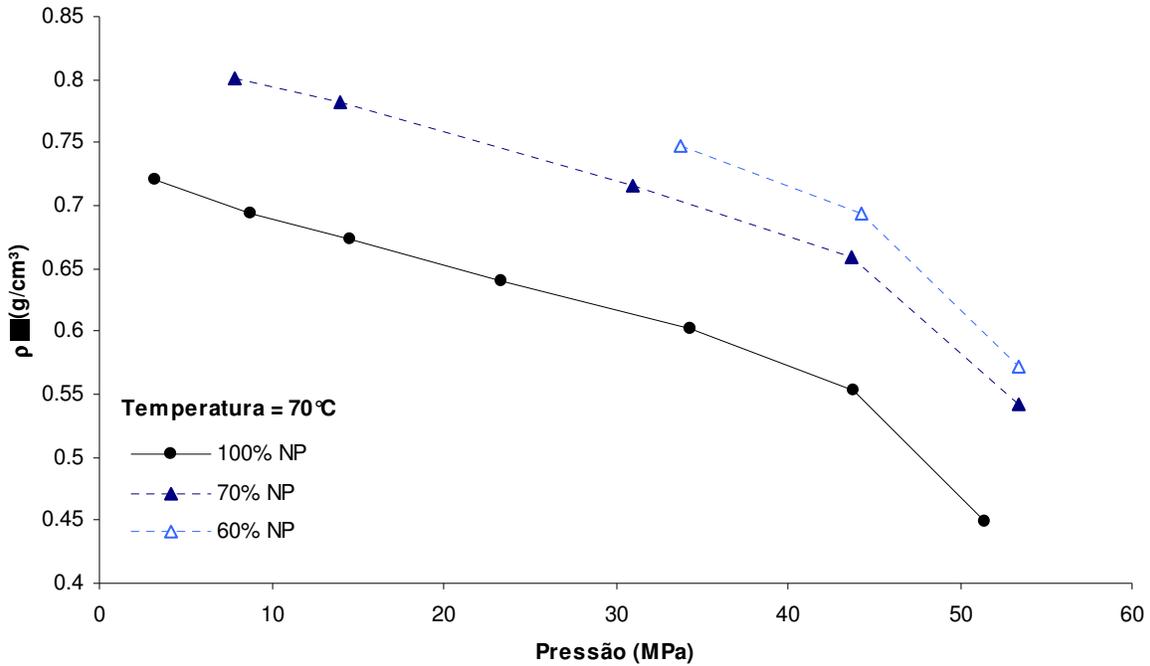


Figura 4.23 – Massa específica das emulsões saturadas de metano a 70°C.

O aumento do fator volume de formação do líquido com o aumento da fração de óleo, como indica a Figura 4.24, também é uma consequência direta da maior solubilidade de gás no óleo. Emulsões com maiores proporções de óleo incham mais devido à solubilização do gás.

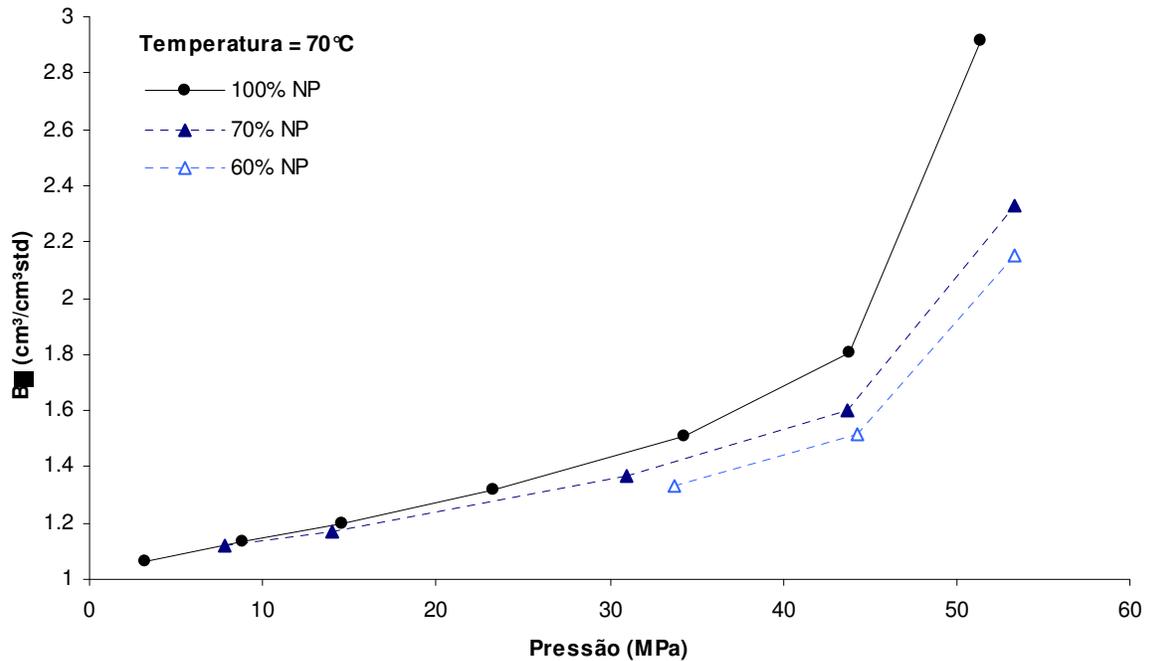


Figura 4.24 – Fator volume de formação das emulsões saturadas de metano a 70°C.

O fator volume de formação do gás não sofre influência aparente com a composição da emulsão, como mostra a Figura 4.24.

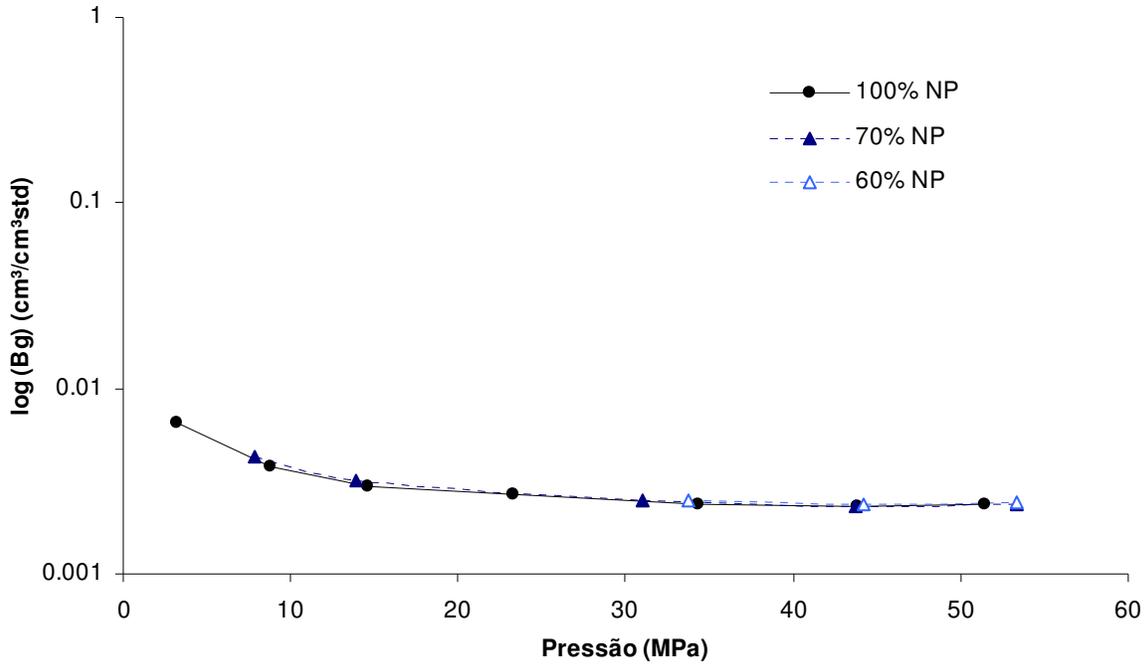


Figura 4.25 – Fator volume de formação do gás a 70°C.

4.2.2 Efeito da Temperatura

Para analisar o efeito da temperatura sobre as propriedades das emulsões são apresentadas nesta seção apenas os resultados obtidos para a emulsão 70% NP, sendo que as mesmas conclusões podem ser tiradas dos resultados para a emulsão 60% NP.

A solubilidade do metano na emulsão não sofre influência notável da temperatura até uma certa pressão, por volta de 34 MPa. Até esse ponto ela aumenta linearmente com a pressão. Acima disso a solubilidade passa a aumentar significativamente com o aumento da pressão e da temperatura. Esse comportamento, apresentado na Figura 4.27, segue o mesmo padrão do obtido para a n-parafina pura, Figura 4.13.

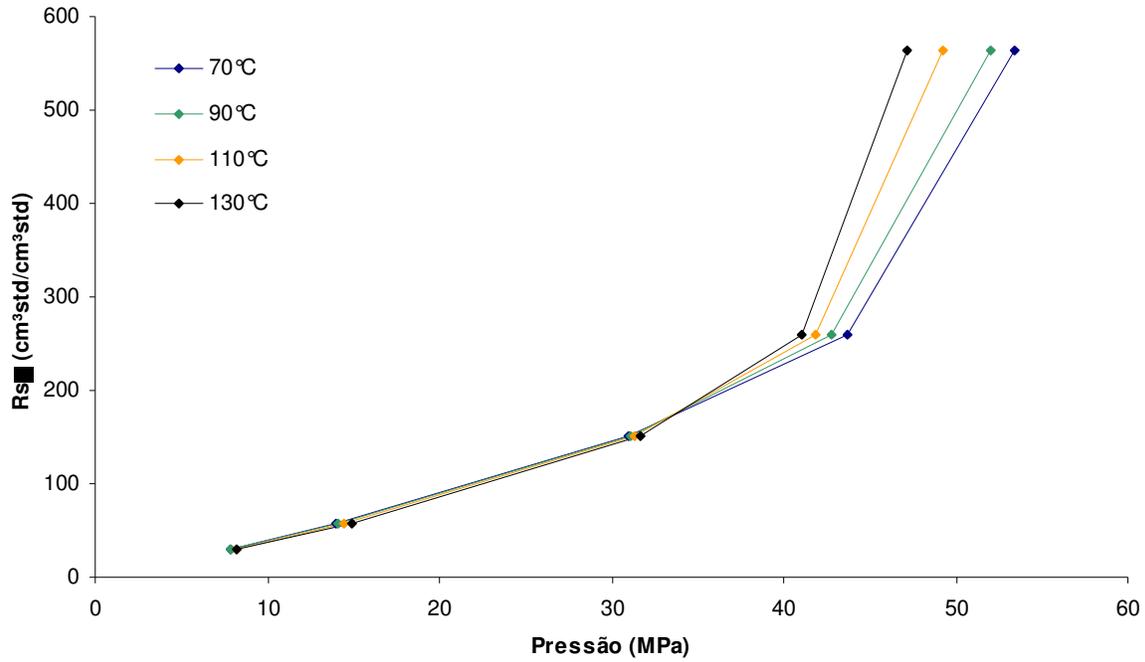


Figura 4.26 – Solubilidade de metano na emulsão 70% NP.

Da mesma forma, propriedades como massa específica, fator volume de formação de líquido e gás apresentam comportamento semelhante ao do óleo puro em relação à pressão e à temperatura. As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 mostram essas tendências.

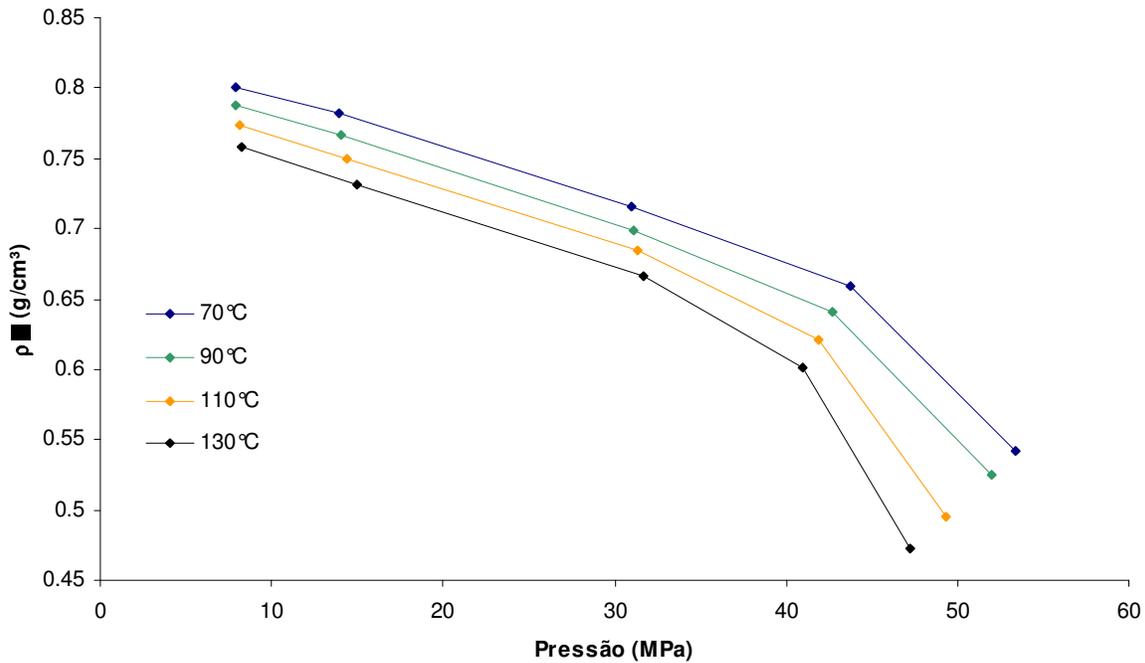


Figura 4.27 – Massa específica da emulsão 70% NP.

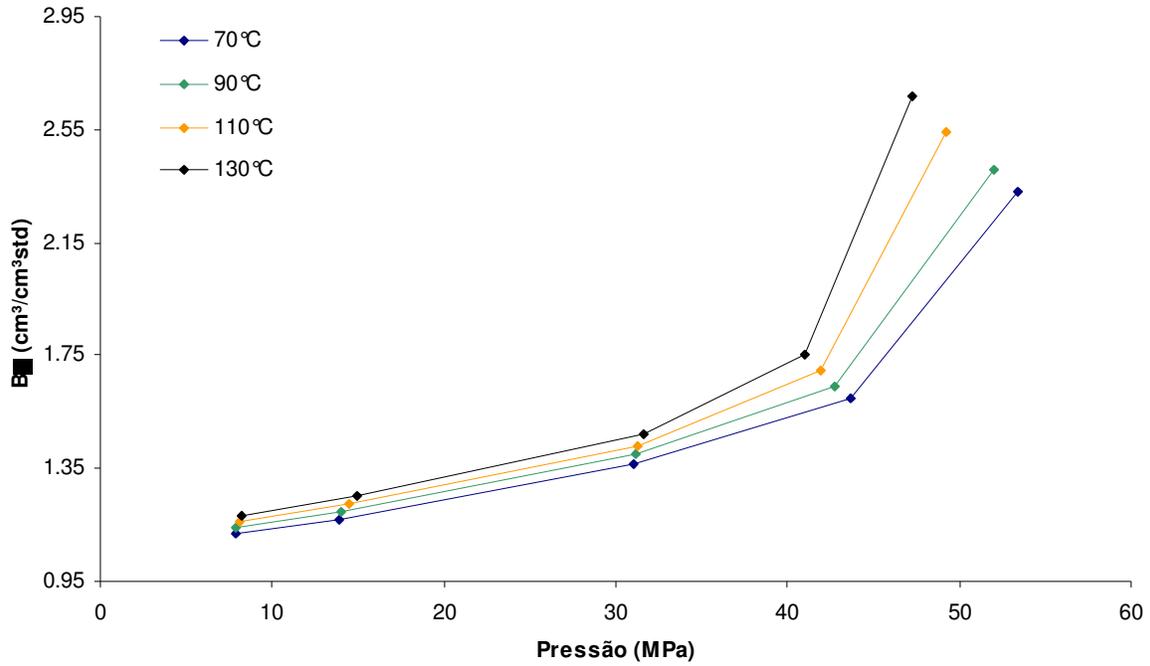


Figura 4.28 – Fator volume de formação da emulsão 70% NP.

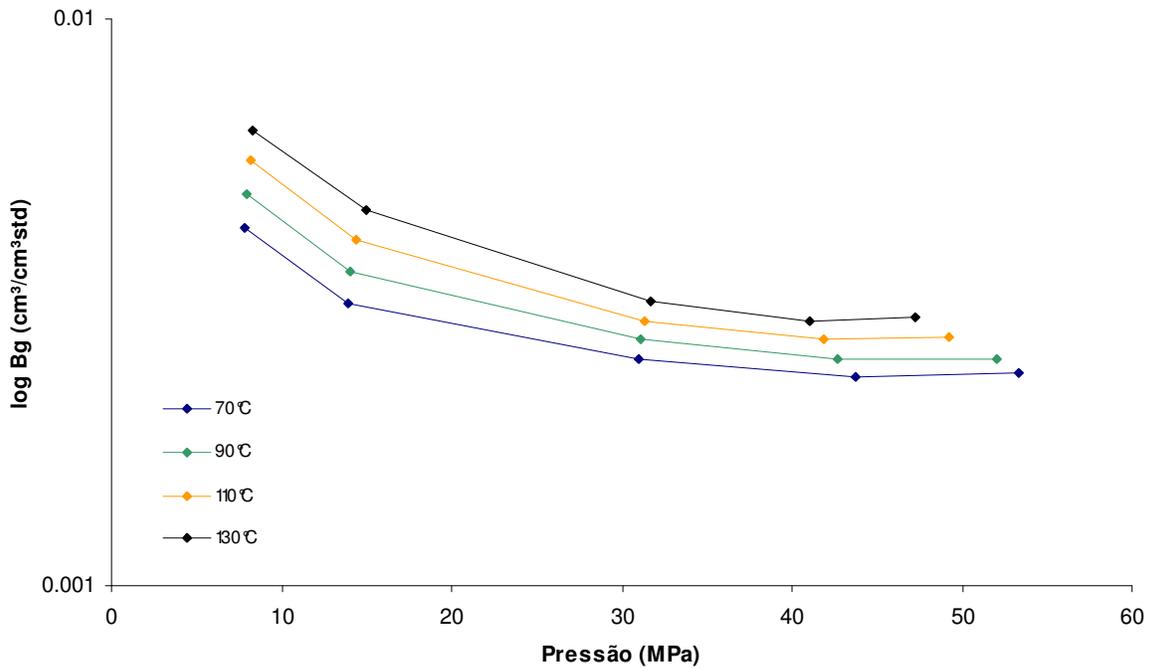


Figura 4.29 – Fator volume de formação do gás na emulsão 70% NP.

Essa correspondência no comportamento em relação à n-parafina pura é mais uma consequência da baixa influência da salmoura e do emulsificante nas propriedades estudadas.

4.2.2 Propriedades em condições de subsaturação

Com medidas de pressão e volume em condições de subsaturação foi possível obter a variação de propriedades como massa específica e fator volume de formação de emulsão para cada mistura.

As Figuras 4.30 e 4.31 exemplificam os resultados obtidos para massa específica e fator volume de formação, respectivamente, para a emulsão 70% NP à temperatura fixa de 70°C. O mesmo tipo de gráfico pode ser obtido para os outros casos de fração de óleo e temperatura estudados.

As porcentagens indicadas na legenda dos gráficos representam a fração molar de gás na fração volumétrica de óleo da emulsão.

