

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES PVT DE AMOSTRAS DE PETRÓLEOS COM DIFERENTES RGO NAS CONDIÇÕES DOS RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

AUTORES:

David Santos^{1,2}, Daniela Costa¹, Anete Coelho¹, Ana Mehl², Paulo Couto¹

INSTITUIÇÃO:

¹ LRAP/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro

INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES PVT DE AMOSTRAS DE PETRÓLEOS COM DIFERENTES RGO NAS CONDIÇÕES DOS RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Abstract

A exploração de petróleo a partir dos campos do Pré-sal brasileiro pode emitir elevada quantidade de dióxido de carbono (CO_2) para atmosfera, fato que potencializa o efeito estufa e o aquecimento global. Assim, existem muitos incentivos para a utilização sustentável do CO_2 produzido. Por outro lado, também é crescente o interesse da indústria na utilização de CO_2 para fins de recuperação avançada de petróleo (RAP). Esses fatos estão levando a indústria brasileira de petróleo à utilização da injeção de CO_2 nos reservatórios do Pré-sal. No entanto, a injeção de CO_2 modifica a composição e as propriedades dos fluidos, uma vez que, nas condições de temperatura e pressão do Pré-sal, o CO_2 se comporta como um solvente miscível. Assim, esse estudo tem como objetivos principais: (i) avaliar o comportamento de relação pressão-volume do sistema petróleo + metano + CO_2 em duas diferentes condições: alta e baixa razão gás/óleo (RGO), (ii) avaliar a mudança na composição do óleo em decorrência da solubilidade seletiva dos hidrocarbonetos no CO_2 supercrítico e (iii) comparar os resultados experimentais com os obtidos com simulação computacional utilizando o software PVTsim. A mistura de petróleo + metano (CH_4) + CO_2 foi recombinada em laboratório para obter o “óleo vivo”. Os dados de equilíbrio estão sendo obtidos em uma célula PVT. Como resultado, a partir da análise cromatográfica, verificou-se que o óleo residual possui menor quantidade de compostos na faixa de C_5 a C_{30+} em comparação ao óleo original. Os resultados da relação pressão-volume apresentaram a tendência esperada, ou seja, aumento do ponto de bolha (P_b) com o aumento da RGO. Porém, observou-se que as simulações computacionais tendem a superestimar os valores de P_b em cerca de 12%. Portanto, este estudo poderá fornecer informações estratégicas para utilização de CO_2 na produção de petróleo nos campos do Pré-sal brasileiro.

Introdução

O interesse em métodos de RAP miscíveis também levou ao uso de simuladores de reservatórios composicionais para entender e avaliar o desempenho desses métodos. Uma parte essencial para a confiabilidade dessas simulações é a capacidade de predição dos possíveis equilíbrios de fases durante os processos de RAP. Para a simulação de processos miscíveis com CO_2 , uma equação de estado deve ser capaz de prever os equilíbrios de fases para uma ampla gama de composições da mistura entre os fluidos presentes no reservatório (óleo, água de formação) e o CO_2 , pois as misturas CO_2 + petróleo, além de apresentarem equilíbrios de fases complexos, também podem promover a precipitação de asfalto (Wang et al. 2017). A literatura aberta não apresenta, até a presente data, equação de estado capaz de fornecer previsões precisas de equilíbrio de fase para todas essas situações.

Melhorias e adaptações nas equações estado podem ser obtidas a partir do uso de parâmetros específicos para descrever o CO_2 puro acima de sua temperatura crítica e de regras de mistura modificadas para descrever o comportamento da mistura CO_2 + petróleo. Com isso, funções generalizadas podem ser desenvolvidas permitindo a interpolação (ou extrapolação) para outros sistemas e condições. Dados experimentais de equilíbrio termodinâmico podem ser utilizados para estabelecer esses parâmetros. No entanto, esse tipo de dado ainda é escasso na literatura científica aberta.

