

COMPORTAMENTO DE MISTURAS GÁS-LÍQUIDO A ALTAS TEMPERATURAS E ALTAS PRESSÕES: UMA REVISÃO DIRECIONADA À ENGENHARIA DE PERFURAÇÃO

Tarcila M. Atolini¹ (UNICAMP), Paulo R. Ribeiro² (UNICAMP)

¹Caixa Postal 6122 13083-970 Campinas, SP, Brasil. tarcila@dep.fem.unicamp.br

²Caixa Postal 6122 13083-970 Campinas, SP, Brasil. ribeiro@dep.fem.unicamp.br

O trabalho envolve a discussão sobre o comportamento termodinâmico de misturas gás-líquido em condições compatíveis com as de fundo de poço (altas pressões e temperaturas), encontradas em operações de perfuração na Bacia de Santos. O levantamento bibliográfico de estudos da interação entre gás e líquidos orgânicos utilizados em fluidos de perfuração e a análise das propriedades termodinâmicas dessas misturas gás-líquido a altas pressões, tem como finalidade avaliar os estudos já realizados e verificar a pertinência de abordagem do tema à luz de misturas em condições supercríticas. O comportamento de uma mistura gás-líquido segue um envelope de fases no diagrama P-T-X (pressão-temperatura-fração molar de soluto), 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, onde há completa miscibilidade, chamada região supercrítica. As condições extremas de pressão e de temperatura encontradas no fundo do poço podem levar a mistura a uma condição supercrítica, estado no qual a substância adquire um comportamento intermediário entre estado gasoso e líquido que, dentre outras alterações de propriedades, a solubilidade aumenta (fato bastante preocupante do ponto de vista de detecção de um kick, o que leva a sérias consequências, decorrentes de uma operação de controle de poço mal sucedida). Há uma quantidade muito limitada de dados de equilíbrio de fases de solventes supercríticos e n-alcenos de alto peso molecular. Os dados existentes para a região crítica são geralmente incompletos. Sendo que a condição de fundo de poço pode chegar a 100 MPa e 500 K, é importante se estender as faixas de pressão e temperatura de estudo do comportamento da mistura em condições próximas e superiores à região crítica, sendo os resultados fundamentais para a segurança na perfuração de poços nesse tipo de campo de petróleo e gás natural. O artigo também discute os problemas associados à extrapolação de dados experimentais para representação de comportamento supercrítico.

Fluidos supercríticos, Solubilidade, Perfuração, Alta temperatura e Alta pressão

1. INTRODUÇÃO

As reservas brasileiras de óleo e gás concentram a maior parte de seu potencial sob o leito marinho. A Petrobrás, principal operadora nacional, concentra 80% da sua produção em campos marítimos sendo que 63% provem de águas profundas e ultra-profundas e o potencial a ser explorado nessas áreas alcança 79% de todas reservas do Brasil (Saliés, 2005). A jornada petrolífera brasileira no mar começou na Bacia de Santos na mesma época das primeiras investidas em outros pontos do litoral do país. 57% da sua área total possui lâminas d'água entre 400 e 3 mil metros e o soterramento médio (distância entre o fundo do mar e o reservatório) é de 4.500 metros. A existência de falhas cortando com certa frequência os reservatórios também é quase que uma característica das áreas analisadas até o momento. Sua estrutura geológica mais complexa é um desafio para o potencial crescimento dessa bacia. Em 2005, a Companhia bateu o recorde brasileiro de profundidade de perfuração, com um poço inclinado que chegou a 6.915 metros além do fundo do mar. O poço foi perfurado no bloco BMS-10, na Bacia de Santos, localizado a 200 km da costa sul da cidade do Rio de Janeiro.