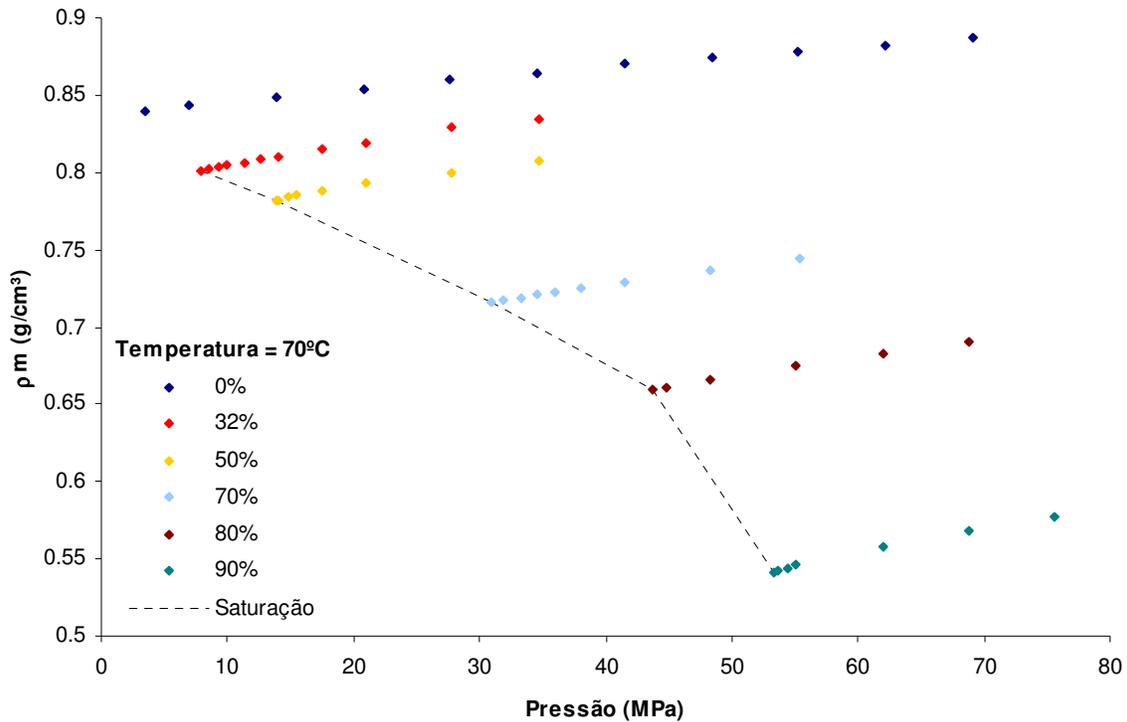


Figura 4.30 – Massa específica da emulsão 70% NP nas condições de subsaturação.

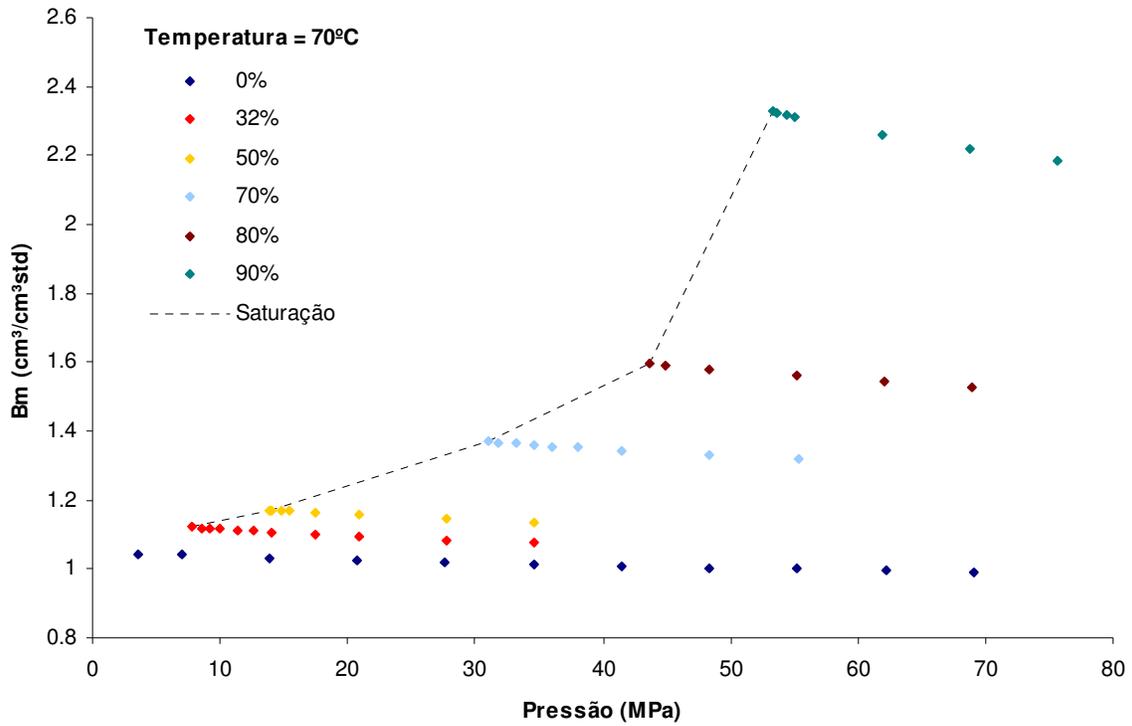


Figura 4.31 – Fator volume de formação da emulsão 70% NP nas condições de subsaturação.

As figuras acima também trazem comportamento semelhante ao observado para o óleo puro.

Capítulo 5

Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais obtidos até então são base para um melhor entendimento do comportamento da mistura gás-fluido de perfuração. Tais resultados foram utilizados na busca de correlações que permitissem o cálculo de parâmetros importantes para a previsão desse comportamento durante um influxo indesejável de gás no poço, em função das condições de perfuração. Dessa forma, a modelagem termodinâmica torna-se uma importante etapa de conclusão desse trabalho.

Inicialmente foram ajustadas expressões matemáticas que representassem os dados obtidos para as misturas de metano em n-parafina. Essas expressões foram, posteriormente, aplicadas à hipótese aditiva para previsão do comportamento da mistura de metano em emulsões.

Num segundo momento obteve-se correlações para os dados experimentais das misturas metano/emulsões. Seus resultados comparados aos da hipótese aditiva permitem validar ou não essa hipótese utilizada por muitos pesquisadores por simplificar.

A modelagem realizada e apresentada nas seções a seguir, tanto para misturas metano/n-parafina quanto para misturas metano/emulsões, foram obtidas através do *LabFit*, um software de ajuste multivariável. Essa ferramenta encontra os parâmetros mais ajustáveis para um modelo de equação dado pelo usuário. Os modelos obtidos nesse trabalho são resultados da investigação da dependência da propriedade em função de cada variável independente e a montagem de uma única expressão que reunisse essas variáveis. Também, as equações obtidas no trabalho de Monteiro (2007) foram utilizadas como referência nessa investigação.

Para representar a qualidade dos ajustes calculou-se o desvio médio absoluto, DMA, (Equação 5.1), que corresponde à média aritmética dos erros absolutos.

$$DMA(\%) = \frac{\sum_1^n Erro(\%)}{n} \quad (5.1)$$

onde

$$Erro(\%) = \frac{|M_{refer\acute{e}ncia} - M_{calculado}|}{M_{refer\acute{e}ncia}} \times 100 \quad (5.2)$$

e M é a propriedade analisada.

5.1 Misturas Metano/N-parafina

A partir dos dados experimentais, apresentados no capítulo anterior, para as misturas metano/n-parafina foram obtidas correlações para previsão da variação de densidade e fator volume de formação em função de pressão, temperatura e fração molar de gás. Também foi encontrada uma expressão para a previsão de solubilidade em função da pressão e temperatura.

Os ajustes encontrados representam as propriedades numa faixa de pressões de 3 a 60 MPa , temperaturas entre 70 e 130°C e fração molar de gás de 0 a 90%. As correlações apresentadas foram ajustadas para serem utilizadas com temperatura em [°C], pressão em [MPa], fração molar de gás em [%], massa específica em [g/cm³], solubilidade em [cm³std/cm³std] e fator volume de formação em [cm³/cm³std].

Para a massa específica nas condições de saturação, o *LabFit* encontrou os parâmetros indicados na Equação 5.3 com um desvio médio absoluto em relação aos dados experimentais de 1,45%.

$$\rho_o = -1,138.10^{-7} P^4 + 6,092.10^{-6} P^3 - 5,412.10^{-9} P^2 T^2 - 4,571.10^{-3} P + 7,157.10^{-1} \quad (5.3)$$

A Figura 5.1 apresenta a comparação entre os dados experimentais de massa específica nas condições de saturação e os valores calculados através da equação acima. A escala de cores da figura apenas auxilia na percepção de desnível da superfície. Cores mais frias, níveis mais baixos.

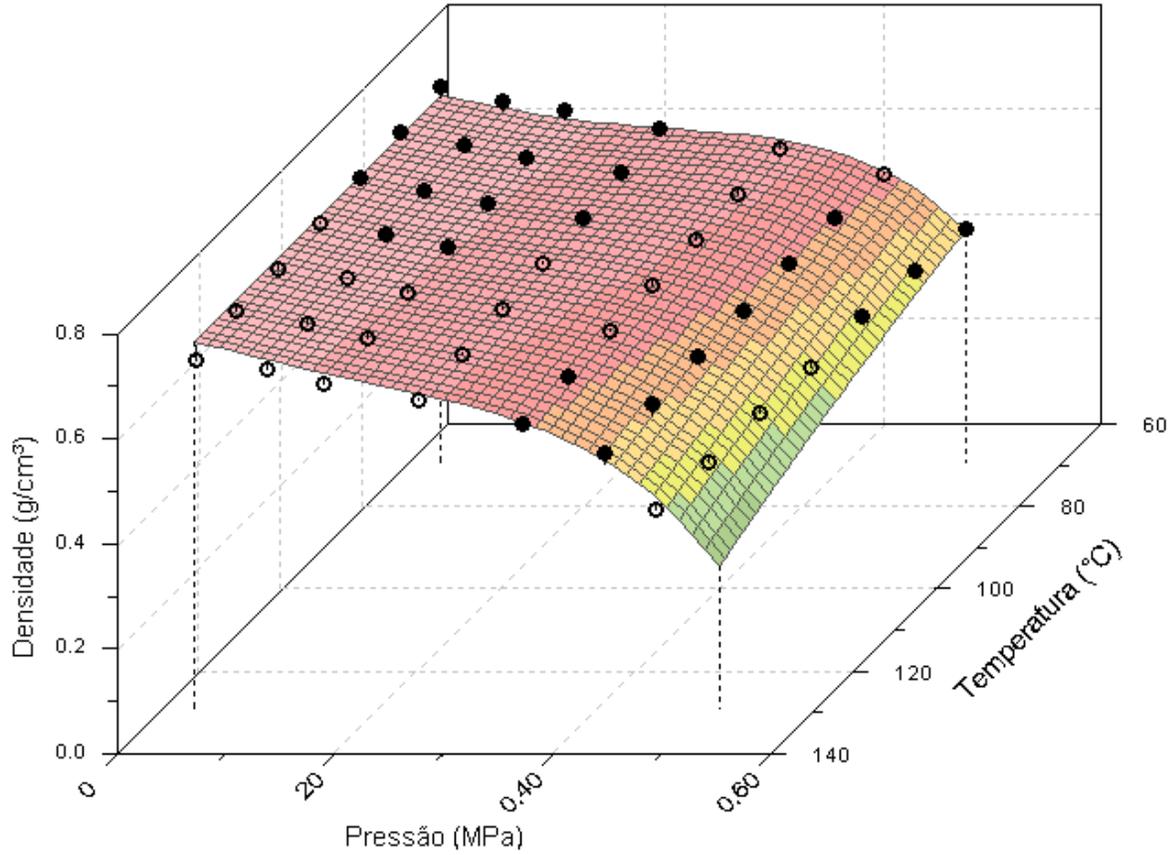


Figura 5.1 – Comparação entre a massa específica experimental, nas condições de saturação, e calculada através do ajuste.

Para a obtenção da massa específica da mistura metano/n-parafina em condição de subsaturação foram ajustadas equações no formato da Equação 5.4 para cada temperatura. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.1. Um exemplo da comparação entre os dados experimentais e os calculados através da Equação 5.4 é apresentado na Figura 5.2. Nela observa-se a superfície de densidade formada em função da pressão e da fração molar de gás no óleo.

$$\rho_o = a.f_g^3 + b.f_g^2 + c.f_g + d.P + e \quad (5.4)$$

Tabela 5.1 - Parâmetros da Equação 5.4 para cada temperatura.

Temperatura (°C)	Parâmetros				
	a	b	c	d	e
70	-9.452E-07	8.993E-05	-4.341E-03	9.237E-04	7.603E-01
80	-5.503E-07	3.182E-05	-1.756E-03	8.227E-04	7.223E-01
90	-6.242E-07	4.073E-05	-2.040E-03	8.342E-04	7.163E-01
100	-6.593E-07	4.197E-05	-1.995E-03	9.085E-04	7.069E-01
110	-6.297E-07	3.729E-05	-1.825E-03	9.493E-04	6.993E-01
120	-6.461E-07	3.776E-05	-1.841E-03	9.428E-04	6.944E-01
130	-6.980E-07	4.348E-05	-1.965E-03	9.947E-04	6.855E-01

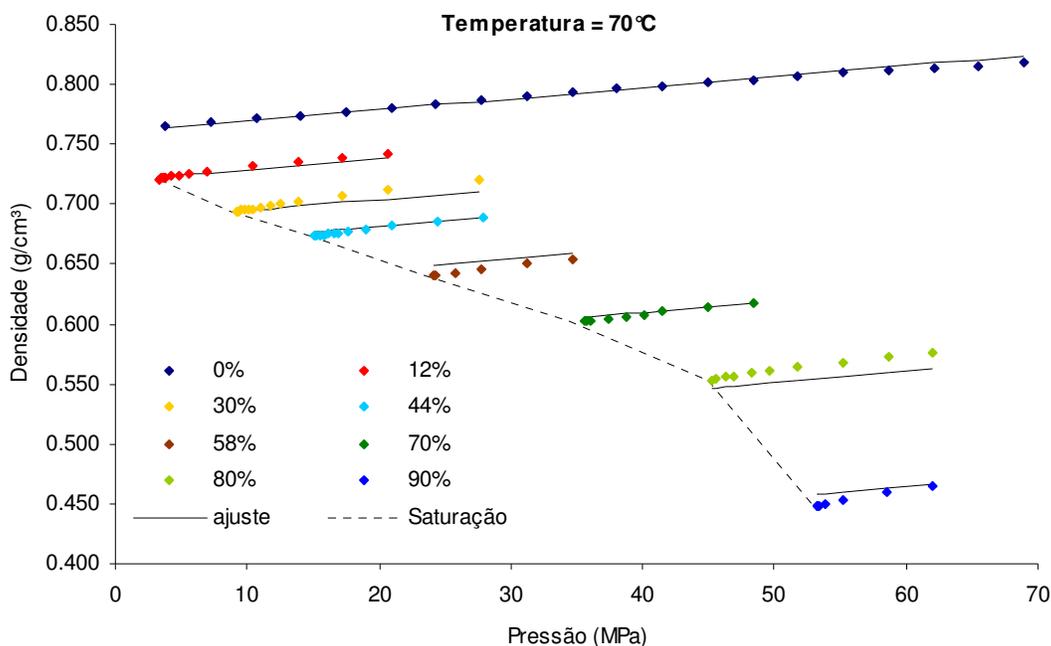


Figura 5.2 – Comparação entre a massa específica experimental, nas condições de subsaturação, e calculada através do ajuste para temperatura de 70°C.

Conforme experiência de Monteiro (2007), para o cálculo da solubilidade e do fator volume de formação na saturação, foram consideradas duas regiões de comportamentos distintos. Como observado nos gráficos com os dados experimentais, até frações molares de metano de 70%, o que corresponde à pressão de 35MPa neste sistema, essas propriedades se comportam quadraticamente, quase que linearmente, com a pressão. No caso da solubilidade, ainda, não há influência significativa da temperatura nessa faixa. As equações 5.5 e 5.7 são os ajustes encontrados para solubilidade e fator volume de formação, respectivamente, nesta

região. Para maiores composições de metano na mistura, acima de 35MPa, o comportamento se torna exponencial. Esse comportamento é representado pelas equações 5.6 e 5.8. É importante atentar para o fato de que as expressões são válidas até a pressão crítica da mistura, apesar das equações preverem resultados para pressões superiores que esta.

$$Rs_o = 8,575.10^{-2} P^2 + 3,424P - 2,460.10^{-1} \quad (5.5)$$

$$Rs_o = 1,008.10^{+7} \exp\left(\frac{-6,034.10^{+2}}{P} + 2,525.10^{-2}T\right) + 6,368P \quad (5.6)$$

As equações acima fornecem desvios médios de 2,88% e 2,14%, respectivamente, em relação aos dados experimentais. A Figura 5.3, compara os resultados dos ajustes aos dados experimentais para as temperaturas de 70, 90, 110 e 130°C.

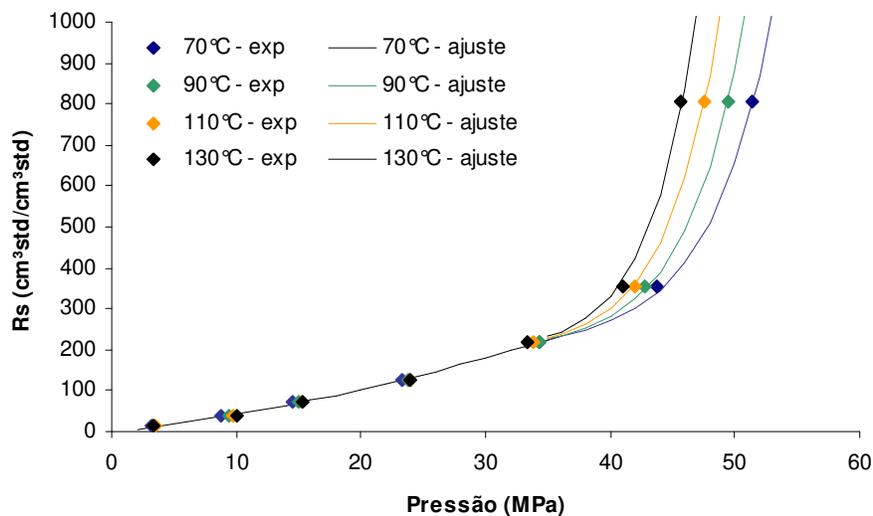


Figura 5.3 – Comparação entre solubilidade experimental e calculada através dos ajustes.

As equações 5.7 e 5.8 são as expressões para o fator volume de formação do óleo em condições de saturação nas duas regiões. Ambas equações apresentam a mesma função em relação a pressão e temperatura porém com parâmetros distintos. A comparação dos seus resultados com o obtido experimentalmente, como mostra a Figura 5.4, produz um desvio médio absoluto de 0,52% abaixo de 35MPa e 2,05% acima.

$$B_o = 1,227 \cdot 10^{-3} \cdot (1,047^P) \cdot (T^{8,700 \cdot 10^{-1}}) + \exp(6,647 \cdot 10^{-3} P) \quad (5.7)$$

$$B_o = 1,240 \cdot 10^{-10} \cdot (1,26^P) \cdot (T^{2,625}) + \exp(-2,178 \cdot 10^{-1} P) + 1,509 \quad (5.8)$$

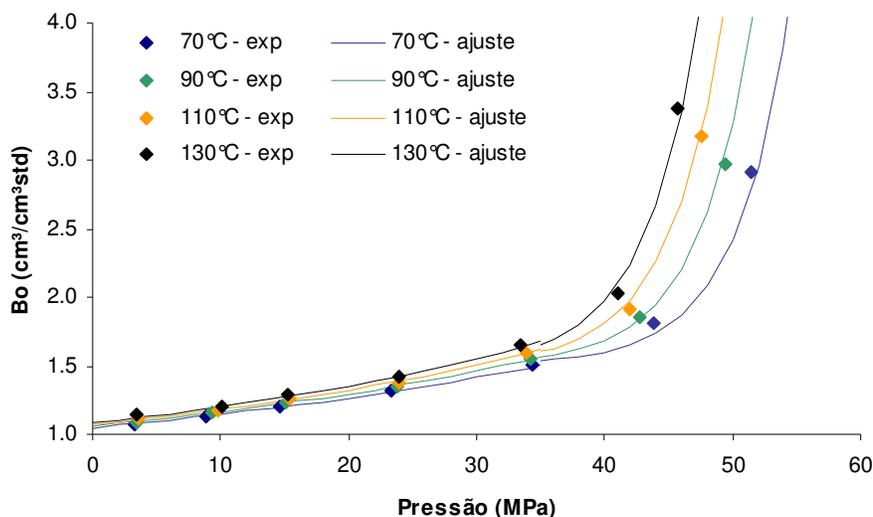


Figura 5.4 – Comparação entre o fator volume de formação do óleo experimental, em condições de saturação, e calculado através do ajuste.