Assim, os objetivos principais deste trabalho são: (i) avaliar o comportamento de relação pressão-volume do sistema petróleo + CH₄ + CO₂ em duas diferentes condições de RGO, (ii) avaliar a mudança na composição do óleo em decorrência da solubilidade seletiva dos hidrocarbonetos no CO₂ supercrítico, em condições de pressão e temperatura representativas dos reservatórios do Pré-sal brasileiro e (iii) comparar os resultados experimentais com os obtidos com o PVTsim.

Metodologia

O fluido recombinação utilizado nesse estudo foi produzido a partir de um óleo morto (óleo F), CH₄ e CO₂. A análise composicional de hidrocarbonetos do óleo F foi determinada por cromatografia gasosa. Dessa forma, a composição do fluido recombinação foi calculado por balanço de massa, uma vez que as massas de todos os componentes da mistura foram previamente mensuradas. A proporção dos componentes presentes nos fluidos recombinação para este estudo pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Fração molar e mássica do fluido recombinação produzido no LRAP.

Componentes	Fluido 1		Fluido 2	
	x_{molar}	x_{massa}	x_{molar}	x_{massa}
Óleo F	0,341	0,855	0,422	0,879
CH ₄	0,488	0,071	0,468	0,071
CO ₂	0,171	0,074	0,110	0,050

Cerca de 150 cm³ do fluido recombinação foi introduzido na célula PVT a pressão constante de 7000 psi e temperatura ambiente. Posteriormente, a célula foi aquecida até a temperatura de 60 °C.

Testes de *flash* de estágio único foram realizados à temperatura do laboratório para determinar a RGO, a gravidade específica do óleo, bem como a gravidade específica do gás.

O ponto de bolha das amostras foi determinado visualmente na célula PVT. O valor de P_b foi otimizado com um método conhecido como *Y-function* (Williams, 2011). Nessa etapa, também foram obtidos os valores experimentais de coeficiente de compressibilidade isotérmico (k_T) do fluido. Por fim, os dados experimentais de P_b e k_T foram comparados com os obtidos a partir de simulação computacional utilizando software PVTsim.

Resultados e Discussão

Análise composicional do fluido recombinação

Os resultados obtidos com os Fluidos 1 e 2 apresentados na Tabela 1 seguiram tendências similares. Por isso, somente os resultados referentes ao Fluido 1 serão apresentados e discutidos com maiores detalhes. Portanto, a discussão apresentada é representativa para ambos os fluidos. A Tabela 2 apresenta os dados composicionais do Fluido 1.

Tabela 2. Análise composicional do Fluido 1.

Componente	% massa	% mol	Massa molar (g·mol ⁻¹)	Densidade (g·cm ⁻³)
CO ₂	7,12	17,03	44,01	
C ₁	7,41	48,65	16,04	

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

C ₂	0,01	0,03	30,07	
C ₃	0,03	0,07	44,10	
iC ₄	0,06	0,10	58,12	
nC ₅	0,26	0,49	72,15	
C ₆	1,09	1,34	84,16	0,738
BTX	2,41	2,48	102,58	0,756
C ₇	1,28	1,37	97,00	0,861
C ₈	0,18	0,15	107,00	0,880
C ₉	2,07	1,80	121,00	0,764
C ₁₀ -C ₁₃	10,05	6,91	153,08	0,795
C ₁₄ -C ₁₆	7,50	3,86	204,67	0,831
C ₁₇ -C ₂₀	8,96	3,69	255,28	0,854
C ₂₁ -C ₂₅	9,54	3,17	316,34	0,876
C ₂₆ -C ₂₉	7,63	2,11	380,46	0,894
C ₃₀ -C ₃₃	9,82	2,38	435,12	0,904
C ₃₄ -C ₃₈	8,67	1,84	497,00	0,914
C ₃₉ -C ₄₅	7,48	1,36	578,02	0,924
C ₄₆ -C ₈₀	8,42	1,18	751,42	0,942

BTX = benzeno + tolueno + xilenos.

Vale ressaltar que a composição foi especificada a partir de análise composicional do óleo F (nas condições de tanque) e balanço de massa, uma vez que tanto a massa dos gases adicionados (CH₄ e CO₂) quanto do óleo F foram mensuradas antes do processo de recombinação.