Uma das dificuldades e o conseqüente avanço tecnológico inerentes à exploração do petróleo nessas condições está ligada aos fluidos de perfuração, devido à alta solubilidade de gás nos fluidos base óleo e base sintética, os mais comumente utilizados nesse cenário pela indústria petrolífera. A contaminação do fluido de perfuração por gases da formação representa um grande perigo que, se não controlado, pode trazer grandes prejuízos aos equipamentos, meio ambiente e, principalmente, à vida das pessoas envolvidas. O bom entendimento do comportamento PVT das misturas gás-líquido 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. Condições ATAP (altas temperaturas e altas pressões) indicam maiores riscos, pois acima da pressão crítica da mistura, a solubilidade passa a ser infinita. [Brunner, G., 1994]. Esse fenômeno acontece na região denominada supercrítica, em destaque na Figura 1.

Essa revisão analisa os estudos feitos sobre a solubilidade de gases em fluidos utilizados na perfuração quando sujeitos a altas pressões e temperaturas.

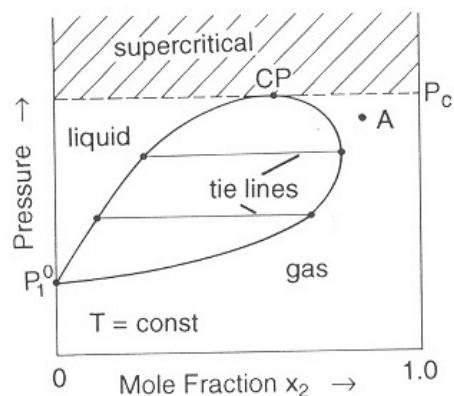


Figura 1. Diagrama P-x genérico (Brunner, G., 1994)

2. REVISÃO DA LITERATURA

Na década de 80, são encontradas importantes contribuições sobre medições de comportamento de fase de fluidos base óleo, os quais estudaram a solubilidade de gás em óleo diesel, fluido largamente utilizado na época. Thomas *et al.* (1982) e os trabalhos do grupo de O'Bryan (1988) cobriram os principais fluidos e faixas de pressão mais utilizados na indústria petrolífera da época. Talvez por esse motivo exista uma lacuna com relação às pesquisas no início da década de 90. Devido à preocupação ambiental, os fluidos base óleo convencionais evoluíram para óleos sintéticos, menos agressivos ao meio ambiente e que, além disso, possuem melhores propriedades físico-químicas para a perfuração do poço. Isso provocou um novo impulso às pesquisas no final da década de 90.

2.1 Ponto crítico

Uma das primeiras análises realizadas sobre solubilidade de gás em óleo 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 simularam a solubilidade de metano em óleo diesel n°2 utilizando-se a equação de estado de Redlich-Kwong. O resultado apresentado na Figura 2 mostra que o modelo prevê uma solubilidade ilimitada acima de uma dada pressão para cada isoterma.

Em 1998, Lima apresenta resultados similares aos de Thomas *et al.* (1982) com testes conduzidos no Brasil, para um estudo com fluidos de perfuração sintéticos, como mostra a Figura 3. Os resultados de Lima (1998) foram obtidos através da extrapolação dos dados experimentais obtidos para pressões de até 1800 psi, 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 a razão gás-óleo de 9 a 53 m³std/m³std as quais foram usadas para ajustar e calibrar o simulador e realizar a extrapolação a pressões de até 7600 psi, como mostra a Figura 3.

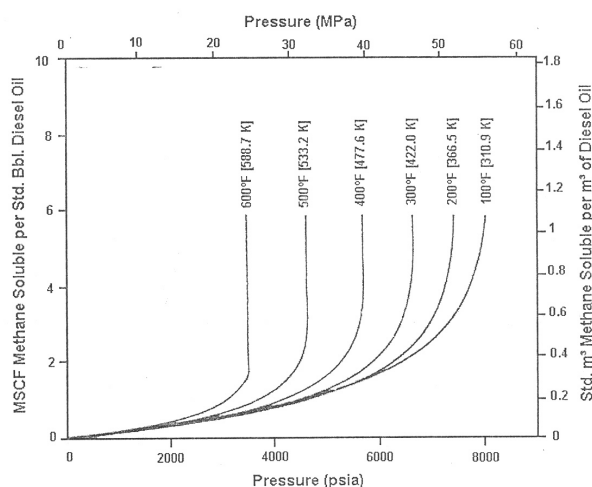


Figura 2. Solubilidade de metano em óleo diesel n°2 (Thomas *et al.*, 1982)