Para a obtenção do fator volume de formação da mistura metano/n-parafina em condição de subsaturação foram ajustadas equações no formato da Equação 5.9 para cada temperatura. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.2. Um exemplo da comparação entre os dados experimentais e os calculados através da Equação 5.9 é apresentado na Figura 5.5. Nela observa-se a superfície do fator volume de formação formada em função da pressão e da fração molar de gás no óleo.

$$Bo = a.f_g^5 + b.f_g^4 + c.f_g^3 + d.f_g^2 + e.f_g + f.f_g.P + g.P + h \quad (5.9)$$

Tabela 5.2 - Parâmetros da Equação 5.9 para cada temperatura.

Temperatura (°C)	Parâmetros							
	a	b	c	d	e	f	g	h
70	4.990E-09	-9.192E-07	6.074E-05	-1.588E-03	1.825E-02	-5.926E-05	-8.067E-04	9.996E-01
80	4.168E-09	-7.309E-07	4.480E-05	-9.916E-04	8.438E-03	-4.021E-05	-1.058E-03	1.066E+00
90	4.457E-09	-7.855E-07	4.847E-05	-1.090E-03	9.632E-03	-5.071E-05	-1.054E-03	1.074E+00
100	5.011E-09	-8.956E-07	5.625E-05	-1.301E-03	1.174E-02	-7.056E-05	-1.094E-03	1.084E+00
110	5.363E-09	-9.657E-07	6.106E-05	-1.422E-03	1.276E-02	-7.925E-05	-1.138E-03	1.094E+00
120	5.692E-09	-1.022E-06	6.413E-05	-1.460E-03	1.250E-02	-9.679E-05	-1.185E-03	1.104E+00
130	6.327E-09	-1.157E-06	7.417E-05	-1.756E-03	1.550E-02	-1.065E-04	-1.211E-03	1.116E+00

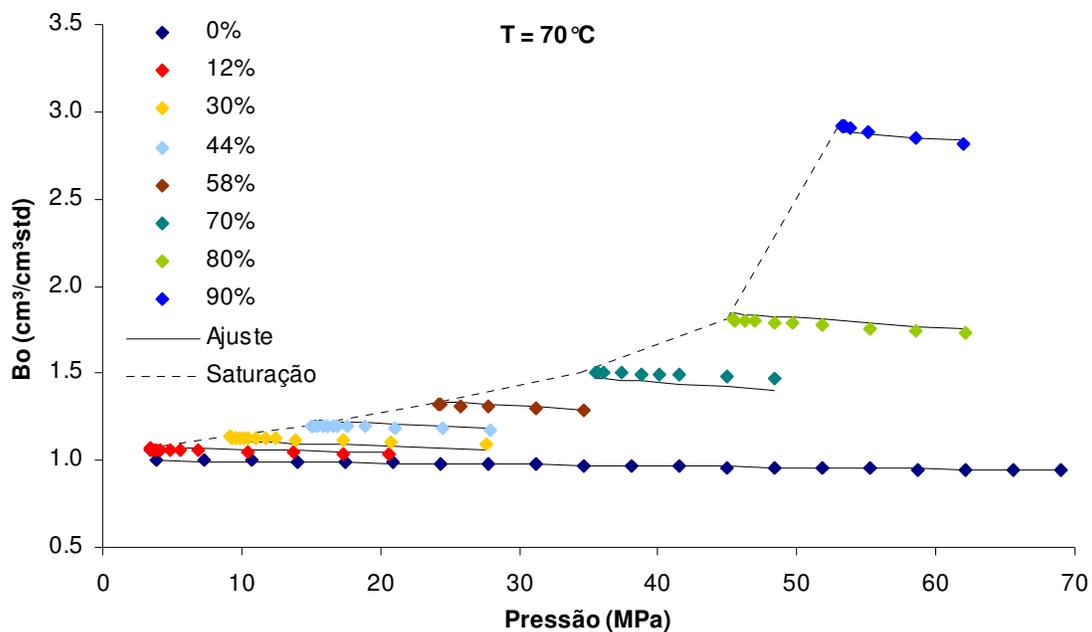


Figura 5.5 – Comparação entre o fator volume de formação experimental, nas condições de subsaturação, e calculado através do ajuste para emulsão 70% NP e temperatura de 70°C .

5.2 Misturas Metano/Emulsões: Hipótese Aditiva

Para a previsão do comportamento das misturas de metano em emulsões aplicou-se a hipótese aditiva, que nada mais é do que um balanço de massas, através das previsões para o óleo puro, realizada a partir das correlações obtidas na seção anterior.

Na hipótese aditiva considera-se a solubilidade de um gás em uma emulsão como sendo a soma da solubilidade do gás em cada componente da emulsão proporcionalmente à sua composição:

$$Rs_m = Rs_o \times f_o + Rs_{sm} \times f_{sm} + Rs_e \times f_e \quad (5.10)$$

O efeito do emulsificante foi desconsiderado devido às baixas frações volumétricas na emulsão e, conforme estudos de Monteiro (2007), devido à baixa solubilidade de gás neste componente. Dessa forma, a aditividade para a solubilidade pode ser reescrita conforme a Equação 5.11.

$$Rs_m = Rs_o \times f_o + Rs_{sm} \times f_{sm} \quad (5.11)$$

Para determinação da solubilidade de metano no óleo foram utilizadas as Equações 5.5 e 5.6 e para calcular a solubilidade de metano na salmoura foi utilizada a expressão proposta por O'Bryan *et al.* (1988), apresentada no Anexo IV.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram a comparação dos resultados do modelo aditivo com os dados experimentais. Observa-se nesses gráficos que o modelo aditivo utilizado resolve bem a predição dos pontos experimentais até por volta de 35MPa. Para pressões superiores, porém, a aditividade não apresenta bons resultados, sendo que, em alguns pontos, o erro chegou a atingir 68%.

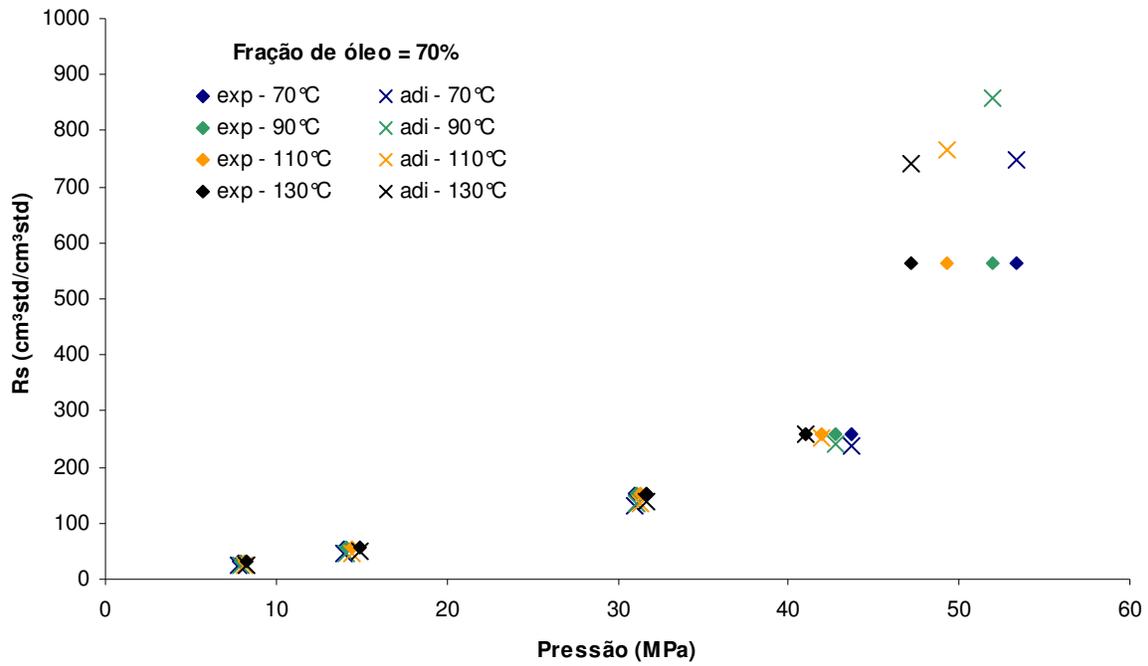


Figura 5.6 – Comparação entre a solubilidade da emulsão 70% NP experimental e calculada através do modelo aditivo.

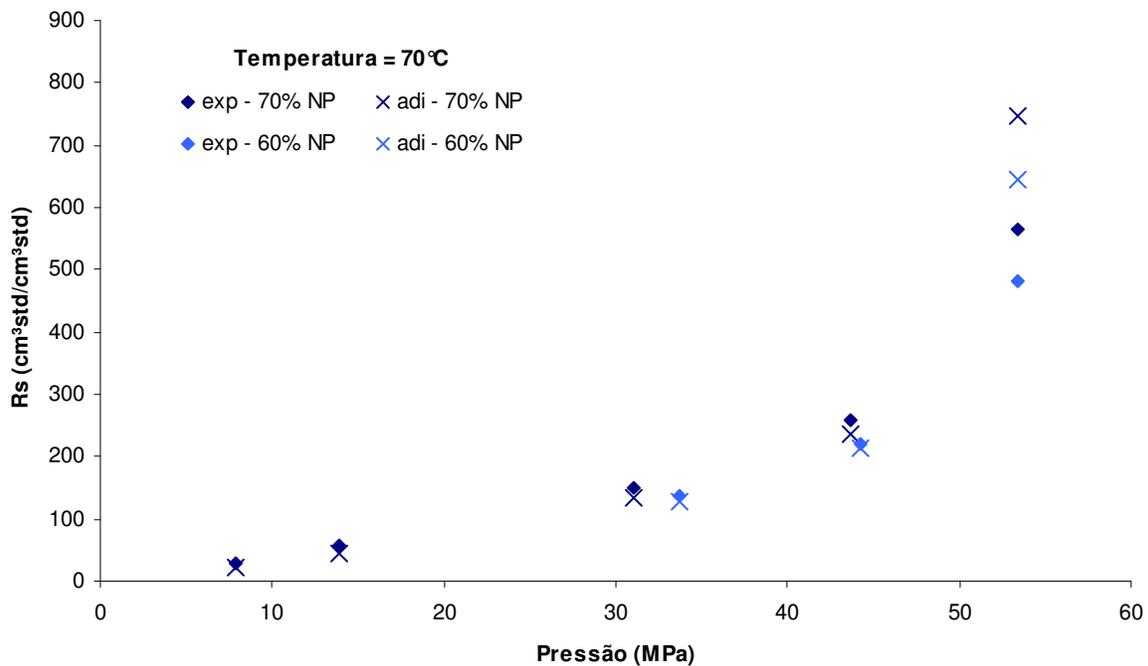


Figura 5.7 – Comparação entre a solubilidade das emulsões 60 e 70% experimental e calculado através do modelo aditivo a 70°C.

O que gerou a superestimação dos valores de solubilidade para pressões por volta de 53 MPa foi a extrapolação da correlação de solubilidade de gás no óleo. As maiores pressões utilizadas para o cálculo do modelo aditivo representam, para a fase óleo, pressões superiores à pressão crítica da mistura metano/n-parafina. Por exemplo, a 70°C a pressão crítica da mistura metano/n-parafina é aproximadamente 51,5 MPa. Para a construção dos gráficos acima calculou-se, a 70°C, a solubilidade de metano na n-parafina na pressão de 53,4 MPa, ou seja, nessa pressão, tem-se solubilidade infinita de metano em n-parafina. Isso explica o alto valor obtido no cálculo uma vez que a correlação traz uma dependência exponencial em relação à pressão. Esse valor, no entanto, não é significativo uma vez que acima da pressão crítica a solubilidade é infinita.

O fator volume de formação da emulsão pode ser obtido através da hipótese aditiva de acordo com a Equação 5.12, a qual considera o fator volume de formação da salmoura constante e unitário, devido à baixa solubilidade de gás nesse componente.

$$B_m = B_o \times f_o + f_{sm} \quad (5.12)$$

Para o cálculo do fator volume de formação do óleo utilizou-se as correlações 5.7 e 5.8 obtidas para n-parafina, apresentadas na seção anterior.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram a comparação dos resultados do modelo aditivo com os dados experimentais. Observa-se que o modelo aditivo apresenta maiores desvios quanto maior a pressão. Obteve-se desvio médio absoluto de 7,5%, porém, em alguns pontos, o erro absoluto atingiu 37%. Da mesma forma como na solubilidade, o cálculo do fator volume de formação também é uma exponencial em relação à pressão. Assim, valores de pressão maiores que os utilizados para o ajuste das equações levam resultados com números bastante elevados.

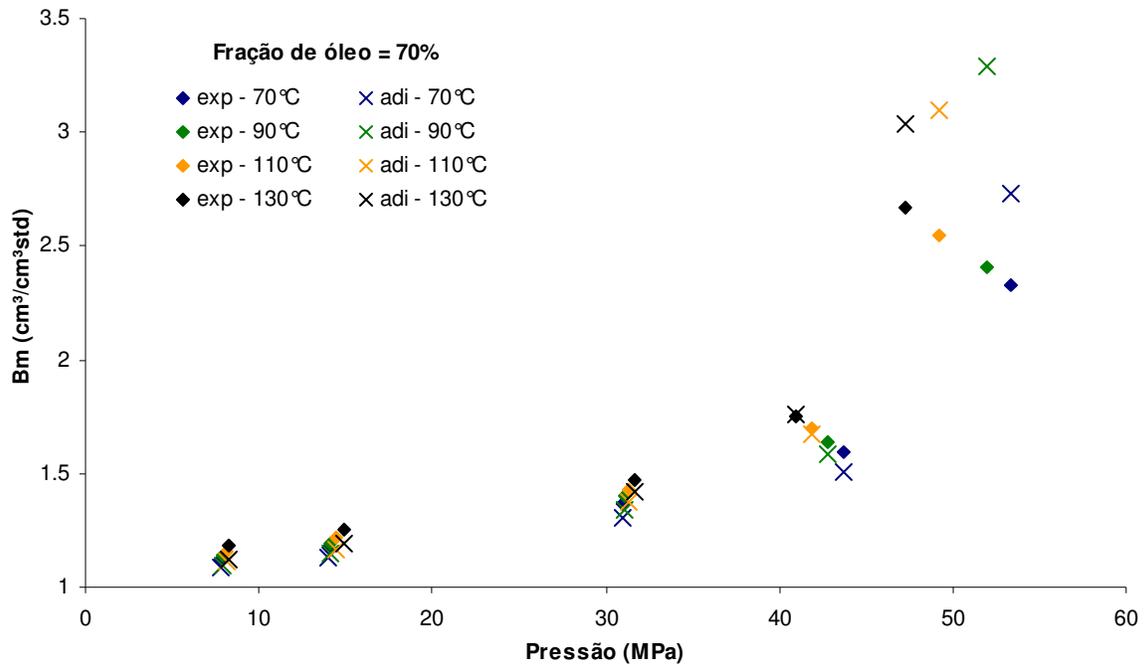


Figura 5.8 – Comparação entre o fator volume de formação da emulsão 70% NP experimental e calculado através modelo aditivo.

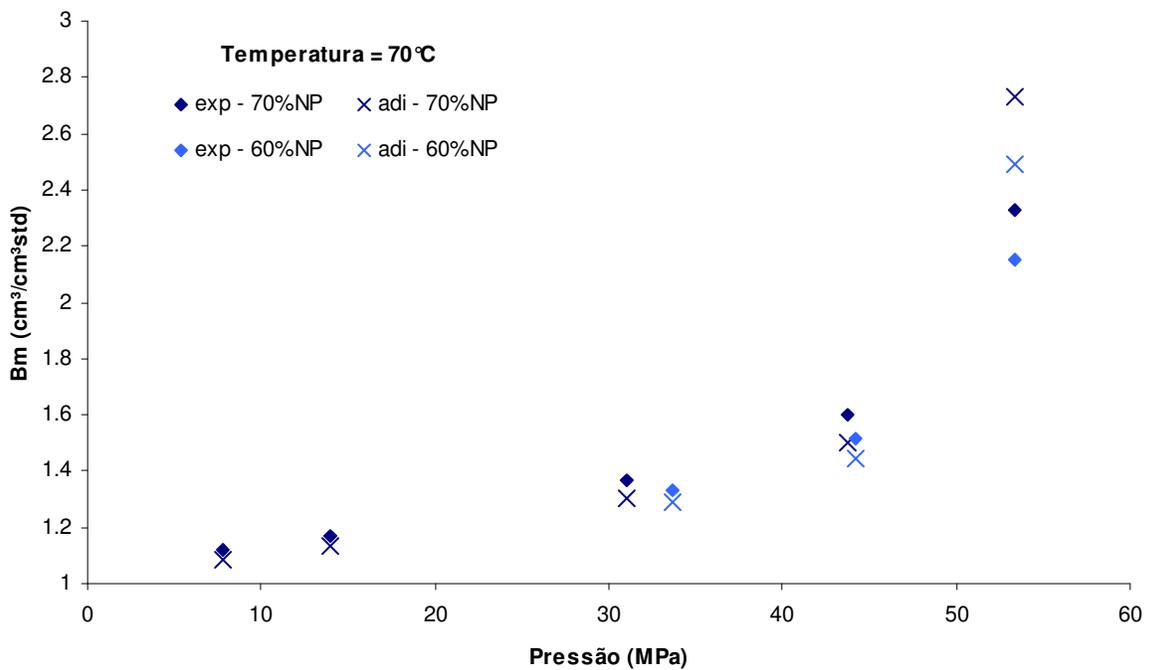


Figura 5.9 – Comparação entre o fator volume de formação das emulsões 60 e 70% NP experimental e calculado através do modelo aditivo a 70°C.

5.3 Misturas Metano/Emulsões: Ajuste Matemático

Com os resultados experimentais para as emulsões 60 e 70%, foram encontradas correlações para a predição direta da massa específica e fator volume de formação de líquido. Para isso incluiu-se a variável fração de óleo às expressões sugeridas para misturas metano/n-parafina.

Para a massa específica nas condições de saturação, o *LabFit* encontrou os parâmetros indicados na Equação 5.13 com um desvio médio absoluto em relação aos dados experimentais de 1,6%.

$$\rho_m = -9,858 \cdot 10^{-8} P^4 + 5,295 \cdot 10^{-6} P^3 - 5,299 \cdot 10^{-9} P^2 T^2 - 4,293 \cdot 10^{-3} P - 3,603 \cdot 10^{-3} f_o + 1,073 \quad (5.13)$$

A Figura 5.10 compara os resultados do cálculo em relação aos dados experimentais para emulsão 70%NP.