A Tabela 3 mostra os valores de RGO e gravidade específica do óleo residual e do gás, os quais foram obtidos após a separação flash.

Tabela 3. Parâmetros de caracterização do fluido recombinação produzido no LRAP.

Parâmetros	Fluido 1	Fluido 2
RGO scf/STB	660,8	415,5
API	26	26
SGg ^a	1,224	0.982

^aSGg = Gravidade específica do gás calculado como a razão $\rho_{gás}/\rho_{ar}$.

Relações pressão-volume da amostra de fluido recombinação

Primeiramente, serão apresentadas as definições de alguns conceitos básicos para discussão dos resultados:

Volume relativo (V_{rel}): é definido e calculado como a razão entre o volume total do sistema de hidrocarbonetos (V_{total}) e o volume à pressão de saturação (P^{sat}) (pressão do ponto de bolha P_b) (Eq. 1).

$$V_{rel} = V_{total} / V^{sat} \quad (1)$$

Coeficiente de Compressibilidade isotérmico (k_T): acima da pressão de saturação, o coeficiente de compressibilidade isotérmico do fluido monofásico é determinado como:

$$k_T = -\frac{1}{V_{rel}} \left(\frac{\partial V_{rel}}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Y-function: Os dados de volume relativo frequentemente requerem um ajuste para corrigir imprecisões na medição do volume total de hidrocarboneto em pressões abaixo da pressão de saturação. Então, a assim chamada *Y-function* é usada para ajustar os valores do volume relativo. A função é definida apenas abaixo da pressão de saturação e é dada pela seguinte expressão:

$$Y = \frac{P^{sat} - P}{P(V_{rel} - 1)} \quad (3)$$

A Tabela 4 apresenta os dados experimentais de pressão e volume utilizados para o teste de expansão a composição constante a 60 °C. Também são mostrados os valores de V_{rel} calculados a partir da Equação 1, como os valores calculados para *Y-function* e k_T (Eqs. 2 e 3).

A resposta da pressão à variação de volume normalmente ocorre em duas partes distintas: enquanto o fluido é um líquido monofásico, a pressão cai rapidamente com a diminuição do volume, correspondendo à compressibilidade do óleo. No entanto, abaixo da pressão do ponto de bolha o declínio é muito mais lento, uma vez que o aumento proporção de gás aumenta muito a compressibilidade do sistema. Na maioria dos casos, o gráfico de volume-pressão fornece uma clara mudança na inclinação no ponto de bolha, e essa é a base da determinação experimental do ponto de bolha.

Na Figura 1 pode ser observado o gráfico pressão vs. volume relativo. De fato, é possível observar claramente a mudança de padrão da curva PV em aproximadamente 4500 psi. Ao se definir linhas de tendências sobre cada um desses padrões, e extrapolando-se as curvas, o ponto de bolha é definido no ponto de intercessão entre as duas linhas de tendência. Esse procedimento fornece um ponto de bolha igual a 4587 psi (em negrito na Tabela 4). Os dados bifásicos abaixo da pressão do ponto de bolha são usados para derivar a *Y-function*. A fórmula da *Y-function* se torna muito sensível para medições de equilíbrio próximas ao ponto de bolha onde o numerador e o denominador se aproximam de zero. O valor do ponto de bolha otimizado através da *Y-function* é de 4591 psi. A Figura 2 mostra a dependência da *Y-function* com a pressão.

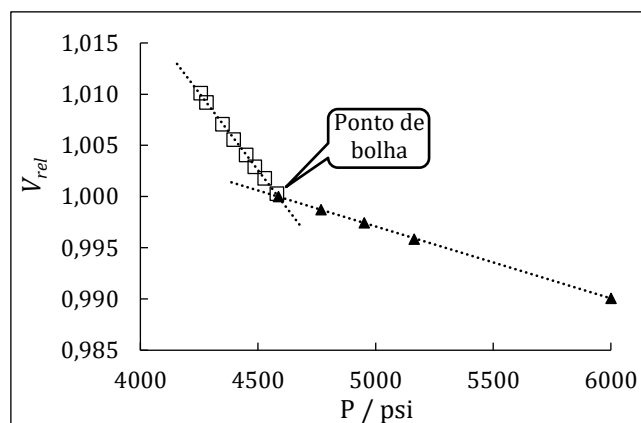


Figura 1. Relação pressão-volume do Fluido 1 a 60 °C.