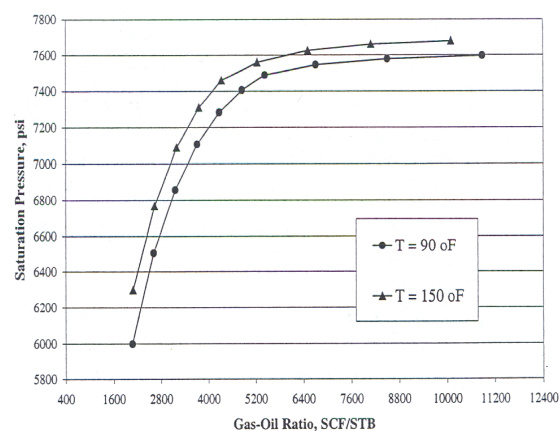


Figura 3. Solubilidade de metano em óleo sintético (Lima, 1998)

O primeiro trabalho comenta que a pressão limite para que ocorra solubilidade ilimitada é a pressão crítica, enquanto que no segundo o autor a denomina pressão de miscibilidade. Realizando-se uma análise termodinâmica das Figuras 2 e 3, as linhas de pressão ascendentes, do ponto de menor pressão até o ponto onde a linha passa a ser vertical, na Figura 2, ou horizontal, na Figura 3, são representações das linhas de pressão de saturação da mistura à temperatura constante, pois ilustra o limite da região monofásica da mistura. Partindo-se desse raciocínio e lembrando que num diagrama P-x o ponto de maior pressão do diagrama é necessariamente o ponto crítico da mistura, como apresentado na introdução, podemos concluir que a maiores pressões que esta, a mistura se encontra na região de estado supercrítico, onde ocorre completa miscibilidade. Portanto, Thomas *et al.* (1982) estavam corretos ao afirmar que a pressão limite é a pressão crítica. Pode-se afirmar ainda que nessa região a característica da mistura pode variar gradualmente de líquido para gás com o aumento da quantidade de metano (Brunner, G., 1994)

2.2 Efeito da Temperatura

Em 1988, seis anos após Thomas *et al.*, O'Bryan *et al.* investigaram o efeito da mudança de temperatura na solubilidade utilizando-se óleo Mentor 28. Os pesquisadores analisaram a solubilidade do metano a três temperaturas e concluíram que a solubilidade diminui com o aumento da temperatura, como pode ser observado na Figura 4. No entanto, o trabalho de Thomas *et al.*, Figura 1, nos deixa indícios de que a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, contrariamente às conclusões de O'Bryan *et al.* Essa divergência se deve às características da solubilidade de um componente de baixa volatilidade num solvente supercrítico, pois a altas pressões, a solubilidade aumenta com a temperatura e a baixas pressões a solubilidade diminui (Brunner, G., 1994). Realmente, até 2800 psia, pressão máxima verificada por O'Bryan *et al.*, não é possível notar a variação da solubilidade com a temperatura para as isotermas de 311 K (38 °C), 366 K (93 °C) e 422 K (149 °C) na Figura 2. Para essas temperaturas as isotermas se fundem até 5000 psi, não nos permitindo ter o conhecimento de como a solubilidade varia com a temperatura nessa região, mas acima disso a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura.