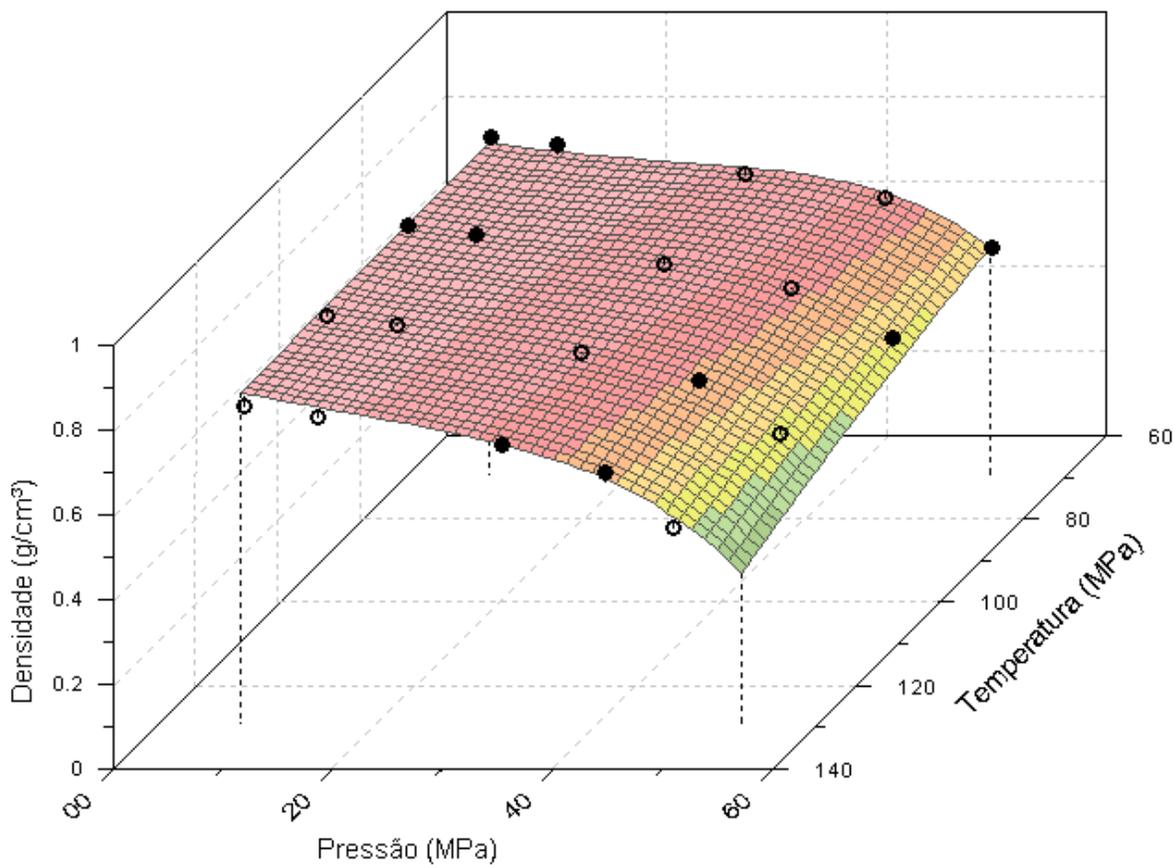


Figura 5.10 – Comparação entre a densidade experimental, em condições de saturação, e calculada através do ajuste para uma mistura 70%NP.

Para a obtenção da massa específica da mistura metano/emulsões em condição de subsaturação foram ajustadas equações no mesmo formato da equação para mistura metano/n-parafina, Equação 5.14, para cada temperatura. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.3 e a comparação entre dados experimentais e calculados na Figura 5.11.

$$\rho_m = a.f_g^3 + b.f_g^2 + c.f_g + d.P + e \quad (5.14)$$

Tabela 5.3 - Parâmetros da Equação 5.14 para cada temperatura.

Fração de óleo (%)	Temperatura (°C)	Parâmetros				
		a	b	c	d	e
70	70	-1.052E-06	8.379E-05	-2.705E-03	9.546E-04	8.308E-01
	90	-1.111E-06	9.122E-05	-2.961E-03	1.039E-03	8.173E-01
	110	-1.120E-06	8.843E-05	-2.729E-03	1.133E-03	7.969E-01
	130	-1.078E-06	8.393E-05	-2.764E-03	1.230E-03	7.850E-01
60	70	-3.183E-06	4.264E-04	-1.627E-02	8.043E-04	8.641E-01
	90	-2.864E-06	3.726E-04	-1.407E-02	8.847E-04	8.468E-01
	110	-3.181E-06	4.222E-04	-1.605E-02	9.911E-04	8.312E-01
	130	-2.656E-06	3.392E-04	-1.287E-02	1.101E-03	8.146E-01

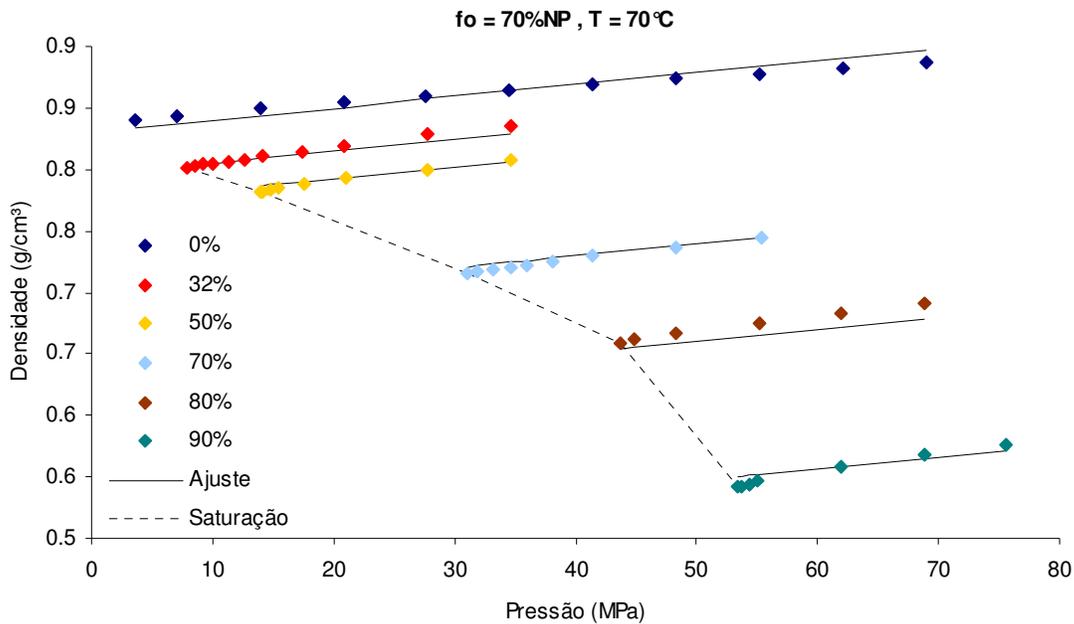


Figura 5.11 – Comparação entre a densidade experimental, em condições de subsaturação, e calculada através do ajuste para uma mistura 70%NP a 70°C.

Como no equacionamento da mistura metano/n-parafina, para o cálculo da solubilidade e do fator volume de formação na saturação de misturas metano/emulsões, também foram consideradas as mesmas duas regiões de comportamentos distintos.

As equações 5.15 e 5.16 são os ajustes encontrados para solubilidade acima e abaixo de 35MPa, respectivamente.

$$R_{s_m} = 9,744 \cdot 10^{-6} P^2 f_o^2 + 2,989P - 2,605 \quad (5.15)$$

$$R_{s_m} = 1,597 \cdot 10^{-2} (f_o^{2,069}) \exp\left(\frac{-5,059 \cdot 10^{+2}}{P} + 2,102 \cdot 10^{-2} T\right) + 4,469 \cdot 10^{-2} P \cdot f_o + 5,630 \cdot 10^{+1} \quad (5.16)$$

As equações acima fornecem desvios médios de 4,85% em ambos os casos, em relação aos dados experimentais. A Figura 5.12, compara os resultados dos ajustes aos dados experimentais para 70°C.

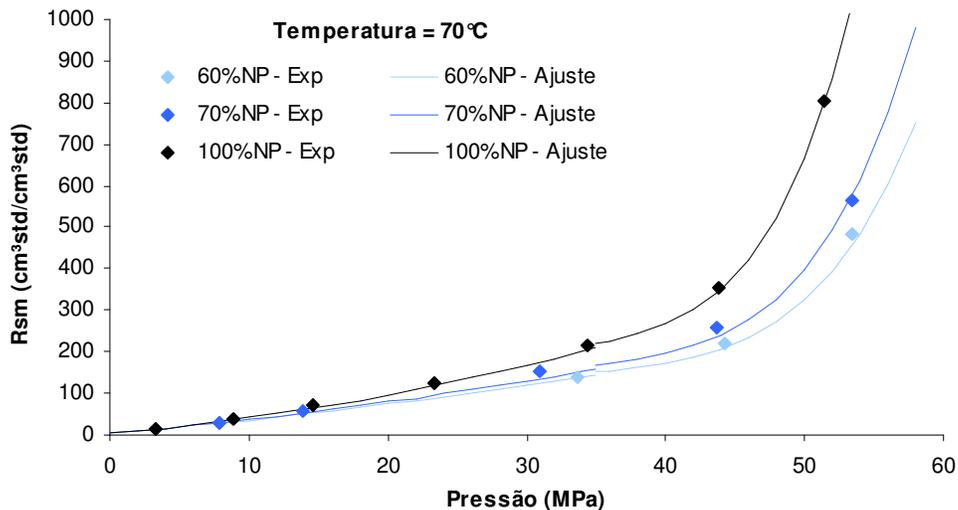


Figura 5.12 – Comparação entre a solubilidade da emulsão experimental, em condições de saturação, e calculada através do ajuste.

As equações 5.17 e 5.18 são as expressões para o fator volume de formação do óleo em condições de saturação nas duas regiões. A comparação dos seus resultados com o obtido experimentalmente, como mostra a Figura 5.13, produz um desvio médio absoluto de 1,04% abaixo de 35MPa e 4,14% acima.

$$B_m = 5,804 \cdot 10^{-7} \cdot (f_o^{1,463}) (1,054^P) (T^{1,006}) + \exp(6,128 \cdot 10^{-3} P) + 3,308 \cdot 10^{-2} \quad (5.17)$$

$$B_m = 2,160 \cdot 10^{-13} \cdot (f_o^{2,098}) (1,214^P) (T^{2,311}) + \exp(-1,703 \cdot 10^{-1} P) + 1,409 \quad (5.18)$$

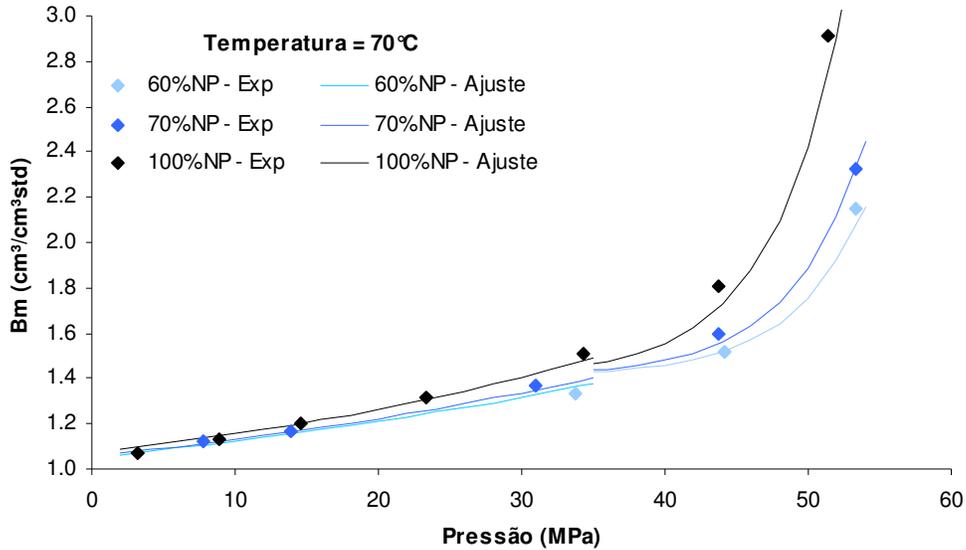


Figura 5.13 – Comparação entre o fator volume de formação da emulsão experimental, em condições de saturação, e calculado através do ajuste.

Para a obtenção do fator volume de formação da mistura metano/emulsão em condição de subsaturação foram ajustadas equações no formato da Equação 5.19 para cada temperatura e fração de óleo. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.2. Um exemplo da comparação entre os dados experimentais e os calculados através da Equação 5.19 é apresentado na Figura 5.14. Nela observa-se a superfície do fator volume de formação formada em função da pressão e da fração molar de gás no óleo.

$$B_m = a.f_g^5 + b.f_g^4 + c.f_g^3 + d.f_g^2 + e.f_g + f.f_g.P + g.P + h \quad (5.19)$$

Tabela 5.4 - Parâmetros da Equação 5.19 para cada temperatura.

Fração de Temperatura óleo (%) (°C)		Parâmetro							
		a	b	c	d	e	f	g	h
70	70	7.570E-09	-1.728E-06	1.465E-04	-5.322E-03	7.190E-02	-3.679E-05	-7.533E-04	1.042E+00
	90	9.180E-09	-2.119E-06	1.808E-04	-6.595E-03	8.902E-02	-3.889E-05	-6.944E-04	1.053E+00
	110	9.454E-09	-2.168E-06	1.838E-04	-6.665E-03	8.960E-02	-4.856E-05	-6.579E-04	1.073E+00
	130	9.836E-09	-2.245E-06	1.893E-04	-6.820E-03	9.156E-02	-5.846E-05	-6.505E-04	1.083E+00
60	70	5.460E-10	1.054E-08	-1.999E-06	-5.794E-04	3.964E-02	-3.960E-05	-7.082E-04	1.035E+00
	90	8.392E-10	-2.267E-08	-4.100E-06	-1.913E-04	2.745E-02	-4.235E-05	-7.493E-04	1.053E+00
	110	6.918E-10	4.643E-09	-2.790E-06	-5.922E-04	4.386E-02	-5.205E-05	-7.937E-04	1.069E+00
	130	6.918E-10	4.643E-09	-2.790E-06	-5.922E-04	4.386E-02	-5.205E-05	-7.937E-04	1.069E+00

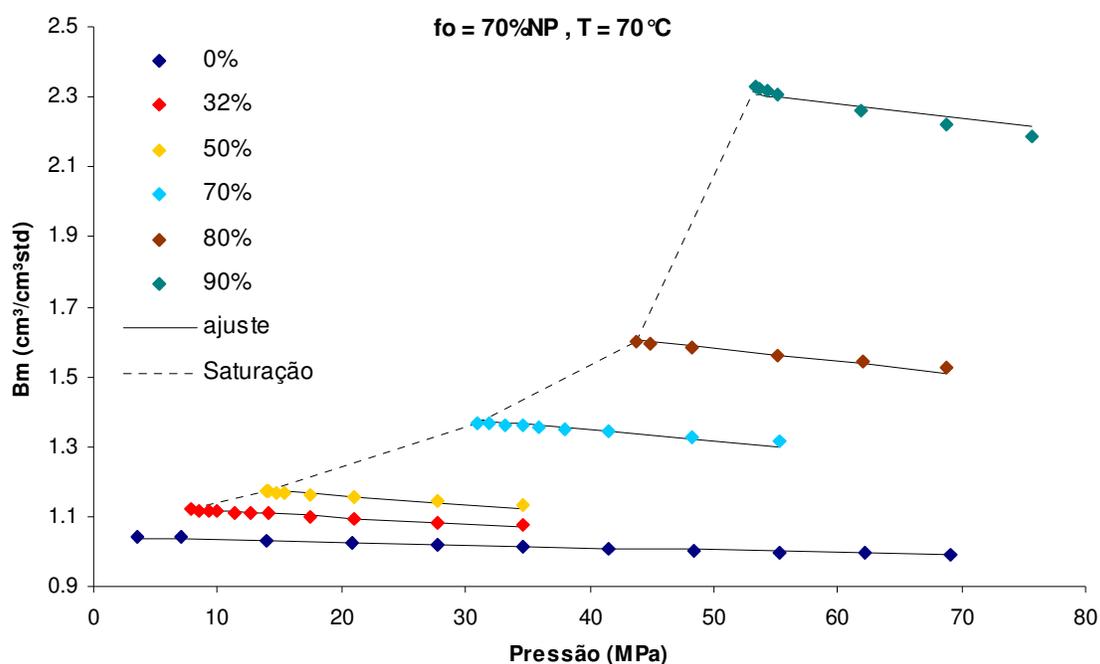


Figura 5.14 – Comparação entre o fator volume de formação experimental, nas condições de subsaturação, e calculado através do ajuste para emulsão 70%NP e temperatura de 70°C.

5.4 Exemplos Aplicados a Controle de Poço

As equações analíticas obtidas na seção anterior facilitam os cálculos envolvidos numa situação de controle de poço. Além disso, são correlações que permitem previsão de uma

ampla faixa de condições de pressão, temperatura, fração de gás e óleo. Dessa forma conduzem a resultados mais confiáveis.

Nesta seção serão apresentados exemplos da aplicação dessas correlações no cálculo de volume ganho nos tanques de lama (*Pit gain*). Devido à praticidade, serão utilizadas unidades de campo. As equações com os parâmetros já ajustados para unidades de campo podem ser encontrados no Apêndice B.

O primeiro poço exemplo é um poço em terra com profundidade de 1000 metros. Os dados desse poço são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Dados do poço I.

Profundidade	3300 ft (1000m)
Temperatura da formação	158°F (70°C)
Densidade do fluido	9 lbm/gal
Gradiente de poros	10 lbm/gal
Pressão hidrostática	1545 psi
Pressão na formação	1715 psi
Fração de óleo no fluido	70 %
Vazão de perfuração	9 stb/min
Vazão de gás	1000 scf/min
Tempo de fechamento	10 min

O cálculo do volume ganho nos tanques de lama segue o fluxograma da Figura 5.15. É importante observar que o cálculo sugerido abrange apenas situações de subsaturação e saturação, ou seja, situações nas quais a fração de gás é menor ou no máximo igual à solubilidade da mistura. Os procedimentos em cada etapa são detalhados a seguir.

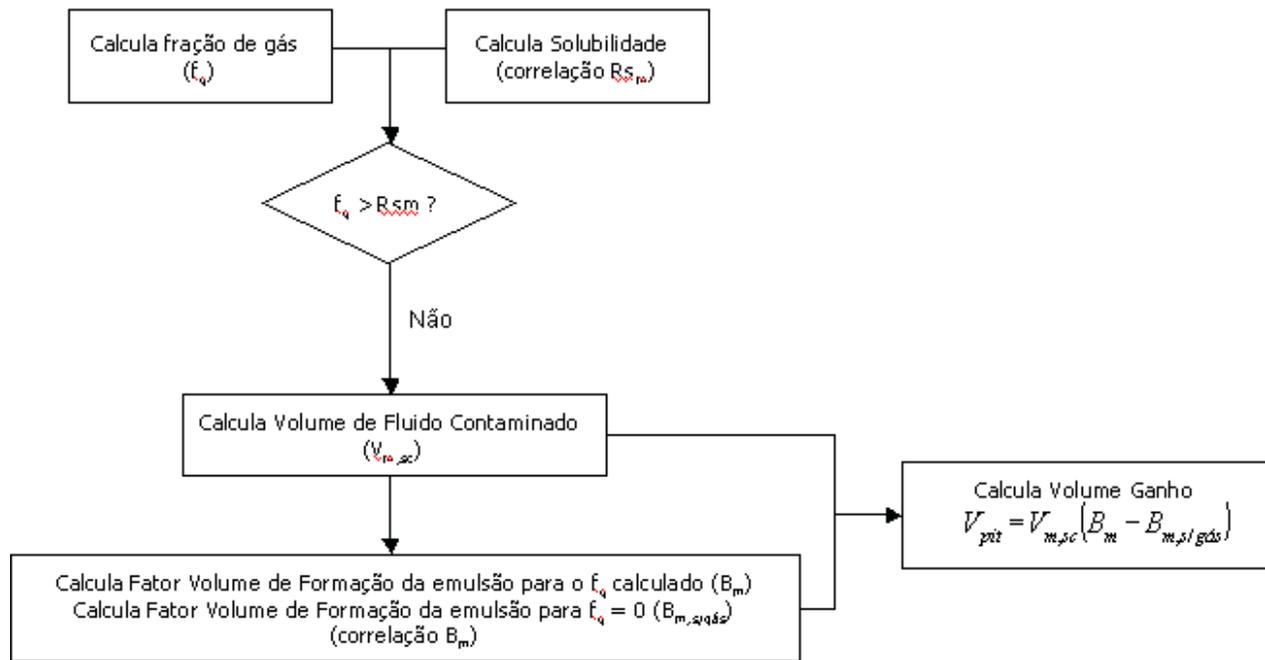


Figura 5.15 – Fluxograma de cálculo do volume ganho nos tanques de lama.