Tabela 4. Relações pressão-volume para a amostra de Fluido 1 a 60 °C para o fluido 1.

P / psi	V / cm ⁻³	V _{rel}	Y-function	k _T / psi ⁻¹
6000	101,4	0,990		6,75E-06
5164	102,0	0,996		7,19E-06
4951	102,2	0,997		7,30E-06
4768	102,3	0,999		7,40E-06
4587	102,4	1		3,95E-05
4579	102,5	1,000	8,41	
4348	103,2	1,007	7,89	
4130	103,9	1,014	7,70	
3832	105,2	1,027	7,35	
3636	106,2	1,037	7,16	
3483	107,1	1,046	6,96	
2993	111,0	1,083	6,40	
2407	118,8	1,160	5,68	
1801	134,7	1,315	4,92	
1254	165,9	1,620	4,29	
802	229,0	2,236	3,83	

Na Figura 3 pode ser observado o gráfico P vs. k_T, a partir do qual também é possível observar a mudança abrupta de valores k_T em função da ocorrência da formação de gás, ou seja, os dados de k_T também podem ser utilizados como evidência da ocorrência do ponto de bolha.

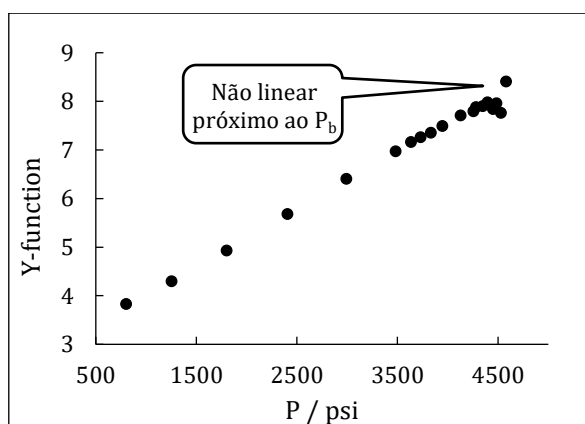


Figura 2. Dependência da Y-function com a pressão (P < P_b) a 60 °C.

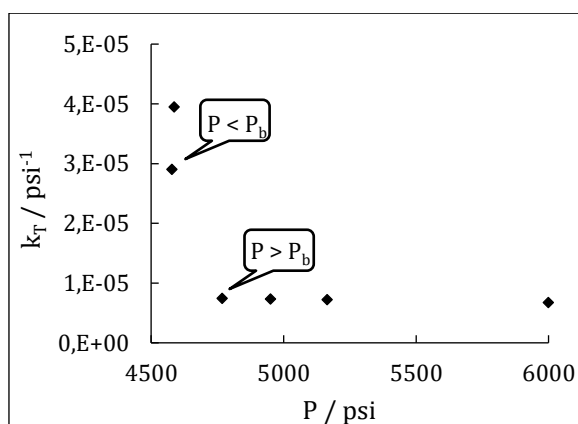


Figura 3. Dependência do coeficiente de compressibilidade (k_T) com a pressão a 60 °C.

Mudança na composição do óleo devido à exposição ao CO₂ supercrítico

A Figura 4 mostra a redução percentual da concentração mássica de hidrocarboneto, por número de carbono, devido à exposição do Fluido 1 ao sc-CO₂. Como se pode observar, o óleo residual perdeu parte significativa dos hidrocarbonetos C₅, C₆ e BTX e, em média, perdeu 5% em massa dos hidrocarbonetos de C₇ a C₂₈. Valores negativos referentes ao C₂₉ e C₃₀₊ indicam que, proporcionalmente, o óleo residual foi enriquecido desses componentes em comparação ao óleo F. Portanto, o óleo residual obtido após o flash atmosférico é mais pesado que o óleo morto F utilizado para produzir os Fluidos 1 e 2.