A razão gás-líquido, a qual chamamos de fração de gás (f_g), é calculada através da razão entre as vazões de gás e líquido:

$$f_g = \frac{\dot{Q}_{gás}}{\dot{Q}_m} = \frac{1000}{9} = 111,11 scf / stb$$

Essa fração de gás representa 10% em fração molar de gás na fração de óleo do fluido de perfuração. Pretendendo-se saber se há ou não gás livre no fundo do poço nas condições dadas no momento do seu fechamento, calcula-se a solubilidade do gás no fluido de perfuração utilizado e compara-se esse valor à fração de gás calculada. Tem-se a solubilidade a partir da Equação B.10:

$$Rs_m = 2,606 \cdot 10^{-9} \cdot 1715^2 \cdot 70^2 + 1,158 \cdot 10^{-1} \cdot 1715 - 1,463 \cdot 10^{+1}$$

$$Rs_m = 221,52 scf / stb$$

Como a solubilidade é maior que a razão gás-líquido, espera-se que todo gás do influxo entrou em solução no fluido de perfuração. Portanto não há gás livre e a solução gerada está subsaturada.

Dessa forma prossegue-se o cálculo do volume ganho nos tanques de lama com a expressão 5.20,

$$V_{pit} = V_{m,sc} (B_m - B_{m,s/gás}) \quad (5.20)$$

onde $V_{m,sc}$ é o volume de fluido contaminado nas condições de superfície. Esse valor é obtido através da vazão de perfuração e do tempo de fechamento do poço:

$$V_{m,sc} = Q_m \times t = 9 \times 10 = 90 \text{ stb}$$

Os fatores de formação de volume, B_m e $B_{m,s/gás}$, são calculados através da Equação B.14 para fração de óleo de 70% e temperatura de 158°F.

$$B_m = 1,666 \cdot 10^{-8} \cdot 111,11^2 + 4,527 \cdot 10^{-4} \cdot 111,11 - 1,137 \cdot 10^{-8} \cdot 111,11 \cdot 1715 - 5,935 \cdot 10^{-6} \cdot 1715 + 1,045$$

$$B_m = 1,0832 \text{ bbl / stb}$$

$$B_m = 1,666 \cdot 10^{-8} \cdot 0^2 + 4,527 \cdot 10^{-4} \cdot 0 - 1,137 \cdot 10^{-8} \cdot 0 \cdot 1715 - 5,935 \cdot 10^{-6} \cdot 1715 + 1,045$$

$$B_{m,s/gás} = 1,0348 \text{ bbl / stb}$$

Assim, retornando-se à equação 5.20, tem-se:

$$V_{pit} = 90(1,0832 - 1,0348) = 4,35 \text{ bbl}$$

No caso de fluido base água teríamos o volume ganho igual ao volume do gás de influxo que entrou no poço, nas condições de fundo de poço, de acordo com a Equação 5.21,

$$V_{pit(água)} = V_{gás,sc} \left(\frac{P_{sc}}{P_{res}} \right) \left(\frac{T_{res}}{T_{sc}} \right) \cdot z_{res} \cdot \frac{1}{5,615} \quad (5.21)$$

onde o $V_{gás,sc}$ é calculado a partir da vazão de gás e do tempo de fechamento do poço:

$$V_{gas,sc} = Q_{gas} \times t = 1000 \times 10 = 10000 scf$$

Assim, o volume ganho para essas mesmas condições num fluido de perfuração base água seria:

$$V_{pit(água)} = 10000 \cdot \left(\frac{14,7}{1729,7} \right) \cdot \left(\frac{344,3}{288,7} \right) \cdot 0,87 \cdot \frac{1}{5,615} = 15,61 bbl$$

Os resultados dos cálculos acima são resumidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Resultados para o poço I.

Fração de gás	111 scf/stb (11%)
Solubilidade	221,52 scf/stb
Volume de gás no poço	10000 scf
Volume de fluido contaminado	90 stb
Fator de formação de volume	1,0832
Fator de formação de volume sem gás	1,0348
Volume ganho nos tanques de lama	4,35 bbl
Volume ganho nos tanques de lama para um fluido base água	15,61 bbl

Há uma diferença de 11,3 barris entre o volume ganho para um fluido base água e o volume ganho para um fluido com 70% em volume de óleo n-parafina. O aumento de volume detectado no caso de fluido base óleo é cerca de 28% do volume total que seria detectado no caso de um fluido base água. Na prática, isso significa tratar um caso de kick com um volume de gás 3,6 vezes maior do que o detectado.

Seguindo-se essa mesma rotina de cálculo, analisou-se ainda dois outros casos. Para o primeiro deles foi considerado um poço da bacia do Espírito Santo, em água rasa, denominado aqui como poço II. Esse poço possui profundidade de 3400 metros e lâmina d'água de 200 metros. O poço III é um exemplo de poço exploratório da bacia de Santos, com profundidade de 4000 metros e lâmina d'água de 1000 metros. Os dados dos dois poços são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Dados dos poços II e III.

	Poço II	Poço III
Lâmina d'água	656 ft (200 m)	3281 ft (1000 m)
Profundidade	11155 ft (3400 m)	13124 ft (4000 m)
Temperatura da formação	230°F (110°C)	266°F (130°C)
Densidade do fluido	11 lbm/gal	11 lbm/gal
Gradiente de poros	11,5 lbm/gal	11,5 lbm/gal
Pressão hidrostática	6756 psi	9384 psi
Pressão na formação	7063 psi	9810 psi
Fração de óleo no fluido	70 %	70%
Vazão de perfuração	10 stb/min	10 stb/min
Vazão de gás	5000 scf/min	9000 scf/min
Tempo de fechamento	10 min	10 min

Os valores calculados são resumidos na Tabela 5.8:

Tabela 5.8 – Resultados para os poços II e III.

	Poço II	Poço III
Fração de gás	500 scf/stb (44%)	750 scf/stb (66%)
Solubilidade	1544,94 scf/stb	51177,44 scf/stb
Volume de gás no poço	50000 scf	100000 scf
Volume de fluido contaminado	100 stb	110 stb
Fator de formação de volume	1,2368	1,3206
Fator de formação de volume sem gás	1,0331	1,0270
Volume ganho nos tanques de lama	20,4 bbl	35,2 bbl
Volume ganho nos tanques de lama para um fluido base água	26,0 bbl	39,3 bbl

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 5.8 nota-se que a solubilidade aumenta muito com o aumento da profundidade do poço. Isso ocorre porque a solubilidade tem uma relação exponencial como a pressão, de acordo com a correlação utilizada para o cálculo dessa propriedade. Fisicamente, os valores de solubilidade calculados não têm significado, isso porque a solubilidade é infinita para pressões acima da pressão crítica da mistura.

Uma comparação entre os volumes ganhos nos três casos sugere que a diferença entre volume ganho em fluido base óleo e fluido base água diminui com o aumento da profundidade do poço. Para o estudo dessa influência variou-se somente a pressão enquanto foram mantidos os outros parâmetros constantes, conforme apresenta a Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Parâmetros constantes.

Fração de óleo no fluido (%)	70
Temperatura da formação (°F)	230
Tempo de exposição ao <i>kick</i> (min)	10
Vazão de fluido (stb/min)	10
Vazão de gás (scf/min)	2000

Tabela 5.10 – Poços de estudo.

Pressão da formação (psi)	
Poço A	3000
Poço B	5000
Poço C	7000
Poço D	9000
Poço E	11000
Poço F	13000

Os resultados desses casos encontram-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Resultados para análise do efeito da pressão da formação no volume ganho.

	Poço A	Poço B	Poço C	Poço D	Poço E	Poço F
Pressão da formação (psi)	3000	5000	7000	9000	11000	13000
Fração de gás (scf/stb)	200	200	200	200	200	200
Solubilidade (scf/stb)	448	884	1379	16952	75567	75567
Volume de gás no poço (scf)	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Volume de fluido contaminado (stb)	100	100	100	100	100	100
Fator de formação de volume (bbl/stb)	1,1526	1,1332	1,1137	1,0943	1,0749	1,0554
Fator de formação de volume sem gás (bbl/stb)	1,0589	1,0462	1,0335	1,0208	1,0081	0,9954
Volume ganho nos tanques de lama (bbl)	9,4	8,7	8,0	7,3	6,7	6,0
Volume ganho nos tanques de lama para um fluido base água (bbl)	21,2	14,1	11,5	10,2	9,4	8,8
Diferença entre os volumes ganhos nos casos base óleo e água (bbl)	11,9	5,4	3,49	2,82	2,68	2,79

A Figura 5.16 compara o volume ganho para emulsão e para um fluido base água em função da pressão.

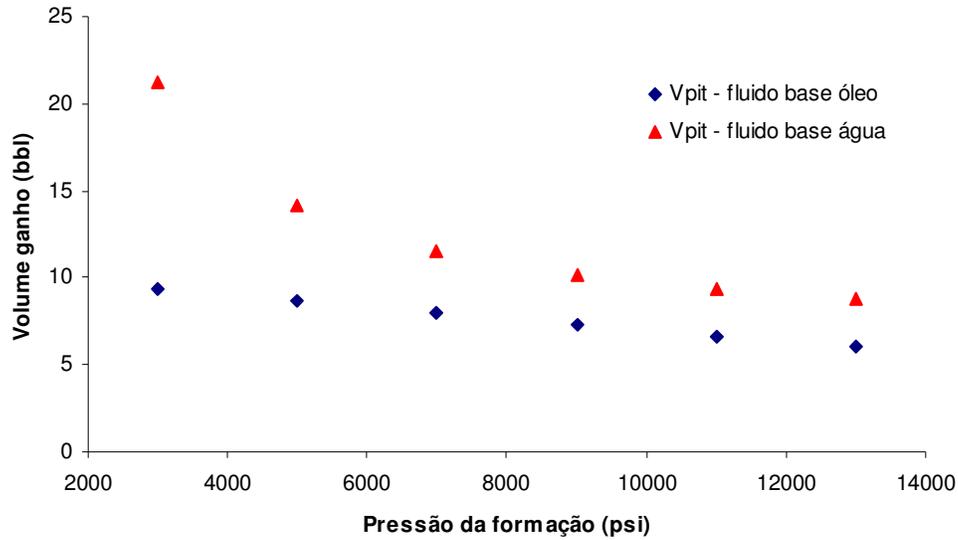


Figura 5.16 – Comparação entre volume ganho nos tanques de lama para emulsão e para fluido base água.

Através dessa análise percebe-se que a diferença entre os volumes ganhos pode ser muito grande, porém ela diminui com o aumento da pressão. Apesar dessa diminuição aparente num primeiro momento, é importante observar a taxa com que o volume ganho diminui com o aumento da pressão em cada caso. No fluido base água o volume ganho é representado apenas pelo volume do gás comprimido nas condições de fundo de poço. No fluido base orgânica o volume ganho é calculado com base na diferença entre os fatores de formação de volume com e sem o gás, como explicado anteriormente. Então a taxa do volume ganho com a pressão relaciona-se diretamente com essa diferença. Dessa forma a taxa de volume ganho para um fluido orgânico tende a aumentar com o aumento da concentração de gás, como podemos notar observando um diagrama exemplo de fator de formação de volume, Figura 5.17.

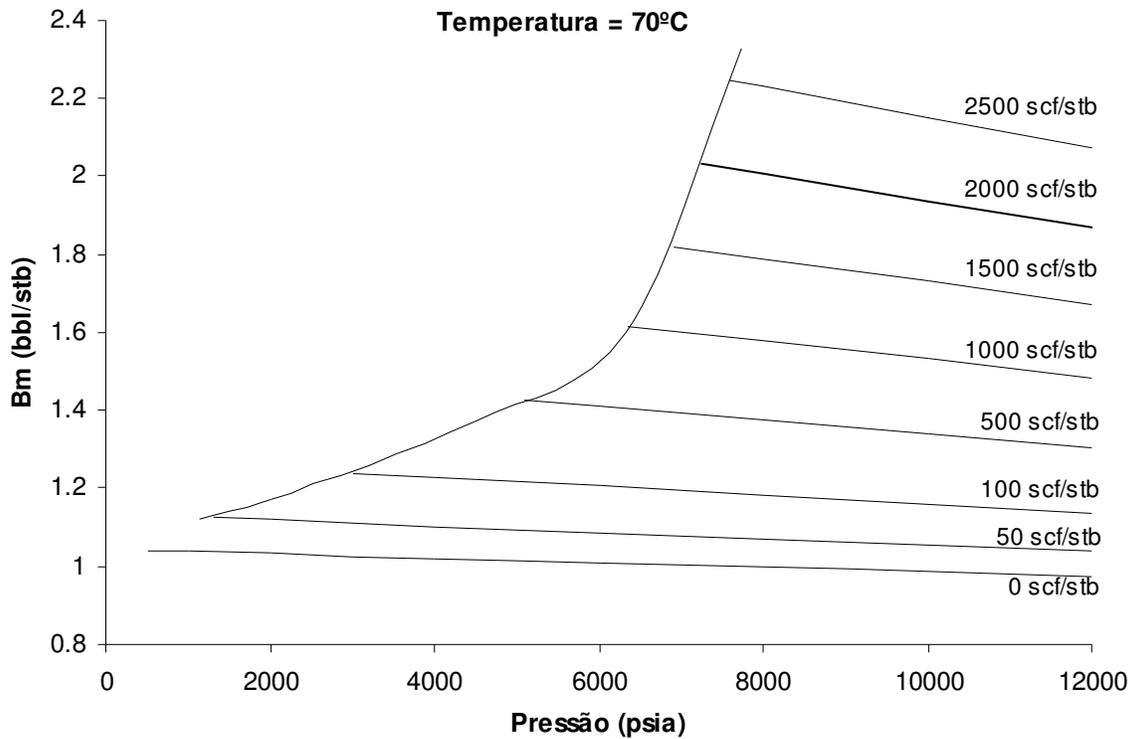


Figura 5.17 – Diagrama exemplo de Fator de Formação de Volume.

Portanto, dependendo do comportamento relativo da taxa de volume ganho com a pressão, a diferença entre os volumes ganhos pode diminuir, permanecer constante se as taxas forem iguais, ou até aumentar.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações

As conclusões do trabalho obtidas até o presente momento foram divididas nas seções Revisão de Literatura, Aspectos Experimentais e Resultados Experimentais.

6.1 Revisão da Literatura

A revisão da literatura trouxe a discussão acerca da pressão de saturação e solubilidade de misturas gás – óleo. Observou-se que a solubilidade aumenta com o aumento da pressão. Em relação à temperatura o comportamento é invertido num certo ponto. A relação entre pressão de saturação e temperatura é inversa para baixas pressões ou baixa razão gás-óleo e direta para maiores frações de gás ou maiores pressões.

As extrapolações realizadas nos trabalhos apresentados mostraram que a partir de uma certa pressão, a pressão crítica da mistura, a solubilidade passa a ser infinita. Porém, observou-se que os resultados de simulações não predizem bem o comportamento de fases da mistura a altas pressões. Isso significa uma dificuldade de previsão do ponto crítico do sistema através de equações de estado.

6.2 Aspectos Experimentais

Como apresentado no capítulo 3, a maneira tradicional de determinação da pressão de saturação é através da determinação da inflexão da curva Pressão versus Volume, levantada durante a expansão da amostra na célula. Essa inflexão é facilmente notada quando se trabalha com baixas frações molares de gás. Porém, com o aumento da composição do gás na mistura, o ponto de inflexão vai se tornando cada vez menos nítido até que todos os pontos pareçam pertencer a uma mesma tendência. O aparato experimental utilizado neste trabalho permite a

visualização da amostra na célula durante todo o experimento quando se utiliza fluido translúcido. Nos experimentos com metano em n-parafina pura em fração molar de metano menor que 90%, foi possível observar o exato momento do surgimento da primeira bolha durante a expansão da amostra. Isso significa poder identificar visualmente a pressão de bolha da mistura estudada. Para as frações molares de 90, 93 e 95% foi possível observar a mudança de cor do fluido (de translúcido para vermelho e opaco) e o surgimento de uma quantidade muito pequena de líquido, indicando que o ponto crítico havia sido ultrapassado e a mistura passara pelo ponto de orvalho.

Além da possibilidade de melhor estimar a pressão de saturação, a visualização do interior da célula associada ao sistema de captura de imagens permitiu a obtenção dos volumes das fases líquida e gasosa no seu interior nos testes com metano em n-parafina pura.

6.3 Resultados Experimentais

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível gerar o envelope de fases da mistura no diagrama Pressão versus composição para as temperaturas de 70, 80, 90, 100, 110, 120 e 130 °C, trabalhando com frações molares de 12% até 95% de metano em n-parafina. Dentro desta faixa de composições observou-se o topo do envelope, ou seja, foram obtidos dados na região crítica. Pode-se dizer que o ponto crítico foi ultrapassado uma vez que observamos pontos de orvalho ao aumentar a fração de metano na composição da mistura.

Nos ensaios a 90 e 93% de metano em n-parafina pura observou-se mudança na cor do fluido quando a pressão se aproximava da pressão de saturação. A amostra vai ganhando tons mais alaranjados até ficar avermelhada antes da pressão de saturação, pressão na qual o fluido perde sua transparência.

Na região crítica o equilíbrio da mistura é mais instável. As fases se formam lentamente após uma densa nebulosidade da amostra. Enquanto que fora da região crítica as fases se separam quase que instantaneamente desativando-se o agitador, nessa região a completa separação visual das fases pode durar mais de 20 minutos. Observou-se também que a interface se torna cada vez mais tênue à medida que se aproxima do ponto crítico. Na região crítica, as fases são quase indistinguíveis.

A possibilidade de medição do volume das fases nas pressões menores que a de saturação gerou a construção das linhas de qualidade nos diagramas Pressão - Temperatura. Dessa forma é possível conhecer o volume de gás formado na queda de pressão.

O diagrama Pressão de saturação versus composição da mistura metano/n-parafina apresenta uma inversão de comportamento da pressão de saturação em relação à temperatura. Até aproximadamente 63% molar de metano a pressão de saturação aumenta com o aumento da temperatura. Para frações molares maiores que esta, a pressão de saturação diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento comprova o fenômeno anteriormente observado nas modelagens das análises preliminares e mesmo nas simulações do trabalho de Silva (2004), como mostrado na revisão bibliográfica.

Os dados de pressão de saturação foram comparados com os resultados de simulação obtidos dos simuladores comerciais *Winprop* e *PVTz*. Para frações molares baixas, abaixo de 70% molar de metano, ambos os simuladores representam bem os dados experimentais. Para composições com maiores frações de gás, o *PVTz* mostra melhor previsão dos pontos. A representabilidade obtida pelas modelagens pode excluir a necessidade de se rodar ensaios no futuro.

O comportamento de fases obtido para a mistura metano – n-parafina aproxima-se bem do comportamento de misturas binárias (apresentado no Anexo II). Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que sistema estudado é composto de componentes de mesma natureza química. Dessa forma, como a n-parafina é um multicomponente composto somente de hidrocarbonetos, poderia receber o tratamento de pseudocomponente.

Também foi estudado comportamento de misturas metano em emulsões. Duas emulsões foram preparadas, uma com 60% de óleo n-parafina e outra com 70%. Ambas emulsões foram submetidas à solubilidade em diferentes frações molares de gás (até 90% molar de gás no óleo) e nas temperaturas 70, 90, 110 e 130°C.

O efeito da temperatura sobre as propriedades como, pressão de saturação, solubilidade, massa específica, fator volume de formação de óleo e de gás, pôde ser observado tanto para os

testes com óleo puro quanto para emulsões. Os comportamentos dessas propriedades são semelhantes nos dois casos.

A solubilidade apresentou comportamento linear e ascendente com o aumento da pressão até um certo ponto, aproximadamente 35 MPa. Até aí a temperatura não mostrou influência sobre a solubilidade. A partir desse ponto as isotermas se distinguem e se afastam com o aumento da pressão, de maneira diretamente proporcional com a temperatura, até atingirem uma pressão limite acima da qual a solubilidade passa a ser infinita. Observou-se que essa pressão limite ocorre entre os pontos de bolha e os de orvalho, sugerindo, portanto, que seja o ponto crítico da mistura. Além disso, observou-se que a solubilidade aumenta com o aumento da fração de óleo no fluido, refletindo a baixa solubilidade do gás na salmoura.

A massa específica, obtida na pressão de saturação de cada mistura, apresentou comportamento descendente com o a pressão. Ela ainda é menor, quanto maior a temperatura. O aumento da fração de óleo diminui a massa específica nas condições de saturação. Isso ocorre porque a solubilidade aumenta e porque o óleo tem massa específica menor que a salmoura.

O fator volume de formação de óleo aumentou linearmente com a pressão e com baixa amplitude até aproximadamente 35 MPa. A partir desse ponto o fator cresce aceleradamente com a pressão e quanto maior a temperatura, maior o Bo. Esse fator também aumenta com o aumento da fração de óleo, uma vez que emulsões com maiores proporções de óleo incham mais devido à maior solubilização de gás. O fator volume de formação de gás, ao contrário decresce com a pressão, mas também é maior para temperaturas mais altas. Porém, não sofre influência significativa com a fração de óleo na emulsão.

A modelagem termodinâmica abrangeu o ajuste dos sistemas de metano em n-parafina pura para aplicação da hipótese aditiva de emulsões e um ajuste matemático dos sistemas metano em emulsões a partir dos dados experimentais.

Com os dados dos sistemas metano em n-parafina pura obteve-se correlações para massa específica, solubilidade e fator volume de formação em função da pressão, temperatura e

fração de gás. Essas correlações abrangem temperaturas entre 70 e 130°C, pressão até pressão crítica (entre 45,5 e 51,5 MPa) e fração molar de metano de 12 a 90%.

As equações ajustadas pelo *LabFit* para o óleo puro foram utilizadas no modelo aditivo para prever o comportamento das emulsões estudadas. A comparação entre os resultados do modelo e os dados experimentais mostra boa concordância dentro da faixa de utilização das correlações tanto para solubilidade quanto para fator volume de formação. Para pressões superiores à pressão crítica da mistura metano/n-parafina, o modelo aditivo para solubilidade não prevê pontos experimentais, uma vez que os valores fornecidos para solubilidade no óleo são muito altos.

Com os resultados experimentais para as emulsões 60 e 70%, foram encontradas correlações para a predição direta da massa específica, solubilidade e fator volume de formação de líquido, em função da pressão, temperatura, fração de gás e fração de óleo. Além de diminuir os desvios a altas pressões, as expressões obtidas têm a vantagem de serem independentes das regressões para solubilidade na salmoura.

As correlações obtidas para emulsões foram aplicadas a três estudos de casos num cálculo de volume ganho nos tanques de lama. Os resultados mostram que com o aumento da pressão no fundo do poço, devido à maior profundidade, o volume ganho é levado a um valor mais próximo do que seria no caso de um fluido base água, porém, não chega a alcançá-lo. O volume ganho no fluido base óleo é sempre menor que no base água, sendo que a diferença entre eles torna-se praticamente constante com o aumento da pressão.

6.4 Recomendações

- Obter correlações universais para fator volume de formação, solubilidade e densidade em função de pressão, temperatura, fração de óleo e fração de gás, facilitando assim sua aplicação e implementação em programas de controle de poço.
- Estender a faixa de fração de óleo na emulsão para que os resultados intermediários possam ser projetados com mais confiabilidade.

Referências Bibliográficas

ABDOUL, W. and A. PENNELOUX, Fluid Phase Equilibria, Volume 68, 1991.

ATOLINI, T. M.; RIBEIRO, P. R.; *Vapor-Liquid Mixture Behavior at High Temperatures and Pressures: A Review Directed to Drilling Engineering*, Brazilian Journal of Petroleum and Gas, Volume 1, Pages 123-130, 2008.

BERTHEZENE, N.; HEMPTINNE, J. -C. de; AUDIBERT, A.; ALGILLIER, J. -F.: *Methane Solubility in Synthetic Oil-Based Drilling Muds*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 23, Pages 71-81, 1999.

BRUNNER, G.: *Gas extraction – An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, Germany, 1994.

BUREAU, N.; HEMPTINNE, J. C. de; AUDIBERT, A.; HERZHAFT, B.: *Interactions Between Drilling Fluid and Reservoir Fluid*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, September 29 – October 2, 2002.

CMG WINPROP: Winprop User's Manual, Calgary, Alberta, Canada, 2005.

DANESH, A.: *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, Elsevier, Amsterdam, 1998.

LIMA, H. R.: *A Dynamic Model of Well Hydraulics in Deepwater Riserless Drilling Operations Using Synthetic Based Drilling Fluids*, Texas: Texas A&M University, Dissertation (PhD), 1998.

MARTEAU, Ph.; OBRIOT, J.; BARREAU, A.; RUFFIER-MERAY, V.; BEHAR, E.: *Experimental Determination of Phase Behavior of Binary Mixtures: Methane-Hexane and Methane-Benzene*, Fluid Phase Equilibria, Volume 129, Pages 285-305, 1997.

MONTEIRO, E. N.: *Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base N-Parafina*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação (Mestrado), 2007.

McCAIN, Jr. W. D.: *The Properties of Petroleum Fluids*, 2^a ed., PennWell Books, Tulsa, 1990.

O'BRYAN, P. L.; BOURGOYNE, Jr. A. T.; MONGER, T. G.; KOPCSO, D. P.: *An Experimental Study of Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids*, SPE Drilling Engineering, March 1988.

O'BRYAN, P. L.: *Well Control Problems Associated with Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids*, Louisiana: Louisiana State University of Agricultural and Mechanical College, Dissertation (PHD), 1989.

O'BRYAN, P. L. and BOURGOYNE, Jr. A. T.: *Sweeling of Oil-Based Drilling Fluids Resulting from Dissolved Gas*, SPE16676 - SPE Drilling Engineering, Jun. 1990.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.: *A New Two Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem., Volume 15, Pages 59-64, 1976.

PVT Pro + PVTz: PVT Pro User's Manual, version 5.1 and PVTz User's Manual, version 3.2.06, Oilphase-DBR, Schlumberger, Canada, 2006.

REDLICH, O.; KWONG, J. N.: *On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*, Chemical Reviews, Volume 44, Pages 233-244, 1949.

RELATÓRIO ANUAL PETROBRAS 2007, disponível em http://www2.petrobras.com.br/ri/port/ConhecaPetrobras/RelatorioAnual/pdf/RelatorioAnual_2007.pdf, acessado em 18/06/2008.

SILVA, C. T.: *Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação (Mestrado), 2004.

SOAVE, G.: *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chemical Engineering Science, Volume 27, Pages 1197-1203, 1972.

THOMAS, D. C., LEA JR., J. F. and TUREK, E. A.: *Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids: Effects on Kick Detection*, 57th ATCE of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA, September 26-29, 1982.

VAN NESS, H. C., SMITH, J. M., ABBOTT, M. M.: *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, Editora LTC, Quinta edição, 697p, 2000.

MANUAIS DO EQUIPAMENTO PVT, modelo Z16 - Schlumberger.

Anexo I

Propriedades Termodinâmicas

Os conceitos abordados a seguir constituem uma breve revisão das propriedades termodinâmicas abordadas no trabalho.

I.1 Pressão de Saturação

A pressão de saturação é o valor da pressão na qual a fase líquida ou gasosa encontra-se no seu limite de saturação. No limite de saturação de vapor no líquido surge a primeira bolha, sendo essa pressão de saturação igual à pressão de bolha da mistura. No limite de saturação de líquido no vapor surge a primeira gota, sendo essa pressão de saturação igual à pressão de orvalho.

I.2 Solubilidade - R_s

A solubilidade de uma mistura gás – líquido é geralmente expressa como a quantidade de gás livre em pés cúbicos medida nas condições padrão que se solubiliza em um barril de óleo a uma dada pressão e temperatura. Além disso, é uma função da composição do gás e do líquido. Assim temos:

$$R_s = \frac{V_{g,sc}}{V_{o,sc}}$$

A unidade de campo utilizada para a razão de solubilidade é scf/stb, porém no presente trabalho utiliza-se a unidade cm^3/cm^3

Para os cálculos de volume de gás e óleo nas condições de superfície (1 atm e 60°F ou 15,5°C) neste trabalho, partiu-se dos valores de massa carregada na célula, os quais são conhecidos. Com os valores de massa específica dos fluidos nas condições de superfície, calculam-se os volumes requeridos para obter-se a razão de solubilidade.

Exemplo de cálculo de Rs

Valores conhecidos:

- Massa de gás na célula (Mg) = 1,49 g
- Massa de óleo na célula (Mo) = 22,73 g
- Massa específica do gás a 15,5°C e 1 atm ($\rho_{g,sc}$) = 0,00068 g/cm³
- Massa específica do óleo a 15,5°C e 1 atm ($\rho_{o,sc}$) = 0,7593 g/cm³

Cálculos dos volumes de gás e óleo nas condições de superfície:

$$V_{g,sc} = \frac{Mg}{\rho_{g,sc}} = \frac{1,49}{0,00068} = 2185,09 \text{ cm}^3$$

$$V_{o,sc} = \frac{Mo}{\rho_{o,sc}} = \frac{22,73}{0,7593} = 29,94 \text{ cm}^3$$

Razão de solubilidade:

$$Rs = \frac{V_{g,sc}}{V_{o,sc}} = \frac{2185,09}{29,94} = 72,99 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$$

I.3 Massa específica

A massa específica pode ser definida através da razão entre a massa e o volume da mistura numa certa condição de pressão e temperatura.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

A unidade de campo utilizada para a massa específica é lbm/gal, porém no presente trabalho utiliza-se a unidade g/cm³.

I.4 Fator Volume de Formação de Óleo

O Fator Volume de Formação de Óleo expressa a variação do volume de óleo referente, principalmente, ao gás solubilizado. Pode ser definido como o volume de líquido (óleo mais gás solubilizado) do reservatório necessário para produzir 1 STB de óleo. Assim temos:

$$Bo = \frac{Vo, res}{Vo, sc}$$

A unidade de campo utilizada para o Bo é bbl/stb, porém no presente trabalho utiliza-se a unidade cm³/cm³ std.

Experimentalmente, o volume de óleo nas condições de reservatório é obtido através da medição do volume da mistura nas condições da célula. O volume de óleo nas condições de superfície é calculado através do conhecimento da massa de óleo inicialmente carregada na célula e da massa específica desse óleo nas condições padrão.

Exemplo de cálculo de Bo

Valores conhecidos:

- Volume de óleo nas condições de superfície (Vo, sc) = 29,94 cm³ (calculado no exemplo de solubilidade)
- Volume de óleo nas condições de reservatório (Vo, res) = 38,61 cm³ (obtido da leitura da altura do pistão no monitor de captura de imagem; esse volume corresponde ao volume total da mistura na célula)

Fator volume de formação de óleo:

$$Bo = \frac{Vo, res}{Vo, sc} = \frac{38,61}{29,94} = 1,2898 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3 \text{ std}$$

I.5 Fator Volume de Formação de Gás

O Fator Volume de Formação de Gás exprime a expansão do gás quando transportado do reservatório para a superfície, devido à redução de pressão. De acordo com McCain (1990), o fator volume de formação de gás (Bg) é o volume de gás em condições de reservatório necessário para produzir 1 scf na superfície. Assim, pode ser calculado através da razão entre o volume ocupado pelo gás nas condições de reservatório e o volume ocupado pela mesma massa de gás nas condições padrão.

$$Bg = \frac{Vg, res}{Vg, sc}$$

A unidade de campo utilizada para o Bg é scf/stb, porém no presente trabalho utiliza-se a unidade $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ std}$.

O volume de gás nas condições de reservatório é calculado neste trabalho como sendo a diferença entre o volume da mistura e o volume de óleo carregado inicialmente. O volume de gás nas condições padrão é calculado sabendo-se massa carregada e densidade do gás nas condições padrão.

Exemplo de cálculo de Bg

Valores conhecidos:

- Volume de gás nas condições de superfície (Vg, sc) = 2185,09 cm^3 (calculado no exemplo de solubilidade)
- Volume de óleo nas condições de reservatório (Vo, res) = 38,61 cm^3
- Volume de óleo na célula (Vo) = 29,48 cm^3

Cálculo do volume de gás nas condições de reservatório:

$$Vg, res = Vo, res - Vo = 38,61 - 29,48 = 9,13cm^3$$

Fator volume de formação de óleo:

$$Bg = \frac{Vg, res}{Vg, sc} = \frac{9,13}{2185,09} = 0,00418cm^3 / cm^3 std$$

Anexo II

Comportamento de Fases

Para o estudo de solubilidade de gases em líquidos precisamos primeiramente entender a relação entre as fases vapor e líquido. Um bom ponto de partida é o estudo da pressão de vapor e o desenvolvimento da definição de ponto crítico, reparando detalhadamente os efeitos de pressão e temperatura. Este estudo foi realizado baseando-se nas literaturas de McCain (1990) e Danesh (1998).

II.1 Substâncias Puras

O comportamento de fases de um componente puro é mostrado no diagrama pressão-temperatura na Figura II.1. Todas as condições nas quais as fases vapor e líquido podem coexistir em equilíbrio são representadas pela linha AC, comumente conhecida por curva de pressão de vapor. O ponto A do diagrama é chamado de ponto triplo, condição na qual as três fases (sólido, líquido, vapor) coexistem em equilíbrio. O limite superior da linha de pressão de vapor, ponto C do diagrama, é o ponto crítico. Todas as diferenças entre as fases são reduzidas à medida que o sistema se aproxima do ponto crítico. As fases se tornam iguais e indistinguíveis neste ponto, a densidade é a mesma. Portanto, a temperatura crítica, T_c , e a pressão crítica, P_c , são a máxima temperatura e pressão nas quais um componente puro pode formar fases coexistentes.

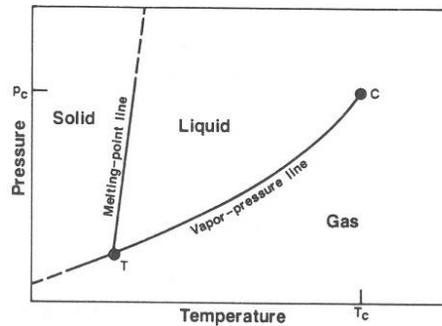


Figura II.1 – Diagrama de fases de um fluido puro. [McCain, Jr., 1990]

Os termos vapor e líquido referem-se a fases de menor e maior densidade de um fluido em equilíbrio. Um componente puro com temperatura e pressão acima de seus valores críticos, não pode ser chamado nem de líquido nem de vapor, ele recebe o nome de fluido supercrítico.

II.2 Misturas Binárias

A engenharia de petróleo geralmente trabalha com sistemas multicomponentes. Entretanto, é instrutivo observar as diferenças de comportamento de fases entre misturas binárias e substâncias puras. Alguns sistemas, por possuírem componentes de mesma natureza química, têm comportamento muito próximo ao de sistema binário.

Envelope de fases

Enquanto para substância pura uma linha representa a curva de pressão de vapor, para misturas binárias há uma região na qual duas fases coexistem, chamada de *envelope de saturação* ou *envelope de fases*. A Figura II.2 mostra um diagrama de fases esquemático para uma mistura binária. A região bifásica do diagrama é limitada de um lado pela *linha de bolha* e pelo outro lado pela *linha de orvalho*. As duas linhas se encontram no *ponto crítico* da mistura. A maior temperatura do envelope é chamada de *Cricondembárica* e a maior pressão de *Cricondentérmica*.

Considerando uma expansão a temperatura constante ilustrada na Figura II.2 (a) pela linha 1-2 e partindo-se do ponto 1, onde há somente líquido, cruzaremos a linha de bolha. Neste ponto uma única e infinitesimal bolha de vapor é formada e essa pressão é chamada de *pressão de bolha*. A queda de pressão a partir desse ponto provoca desprendimento de mais

gás. As linhas tracejadas no diagrama representam a fração volumétrica de líquido na região bifásica. Neste trajeto, a menor pressão na qual duas fases coexistem é chamada de *pressão de orvalho*, pois é o ponto no qual resta apenas uma gota de orvalho. Abaixo deste ponto na somente gás.

Condensação Retrógrada

Uma expansão isotérmica acima da temperatura crítica é representada pela linha 1-2-3 na Figura II.2 (b). Com a queda de pressão partindo-se do ponto 1, a linha de orvalho é ultrapassada. Ou seja, há formação de uma única gota de líquido. Na posição indicada pelo ponto 2 o sistema contém 25 % em volume de líquido, o que significa que houve formação de líquido com a queda de pressão. Esse comportamento é exatamente o oposto do comportamento esperado e recebe o nome de *condensação retrógrada*. Do ponto 2 ao 3 a fração de líquido diminui até que a curva de orvalho seja novamente ultrapassada e o sistema contenha somente gás.

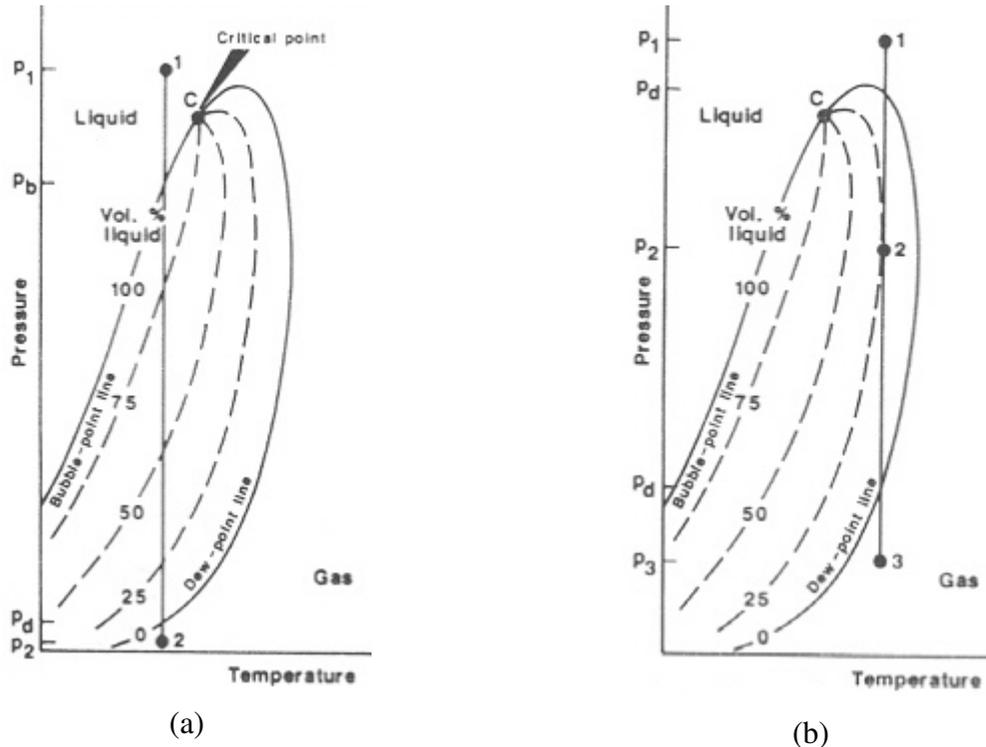


Figura II.2 – Diagrama de fases. [McCain, Jr., 1990]

Diagramas PT e Px

O diagrama de fases é determinado para uma composição de mistura. A figura B.3 mostra o diagrama de fases (PT) para o sistema metano e etano a variadas composições de mistura. Nota-se que o envelope é movido entre as curvas de saturação dos componentes puros dependendo da composição da mistura.