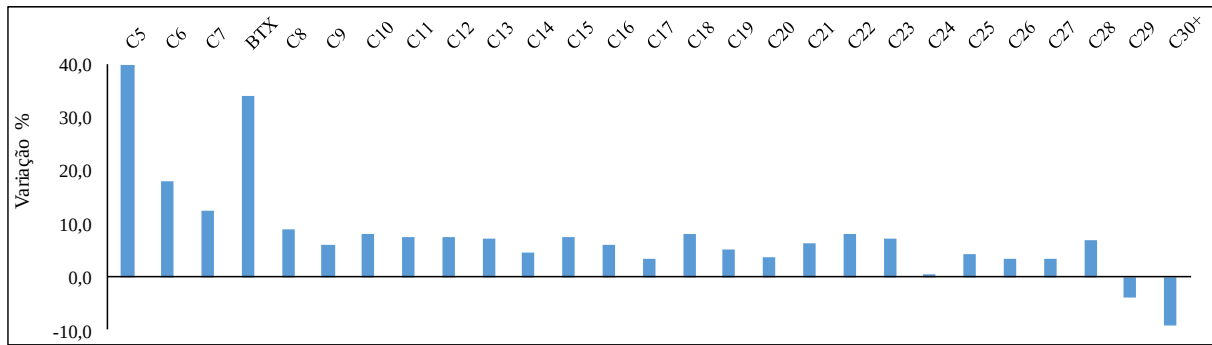


Figura 4. Redução percentual da concentração mássica de hidrocarbonetos por número de carbono devido à exposição ao sc-CO₂.

Dados experimentais e qualidade dos dados obtidos com o simulador PVTsim: uma discussão introdutória

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os resultados experimentais e os obtidos através de simulação no software PVTsim referentes ao V_{rel} e k_T , respectivamente, do Fluido 1 utilizado neste estudo. A simulação no PVTsim foi realizada com a equação de estado de Peng-Robinson e correção de volume de Peneloux. Vale ressaltar que o único dado fornecido ao simulador foi a composição do Fluido 1.

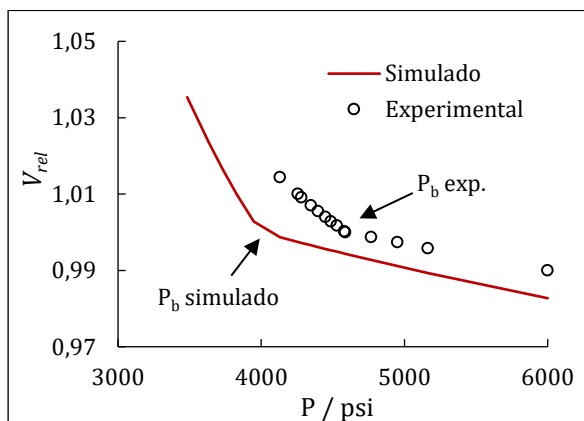


Figura 5. V_{rel} (Eq. 1) experimental e simulado em função da variação da pressão a 60 °C.

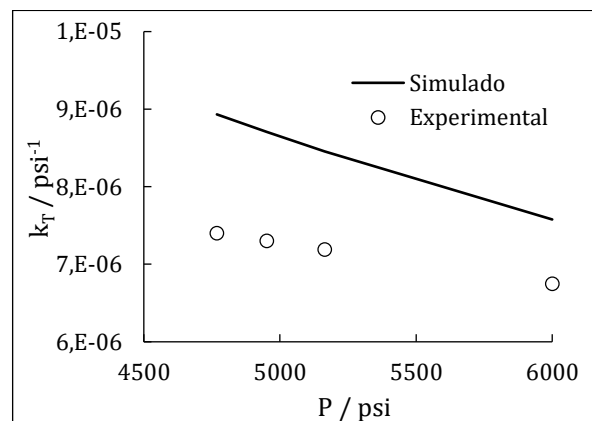


Figura 6. k_T (Eq. 2) experimental e simulado em função da variação da pressão ($P > P_b$) a 60 °C.