Um corte no diagrama de fases da Figura II.3 nos forneceria um diagrama pressão versus composição da mistura (Px) parecido com o gráfico da Figura 1.2, apresentado na introdução. O envelope, nesse diagrama, se movimentaria com a mudança de temperatura e o ponto crítico está localizado no seu topo.

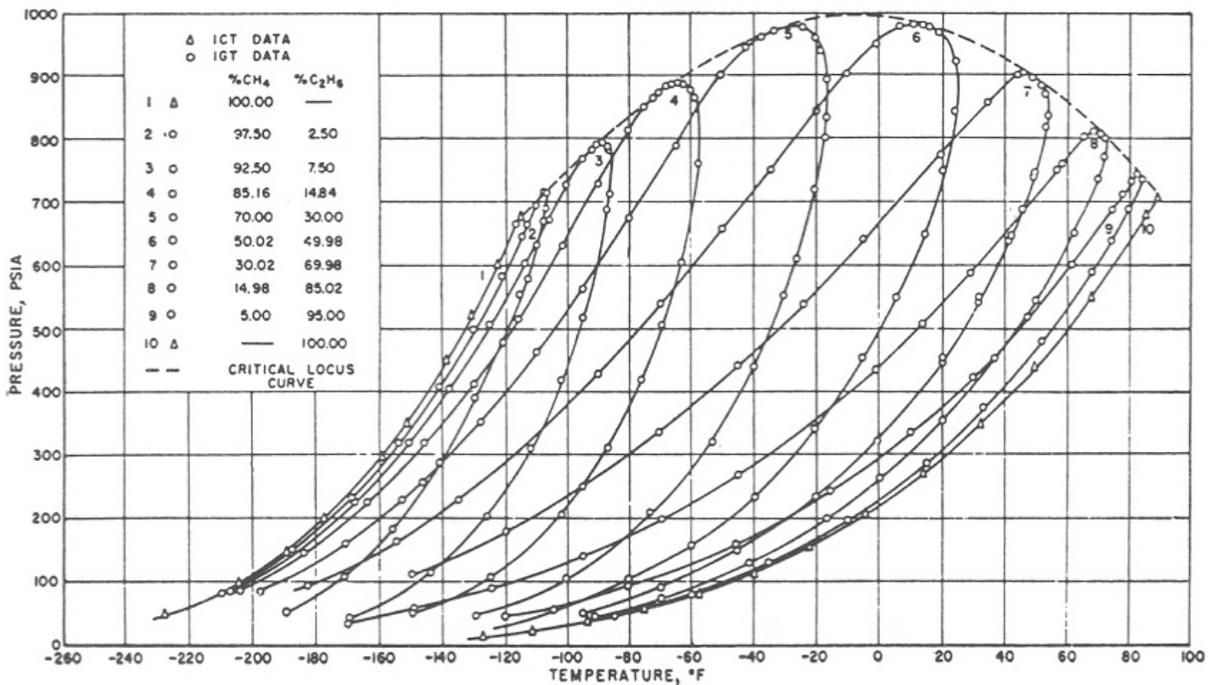


Figura II.3 – Diagrama de fases para composições diferentes da mistura metano – etano

[McCain, Jr., 1990].

Anexo III

Equilíbrio de Fases e Equações de Estado Cúbicas

III.1 Equilíbrio de Fases

O equilíbrio termodinâmico é uma condição estática de um sistema na qual não ocorrem variações macroscópicas de propriedades com o tempo, de acordo com Van Ness *et al.* (2000). Os potenciais que possam causar mudanças no sistema devem se igualar. Portanto o sistema trabalha no sentido do equilíbrio térmico (igualdade de temperatura), mecânico (igualdade de pressão) e químico (igualdade de potencial químico).

A base termodinâmica para a solução do problema do equilíbrio líquido-vapor é dada por um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos através das fases em equilíbrio:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{III.1})$$

No entanto, o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata. Não é possível calcular valores absolutos do potencial químico, mas apenas variações, que acompanham qualquer mudança arbitrária nas variáveis independentes. Isto se deve ao fato que as relações entre potencial químico e variáveis independentes estão na forma de equações diferenciais, que ao serem integradas dão origem às diferenças. Para realizar cálculos úteis, é desejável expressar o potencial químico em termos de uma função auxiliar que possa ser facilmente identificada com a realidade física. Esta função auxiliar foi desenvolvida por Lewis, e é conhecida como **fugacidade**. Para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão, e para um componente i numa mistura de gases ideais, é igual à pressão parcial $y_i P$, onde y_i é a fração

molar do componente i na mistura gasosa. Assim, surge uma nova forma do critério de equilíbrio de fases em termos das fugacidades das fases no lugar dos potenciais químicos:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{III.2})$$

O cálculo de fugacidades em misturas líquidas segue uma técnica simples: primeiro é definida uma solução ideal, e depois são calculados os desvios em termos das chamadas funções de excesso. Estas funções proporcionam expressões para o cálculo de fugacidades via os chamados coeficientes de atividade (γ_i), que são definidos em função da energia livre de Gibbs molar parcial (g^E).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o} \quad (\text{III.3})$$

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{III.4})$$

O cálculo de fugacidades em misturas gasosas é realizado por meio do coeficiente de fugacidade (ϕ_i), que representa uma medida do desvio entre os comportamentos real e ideal de um sistema gasoso. Para um sistema ideal, a fugacidade é igual à sua pressão e a fugacidade de cada componente é igual à sua pressão parcial. Para sistemas gasosos reais, define-se o coeficiente de fugacidade como:

$$\phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (\text{III.5})$$

O cálculo dos coeficientes de fugacidade pode ser realizado usando T e P ou T e V como variáveis independentes, através das equações (III.6) e (III.7):

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left[\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (\text{III.6})$$

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (\text{III.7})$$

ou, usando a definição de fator de compressibilidade:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{III.8})$$

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP = (Z-1) - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV \quad (\text{III.9})$$

Essas equações nos permitem calcular todas as propriedades termodinâmicas desejadas para qualquer substância relativa ao estado de gás ideal a 1 bar e à mesma temperatura e composição, desde que tenhamos dados PVT na forma de uma função que recebe o nome de equação de estado. Porém não existe ainda uma equação de estado completamente válida, aplicável a um grande número de substâncias e suas misturas ao longo de amplos intervalos de pressão e temperatura, incluindo fases condensadas. Existem algumas boas equações de estado, úteis para uma classe limitada de substâncias e para condições também limitadas. As equações de estado mais famosas, inclusive utilizadas nos trabalhos citados na revisão bibliográfica, serão abordadas no item a seguir.

A abordagem "gamma-phi"

O procedimento normal no cálculo de equilíbrio de fases é representar as fugacidades da fase líquida usando o coeficiente de atividade (*gamma*) e as fugacidades da fase vapor usando o coeficiente de fugacidade (*phi*). Daí o nome de procedimento "gamma-phi". As Equações (III.10) e (III.11) são equivalentes às Equações (III.3) e (III.5).

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^o \quad (\text{III.10})$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{III.11})$$

Existem algumas simplificações no coeficiente de atividade e na fugacidade de referência:

a) os coeficientes de atividade são independentes da pressão.

b) o volume molar da fase líquida é independente da pressão e é igual ao volume do líquido saturado v^{sat} . Daqui aparece a correção de Poynting:

$$POY_i = \exp\left[\frac{v_i^{sat}}{RT}(P - P_i^{sat})\right] \quad (\text{III.12})$$

e a fugacidade de referência pode ser expressa como:

$$f_i^o = P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (\text{III.13})$$

Com estas substituições, o critério de equilíbrio (III.2) pode ser re-escrito como:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} POY_i \quad (\text{III.14})$$

Nesta abordagem, uma equação de estado, através do coeficiente de fugacidade, é usada para prever o comportamento e as não idealidades da fase vapor, enquanto um modelo de energia livre de Gibbs em excesso, através do coeficiente de atividade, é usado para prever o comportamento e as não idealidades da fase líquida. Esta é uma abordagem tradicional, que pode ser aplicada a uma ampla variedade de misturas, e é adequada para sistemas a pressões baixas ou moderadas, embora não seja aplicável a sistemas a pressões altas. Esta limitação deve-se aos modelos de energia livre de Gibbs em excesso, que são determinados a baixas pressões.

A abordagem "phi-phi"

O procedimento formal “phi-phi” consiste em representar ambas as fugacidades da Equação (III.2) pelos coeficientes de fugacidade:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (\text{III.15})$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{III.16})$$

e, com essas substituições, o critério de equilíbrio pode ser re-escrito:

$$\boxed{y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L} \quad (\text{III.17})$$

Neste caso, uma equação de estado é usada para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio, através dos respectivos coeficientes de fugacidade. De um ponto de vista termodinâmico, este método apresenta como vantagens a representação uniforme das propriedades termodinâmicas da solução, sem usar estados hipotéticos de referência, a inclusão de dependências com temperatura e pressão, e a possibilidade de calcular também propriedades calorimétricas e volumétricas. O método pode ser usado numa larga faixa de pressões e temperaturas, incluindo condições críticas e supercríticas.

A aplicação do método requer uma equação de estado que possa representar adequadamente as propriedades volumétricas de ambas as fases, líquida e vapor, como funções da temperatura, pressão e composição. Nesta abordagem, a capacidade da equação de estado de prever propriedades de componentes puros, tais como pressão de vapor, entalpia de vaporização ou volume do líquido saturado, é um aspecto fundamental. Equações de estado cúbicas são particularmente interessantes pela sua simplicidade, e porque o número das suas raízes é sempre conhecido; além disso, as raízes têm solução analítica e é sempre possível atribuir a elas um significado físico.

III.2 Equações de Estado Cúbicas

As equações de estado empíricas que têm sido usadas com mais proveito em cálculos de equilíbrio de fases são as equações de estado cúbicas. Uma equação cúbica é o polinômio mais simples capaz de fornecer o limite do gás ideal a volume infinito, e de representar os volumes molares das duas fases, líquida e vapor. A maior parte das equações de estado cúbicas possuem dois parâmetros, e podem ser escritas de uma forma generalizada como:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{III.18})$$

A Equação (III.18) contém dois termos, onde o primeiro é identificado como o termo das forças repulsivas entre as moléculas e o segundo é identificado como o termo atrativo. O parâmetro \underline{b} , chamado de covolume, é uma medida do tamanho da molécula e o parâmetro \underline{a} , chamado de parâmetro de energia, o qual fornece uma medida das forças de atração intermoleculares. Portanto, apesar das equações cúbicas serem empíricas, é possível atribuir um certo significado físico aos termos e aos parâmetros que as constituem. Os parâmetros de energia e covolume, \underline{a} e \underline{b} , podem ser calculados forçando as condições do ponto crítico. Suas expressões serão tratadas a seguir. Para as equações de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976) tem-se os valores de \underline{u} e \underline{w} conforme apresenta a Tabela III.1.

Tabela III.1 – Equações de Estado Cúbicas.

Equação	u	w	b	a
Redlich-Kwong	1	0	$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c\sqrt{T}}$
Soave-Redlich-Kwong	1	0	$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$a = \frac{0,42748R^2T_c^2\alpha(T)}{P_c}$
Peng-Robinson	2	-1	$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}$	$a = \frac{0,45724R^2T_c^2\alpha(T)}{P_c}$

Uma forma equivalente, expandida em termos do fator de compressibilidade, é apresentada a Equação (III.19).

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (\text{III.19})$$

onde:

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (\text{III.20})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{III.21})$$

Para descrever as propriedades da mistura, os parâmetros \underline{a} e \underline{b} são calculados baseados nos parâmetros dos componentes e na fração molar de cada constituinte, x_i , usando as regras de misturas, dados pelas Equações (III.22) e (III.23).

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (\text{III.22})$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{III.23})$$

O coeficiente de interação, k_{ij} , para moléculas chamadas assimétricas, aquelas de natureza química diferente (parafinas/aromáticos, não-hidrocarbonetos/hidrocarbonetos) ou de tamanho diferente (metano/decano), diminui o erro de predição do equilíbrio.

Equação de Redlich-Kwong (RK)

A primeira equação de estado cúbica que alcançou sucesso para cálculo de fugacidades foi a equação de Redlich-Kwong, proposta em 1949. Essa equação foi utilizada no trabalho de Thomas *et al.* (1982). A forma final, obtida substituindo os valores correspondentes das constantes u e w , é apresentada na Equação (III.24).

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{[v(v+b)\sqrt{T}]} \quad (\text{III.24})$$

onde P , é a pressão absoluta, T a temperatura absoluta, V o volume molar, R a constante universal dos gases e \underline{a} e \underline{b} são as expressões apresentadas na Tabela III.1.

Da forma expandida em termos do fator de compressibilidade temos a Equação (III.25).

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{III.25})$$

E o coeficiente de fugacidade é representado na Equação (III.26).

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln\left(\frac{Z + B}{Z}\right) \quad (\text{III.26})$$

Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong foi utilizada nos trabalhos de Lima (1998) e Bureau (2002). A forma final, obtida substituindo os valores correspondentes das constantes u e w , é apresentada na Equação (III.27).

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (\text{III.27})$$

O parâmetro a dessa equação, como pode ser observado na Tabela III.1, apresenta um termo α , dependente da temperatura. Esse termo é expresso através da Equação (III.28).

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_R^{0,5})\right]^2 \quad (\text{III.28})$$

onde:

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (\text{III.29})$$

As equações em função da compressibilidade e do coeficiente de fugacidade são iguais às de Redlich-Kwong.

Equação de estado de Peng-Robinson (PR)

A equação de estado de Peng-Robinson, utilizada por Marteau *et al.* (1997), Berthezene *et al.* (1999), e Bureau *et al.* (2002), Silva (2004) e Monteiro (2006) é dada pela Equação (III.30).

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{III.30})$$

O parâmetro a dessa equação, da mesma forma como na equação de SRK, como pode ser apresenta um termo α , dependente da temperatura. Esse termo também é expresso através

da Equação (III.28), porém o valor de m é atribuído dependendo do valor de ω , conforme as equações (III.31) e (III.32).

$$\omega \leq 0,49 \Rightarrow m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 \quad (\text{III.31})$$

$$\omega > 0,49 \Rightarrow m = 0,374642 + 1,485036\omega - 0,164423\omega^2 + 0,01666\omega^3 \quad (\text{III.32})$$

Da forma expandida em termos do fator de compressibilidade temos a Equação (III.33).

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - AB + B^2 + B^3 = 0 \quad (\text{III.33})$$

E o coeficiente de fugacidade é representado na Equação (III.34).

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + \frac{(1+\sqrt{2})B}{Z}}{Z + \frac{(1-\sqrt{2})B}{Z}} \right) \quad (\text{III.34})$$

Anexo IV

Solubilidade na Salmoura

O'Bryan *et al.* (1988) propôs equações para o cálculo de solubilidade de gás CO₂ e hidrocarboneto na salmoura. Seu modelo de solubilidade de gás hidrocarboneto em salmoura, apresentado nas equações abaixo, foi utilizado no presente trabalho para a realização dos cálculos de predição de propriedades da emulsão através do modelo aditivo. Pressão e temperatura devem ser utilizados em unidades de campo.

$$R_s = (A + BT + CT^2)B_s \quad (\text{IV.1})$$

Onde:

$$A = 5,5601 + 8,49 \cdot 10^{-3} P - 3,06 \cdot 10^{-7} P^2 \quad (\text{IV.2})$$

$$B = -0,03484 - 4 \cdot 10^{-5} P \quad (\text{IV.3})$$

$$C = 6 \cdot 10^{-5} + 1,5102 \cdot 10^{-7} P \quad (\text{IV.4})$$

$$B_s = \exp[(-0,06 + 6,69 \cdot 10^{-5} T)_s] \quad (\text{IV.5})$$

Anexo V

Simulador PVT Pro + PVTz

PVT Pro e PVTz são ferramentas de um software e possuem funções distintas porém complementares. O PVT Pro é usado como ferramenta de predição, antes de se iniciarem os testes. Ele auxilia o planejamento dos ensaios. Já o PVTz funciona como um sistema de aquisição e processamento de dados do laboratório.

O PVT Pro realiza predição do comportamento de fases e oferece ao usuário a flexibilidade de escolher entre as equações de estado de Peng-Robinson (1976 e 1978) e a de Soave-Redlich-Kwong com 2 e 3 parâmetros. O programa possui uma biblioteca de componentes que inclui propriedades e parâmetros de interação binária obtidos através de medidas próprias dos fabricantes e dados da literatura. Porém é possível adicionar e/ou personalizar grupos de componentes para atender às necessidades do usuário.

Os dados e resultados dos projetos realizados pelo PVT Pro podem ser convertidos nas unidades dos sistemas SI, Inglesa e unidades personalizadas. Além disso, esses dados podem ser exportados para o Microsoft Excel através de um link.

As funções principais que o simulador desempenha são:

- Caracterizar sistemas de fluidos;
- Checar qualidade de dados experimentais;
- Executar recombinação de fluido para uma pressão de saturação ou razão gás-óleo (RGO ou em inglês GOR = *gas-oil ratio*) específicos;
- Predizer comportamento de fases;
- Calcular propriedades de hidrocarbonetos;
- Corrigir a simulação com dados experimentais usando regressão multi-variável;

- Calcular RGO e fatores de volume de formação de óleo e gás;
- Aumentar a eficiência no tratamento de dados.

V.1 Pré-cálculos Utilizando o Programa

Antes da execução dos testes, é necessário realizar um planejamento, no qual uma das etapas é prever os resultados esperados. Nesta seção serão tratados os procedimentos para planejamento de ensaios e previsão de resultados através do PVT Pro.

Antes de qualquer operação no simulador é necessário indicar a composição dos fluidos que serão estudados e suas propriedades. O simulador possui um banco de dados de propriedades de 203 componentes, entre eles alcanos (até C80), ciclo-alcanos, alcenos, aromáticos, sais (CaCl₂, KCl, NaCl), gases (N₂, H₂, O₂, CO, CO₂, H₂S, NH₃) e H₂O. Entre outras propriedades, cada componente possui valores de pressão, temperatura e volume críticos, pontos de fusão e ebulição, fator acêntrico, densidade e massa molar. O programa permite adicionar componentes à lista e atribuir-lhes as propriedades. Para as simulações apresentadas no presente trabalho, tanto no simulador PVT Pro + PVTz quanto no *CMG Winprop*, utilizou-se as propriedades fornecidas pelo banco de dados do PVT Pro. Essas propriedades encontram-se na Tabela VI.1.

Tabela IV.1 – Propriedades dos componentes da mistura estudada.

Componentes	Pressão crítica	Temperatura crítica	Volume crítico	Fator acêntrico	Massa molar	Massa específica	Temperatura de ebulição
	MPa	°C	cm ³ /gmol	-	g/mol	g/cm ³	°C
C1	4.599	-82.59	98.6	0.0115	16.043	0.42253	-161.49
n-C5	3.37	196.55	313.009	0.2515	72.15	0.62174	36.07
Cyclo-C6	4.075	280.39	307.89	0.2118	84.161	0.77311	80.72
C7	2.74	267.167	431.994	0.349	96	0.72564	98.444
Mcyclo-C6	3.471	299.04	368.007	0.235	98.188	0.76595	100.93
C8	2.49	295.65	491.924	0.398	107	0.748	125.65
C9	2.28	321.444	548.108	0.445	121	0.769	150.85
C10	2.12	343.85	603.044	0.489	134	0.783	173.85
C11	1.97	364.85	659.852	0.535	147	0.795	195.85
C12	1.82	385.05	712.915	0.575	161	0.80699	215.85
C13	1.72	402.85	780.336	0.619	175	0.81701	234.85
C14	1.44	419.85	830.278	0.681	190	0.827	253.85
C15	1.52	433.85	880.219	0.706	206	0.837	270.85

C16	1.41	448.85	968	0.742	222	0.846	286.85
C17	1.3	459.85	1055	0.77	237	0.85399	301.85
C18	1.2	474.85	1157	0.79	251	0.86099	315.85
C19	1.15	482.85	1203	0.827	263	0.86601	329.85
C20	1.11	493.85	1224.816	0.907	275	0.87301	343.85
C21	1.038	503.44	1315	0.931	291	0.878	360

O banco de dados também possui uma lista de grupos de componentes selecionados. Para obter o fluido multicomponente a ser estudado, “clona-se” um dos grupos de componentes já existentes na lista do programa e personaliza-o, adicionando ou retirando componentes até que se obtenha o fluido desejado. Ao novo grupo criado dá-se um nome específico, assim ficará registrado na lista para ser acessado quando necessário.

Recombinação

A recombinação é o cálculo da composição de cada componente na mistura e pode ser obtido a partir de uma pressão de saturação específica ou a partir de uma razão gás-óleo desejada. Primeiramente deve ser informada ao programa a composição molar ou mássica dos fluidos, óleo e gás, separadamente na área de dados de entrada da função “*Fluid Compositions – Reservoir Fluid*”. Para realizar a recombinação pressiona-se o botão “*Recombine Fluid*”. A janela que se abre traz as opções de métodos de recombinação, através do RGO ou pressão de saturação. No caso do presente trabalho partimos de um RGO para obtermos a pressão de saturação, então a recombinação foi realizada através do método do RGO. É possível escolher entre RGO mássico, molar ou volumétrico como tipo de dado de entrada.

O resultado da recombinação é apresentado na área de saída de dados com a composição molar ou mássica de cada componente da mistura gás-óleo.

A seguir é apresentado um exemplo de cálculo de recombinação realizado durante o planejamento dos experimentos do presente trabalho.

A área de dados de entrada, onde se indica a composição dos fluidos, é apresentada na Figura IV.1.

No	Component	Separator Gas	Separator Oil
19		mole % ▾	mole % ▾
1	C1	100.0000	0.0000
2	n-C5	0.0000	0.0010
3	Cyclo-C6	0.0000	0.0015
4	C7	0.0000	3.399E-3
5	Mcyclo-C6	0.0000	0.0040
6	C8	0.0000	3.139E-2
7	C9	0.0000	0.0383
8	C10	0.0000	0.1292
9	C11	0.0000	0.1358
10	C12	0.0000	0.2064
11	C13	0.0000	2.0086
12	C14	0.0000	66.4291
13	C15	0.0000	25.5987
14	C16	0.0000	4.3038
15	C17	0.0000	0.7375
16	C18	0.0000	0.2277
17	C19	0.0000	0.1084
18	C20	0.0000	0.0197
19	C21	0.0000	0.0155

metano ←

n-parafina ←

Figura IV.1 – Dados de entrada: composição molar dos fluidos.

Deseja-se uma mistura metano e n-parafina com 60% de metano em base molar.

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Base de cálculo} = 100 \text{ mols} \\
 \text{metano} = 60 \text{ mols} \\
 \text{n-parafina} = 100 - 60 = 40 \text{ mols}
 \end{array} \right\} RGO(\text{molar}) = \frac{n_{\text{gás}}}{n_{\text{óleo}}} = \frac{60}{40} = \frac{3}{2} = 1,5$$

Com o valor do RGO requerido, ativa-se o cálculo da recombinação através da janela apresentada na Figura IV.2.

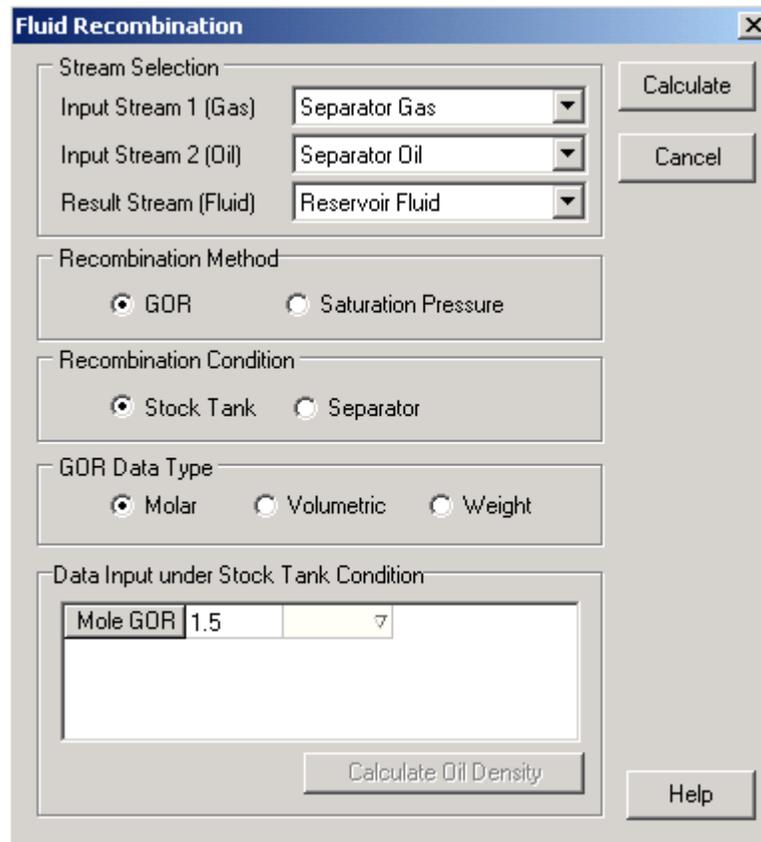


Figura IV.2 – Janela do cálculo de recombinação do PVT Pro.

O resultado do cálculo é:

No	Component	Recombine Fluid
19		mole % 7
1	C1	60.0000
2	n-C5	0.0004
3	Cyclo-C6	0.0006
4	C7	1.360E-3
5	Myclo-C6	0.0016
6	C8	1.256E-2
7	C9	1.532E-2
8	C10	5.168E-2
9	C11	5.432E-2
10	C12	8.256E-2
11	C13	0.8034
12	C14	26.5716
13	C15	10.2395
14	C16	1.7215
15	C17	0.2950
16	C18	9.108E-2
17	C19	4.336E-2
18	C20	7.880E-3
19	C21	0.0062

Figura IV.3 – Dados de saída: Composição molar dos componentes da mistura.

Envelope de Fases

Com a composição da mistura definida o programa permite a obtenção o envelope de fases. A função “*Phase Envelope*” gera uma tabela com dados de pressão, temperatura, fator de compressibilidade e volume para esse sistema. Além disso, a tabela indica os pontos que pertencem à curva de bolha, orvalho e ponto crítico.

Um ícone da página permite a visualização do diagrama Pressão versus Temperatura. Para o exemplo apresentado no item anterior, RGO (molar) = 1,5 ou fração molar de metano = 60%, temos o seguinte resultado:

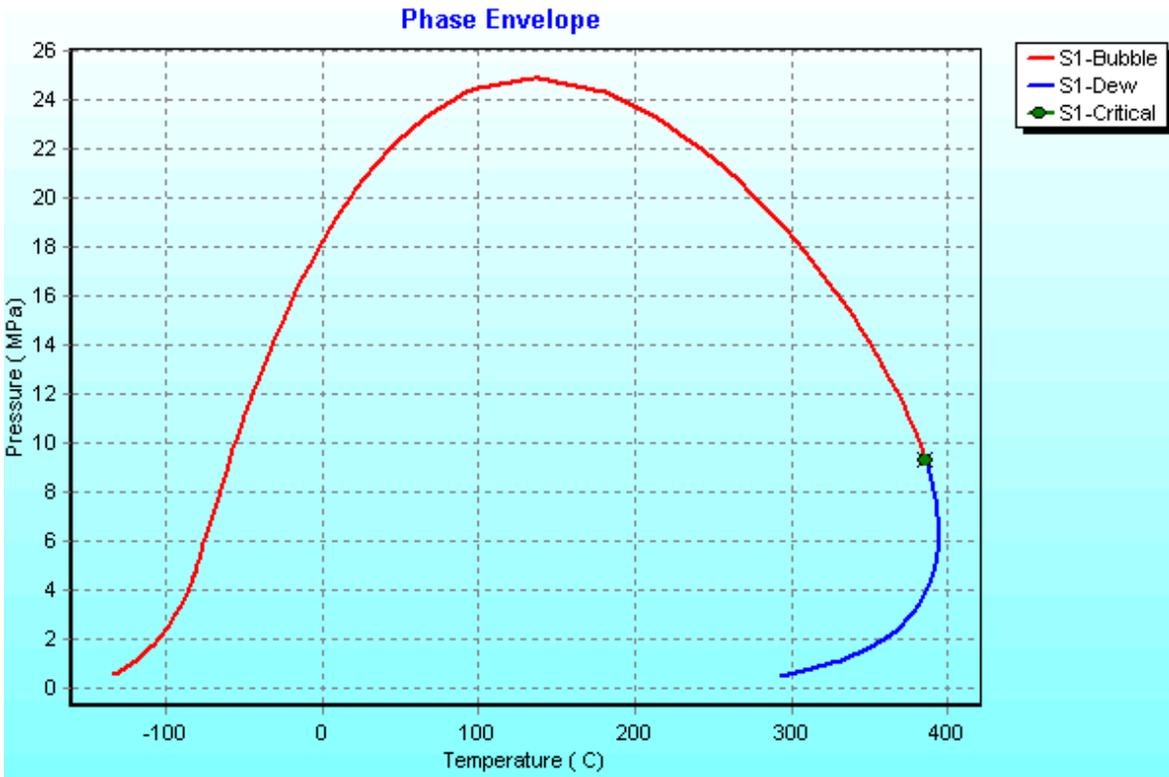


Figura IV.4 – Diagrama Pressão versus Temperatura obtido no PVT Pro para uma fração molar de metano igual a 60%.

Dessa forma é possível realizar uma previsão das pressões de saturação das misturas nas temperaturas estudadas. Além disso, essa análise permite avaliar se é esperado obter pressão de bolha ou orvalho e o quão perto se trabalhará do ponto crítico.

Apêndice A

Constantes para correlações de O'Bryan *et al.* (1988) e O'Bryan (1989)

A.1 Constantes da correlação para solubilidade de O'Bryan *et al.* (1988)

O'Bryan *et al.* (1988) apresentam uma correlação para a solubilidade, Equação 2.1 da revisão da literatura, cujas constantes são apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Constantes de O'Bryan *et al.* (1988).

fluido	gás	a	b	n
base óleo	hidrocarboneto	1,922	0,2552	$0,3576 + 1,168\gamma_g + (0,0027 - 0,00492\gamma_g)T - (4,51 \cdot 10^{-6} - 8,198 \cdot 10^{-6}\gamma_g)T^2$
base óleo	CO ₂	0,059	0,7134	1
emulsificante	hidrocarboneto	4,162	0,1770	$0,4 + 1,65\gamma_g - 1,01\gamma_g^2$
emulsificante	CO ₂	0,135	0,8217	1

A.2 Constantes da correlação para solubilidade de O'Bryan (1989)

Em 1989, O'Bryan apresentou a Equação 2.2 da revisão bibliográfica, e calculou constantes para a solubilidade de três gases. Essas constantes são apresentadas na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Constantes de O’Byran (1989).

gás	a	b	c	n
Metano	1,922	0,2552	$4,94.\exp(0,00081.P + 0,00177.T)$	$0,8922\gamma_g^{-0,6032}$
Etano	0,033	0,8041	0	$0,8878\gamma_g^{-0,7521}$
Gás carbônico	0,059	0,7134	$0,3352.\exp(0,0101.P + 0,0441.T)$	1

Apêndice B

Unidades de Campo

Com a finalidade de facilitar a aplicação das correlações obtidas no presente trabalho, esse apêndice traz uma versão das equações metano/n-parafina e metano/emulsão do capítulo 5 utilizando unidades de campo. Nas equações a seguir utilizam-se as seguintes unidades:

Temperatura – [°F]

Pressão – [psia]

Fração de óleo – [%]

Fração de gás – [scf/stb]

Massa específica – [lbm/gal]

Solubilidade – [scf/stb]

Fator volume de formação – [bbl/stb]

B.1 Mistura metano/n-parafina

Equação 5.3:

$$\rho_o = -2,200.10^{-15} P^4 + 1,744.10^{-11} P^3 - 5,633.10^{-13} P^2 T^2 - 2,563.10^{-4} P + 5,959 \quad (\text{B.1})$$

Equação 5.4:

$$\rho_o = a.f_g^3 + b.f_g^2 + c.f_g + d.P + e \quad (\text{B.2})$$

Tabela B.1 – Parâmetros da Equação B.2.

Temperatura (°F)	Parâmetros				
	a	b	c	d	e
158	-7.439E-11	6.221E-07	-1.954E-03	7.688E-05	6.149E+00
176	-4.231E-11	3.895E-07	-1.468E-03	4.954E-05	5.997E+00
194	-4.282E-11	3.936E-07	-1.485E-03	5.182E-05	5.932E+00
212	-4.466E-11	4.034E-07	-1.511E-03	5.369E-05	5.870E+00
230	-4.285E-11	3.952E-07	-1.515E-03	5.499E-05	5.816E+00
248	-4.252E-11	3.972E-07	-1.547E-03	5.420E-05	5.778E+00
266	-3.740E-11	3.698E-07	-1.529E-03	5.740E-05	5.702E+00

Equação 5.5:

$$Rs_o = 2,579.10^{-5} P^2 + 1,176.10^{-1} P + 1,016.10^{+1} \quad (B.3)$$

Equação 5.6:

$$Rs_o = 3,613.10^{+7} \exp\left(\frac{-8,743.10^{+4}}{P} + 1,403.10^{-2} T\right) + 2,468.10^{-1} P \quad (B.4)$$

Equação 5.7:

$$B_o = 2,531.10^{-1} \exp(1,970.10^{-4} P + 3,880.10^{-6} T^2) + 7,700.10^{-1} \quad (B.5)$$

Equação 5.8:

$$B_o = 3,824.10^{+3} \exp\left(\frac{-7,829.10^{+4}}{P} + 1,546.10^{-2} T\right) + 3,245.10^{-5} P + 1,396 \quad (B.6)$$

Equação 5.9:

$$B_o = a.f_g^2 + b.f_g + c.f_o.P + d.P + e \quad (B.7)$$

Tabela B.2 – Parâmetros da Equação B.7.

Temperatura (°F)	Parâmetros				
	a	b	c	d	e
158	9.102E-09	4.993E-04	-1.398E-08	-9.813E-06	1.029E+00
176	1.162E-08	4.631E-04	-1.312E-08	-5.483E-06	1.050E+00
194	1.338E-08	4.831E-04	-1.516E-08	-5.809E-06	1.060E+00
212	1.771E-08	5.012E-04	-1.732E-08	-6.145E-06	1.070E+00
230	1.884E-08	5.219E-04	-1.924E-08	-6.330E-06	1.079E+00
248	2.162E-08	5.501E-04	-2.182E-08	-5.961E-06	1.084E+00
266	2.054E-08	5.818E-04	-2.426E-08	-6.191E-06	1.093E+00

B.2 Mistura metano/emulsão

Equação 5.13:

$$\rho_m = -1,911.10^{-15} P^4 + 1,523.10^{-11} P^3 - 5,518.10^{-13} P^2 T^2 - 2,404.10^{-4} P - 2,998.10^{-2} f_o + 8,933 \quad (\text{B.8})$$

Equação 5.14:

$$\rho_m = a.f_g^3 + b.f_g^2 + c.f_g + d.P + e \quad (\text{B.9})$$

Tabela B.3 – Parâmetros da Equação B.9.

Fração de óleo (%)	Temperatura (°F)	Parâmetros				
		a	b	c	d	e
70	158	-5.861E-11	4.571E-07	-1.736E-03	5.240E-05	6.931E+00
	194	-5.618E-11	4.507E-07	-1.758E-03	5.976E-05	6.802E+00
	230	-3.380E-11	3.511E-07	-1.690E-03	6.310E-05	6.653E+00
	266	-6.387E-11	5.044E-07	-1.901E-03	6.973E-05	6.545E+00
60	158	-7.023E-11	5.075E-07	-1.876E-03	4.624E-05	7.198E+00
	194	-3.076E-11	3.640E-07	-1.794E-03	5.086E-05	7.054E+00
	230	-5.874E-11	4.745E-07	-1.912E-03	5.698E-05	6.924E+00
	266	-3.251E-11	4.007E-07	-1.916E-03	6.328E-05	6.786E+00

Equação 5.15:

$$Rs_m = 2,606.10^{-9} P^2 f_o^2 + 1,158.10^{-1} P + 1,463.10^{+1} \quad (\text{B.10})$$

Equação 5.16:

$$Rs_m = 6,169.10^{+2} (f_o^{2,069}) \exp\left(\frac{-7,331.10^{+4}}{P} + 1,168.10^{-2}T\right) + 1,732.10^{-3}P.f_o + 3,161.10^{+2} \quad (\text{B.11})$$

Equação 5.17:

$$B_m = 3,078.10^{-6} (f_o^{1,067}) (1,0003^P) (T^{9,667.10^{-1}}) + \exp(4,348.10^{-5}P) - 3,678.10^{-3} \quad (\text{B.12})$$

Equação 5.18:

$$B_m = 8,817.10^{-2} (f_o^{1,969}) \exp\left(\frac{-6,052.10^{+4}}{P} + 1,186.10^{-2}T\right) - 3,935.10^{-5}P + 1,650 \quad (\text{B.13})$$

Equação 5.19:

$$B_m = a.f_g^2 + b.f_g + c.f_o.P + d.P + e \quad (\text{B.14})$$

Tabela B.4 – Parâmetros da Equação B.14.

Fração de óleo (%)	Temperatura (°F)	Parâmetros				
		a	b	c	d	e
70	158	1.666E-08	4.527E-04	-1.137E-08	-5.935E-06	1.045E+00
	194	1.815E-08	4.819E-04	-1.361E-08	-6.549E-06	1.061E+00
	230	2.461E-08	5.141E-04	-1.684E-08	-6.355E-06	1.078E+00
	266	2.934E-08	5.612E-04	-1.954E-08	-5.811E-06	1.084E+00
60	158	2.034E-08	4.652E-04	-1.234E-08	-4.819E-06	1.034E+00
	194	2.349E-08	4.921E-04	-1.425E-08	-5.162E-06	1.051E+00
	230	2.934E-08	5.226E-04	-1.744E-08	-5.509E-06	1.068E+00
	266	2.934E-08	5.612E-04	-1.954E-08	-5.811E-06	1.084E+00