Na Figura 5, é possível observar que o dado simulado de P_b subestima em cerca de 500 psi o ponto de bolha obtido experimentalmente na célula PVT. Ademais, os valores simulados de k_T superestimam em média 20% os dados experimentais (Figura 6). Apesar de aparentemente os dados simulados apresentarem desvios significativos com relação aos dados experimentais, é preciso ter em mente a complexidade dos cálculos realizados somente a partir dos dados composicionais fornecidos ao simulador.

Uma forma de melhorar a performance de softwares como o PVTsim é fornecer outros dados experimentais, além dos dados composicionais, para realizar as simulações. Por exemplo, ao se condicionar os dados composicionais ao ponto de bolha experimental a uma dada temperatura, cria-se uma restrição matemática ao simulador: o ponto de bolha calculado a 60 °C deve ser, a priori, igual a 4591 psi (para o caso do Fluido 1). A Figura 7 mostra a comparação entre os dados de V_{rel} experimentais e simulados, ao se impor a restrição de $P_b = 4591$ psi a 60 °C.

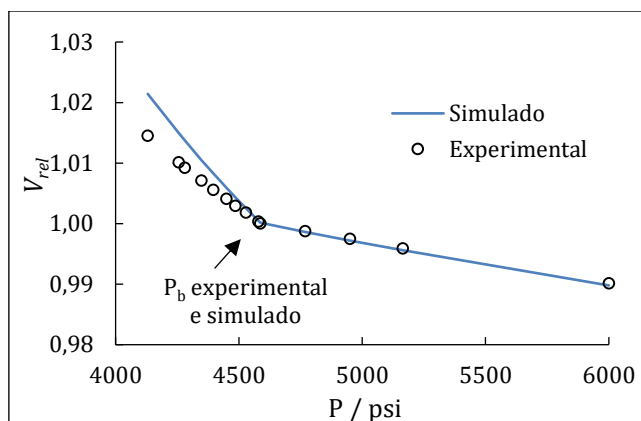


Figura 7. Volume relativo experimental e simulado em função da variação da pressão a 60 °C impondo restrição matemática ao PVTsim referente ao valor do P_b a 60 °C.

Comparando-se as Figuras 5 e 7, pode-se observar indubitavelmente a melhoria de performance do simulador em prever o comportamento do fluido somente com a informação adicional do valor experimental do P_b a 60 °C. Além disso, os erros de predição relacionados aos valores de k_T foram reduzidos de 20% para 4,6% em média.

Assim, os resultados mostrados nessa seção apontam para a necessidade de ampla aquisição de dados pelo laboratório PVT do LRAP para que se possa otimizar os modelos termodinâmicos utilizados pelos simuladores comerciais como o PVTsim e consequentemente melhorar a previsão dos equilíbrios de fases encontrados em reservatórios.

Conclusões

A partir desse estudo foi possível observar o comportamento da relação pressão-volume de um fluido vivo recombinado em laboratório, bem como diferentes maneiras de se determinar a pressão de ponto de bolha. Além disso, foi demonstrada a mudança de composição do óleo em função da exposição ao CO_2 . Por fim, foi demonstrado que a qualidade das previsões realizadas pelo simulador PVTsim deve aumentar significativamente a partir da disponibilidade de dados experimentais, os quais são utilizados para ajustar os parâmetros das equações de estados utilizadas para os cálculos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D ANP nº 20352-1, “Caracterização de Fluidos Complexos em Condições de Reservatório de Campos Brasileiros” (UFRJ / Shell Brasil / ANP), financiada pela Shell Brasil de acordo com a regulação de PD&I da ANP com Compromisso de Investimentos com Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

Referências Bibliográficas

WANG, C.; LI, T.; GAO, H.; ZHAO, J.; LI, H. A. Effect of asphaltene precipitation on CO_2 -flooding performance in low-permeability sandstones: a nuclear magnetic resonance study. *RSC Adv.*, v. 7, p. 38367–38376, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA06392J>.

WILLIAMS, J. M. Why Y? Society of Petroleum Engineers, 2011. doi:10.2118/146394-MS.