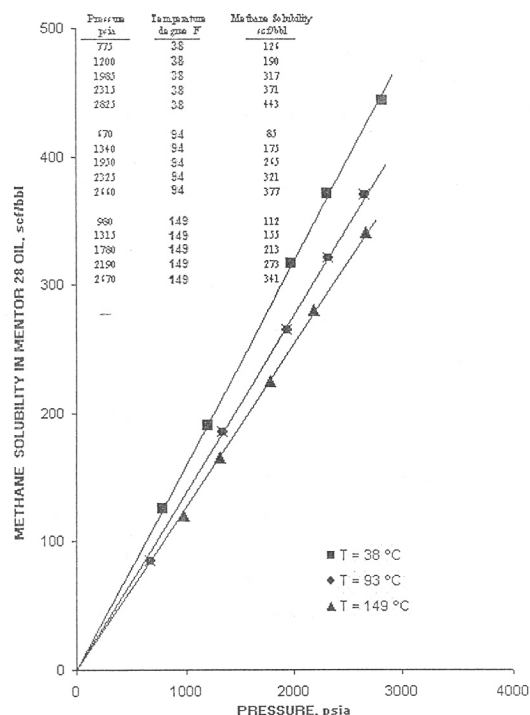


Figura 4. Solubilidade do metano em óleo Mentor 28 às temperaturas de 311, 366 e 422 K.
(O'Bryan *et al.*, 1988)

O estudo realizado por Silva (2004), traz algumas conclusões sobre o efeito da temperatura na solubilidade. Com os experimentos de solubilidade de metano em n-parafina e éster a 70 e 90 °C, ela concluiu que para a faixa estudada, os resultados mostram pouca influência da temperatura sobre a solubilidade do gás no óleo, como pode ser observado na Figura 5. Para estender o estudo sobre a influência da temperatura, Silva (2004) simulou, com o auxílio do software *Winprop* (2004), a pressão de saturação para diferentes frações molares de metano em n-parafina e temperaturas variando de 50 a 150 °C. Os resultados são mostrados na Figura 6, na qual se observa

que a variação devido à temperatura só é significativa para frações molares de metano muito altas, embora a análise da Figura 6 a pressões abaixo de 30 MPa indique relação inversa entre solubilidade e temperatura.

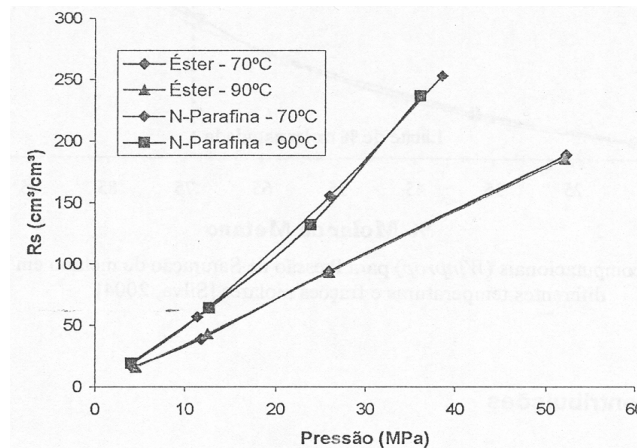


Figura 5. Comparativo da solubilidade de metano em n-parafina e éster (Silva, 2004)

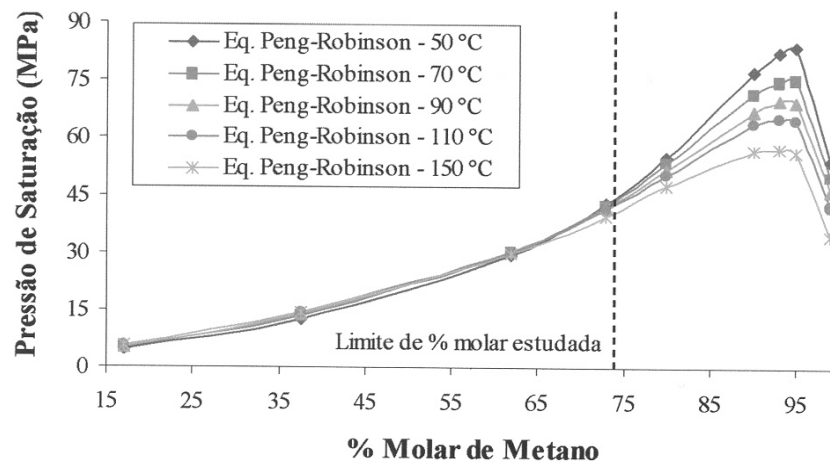


Figura 6. Dados computacionais (Winprop) para pressão de saturação de metano em n-parafina (Silva, 2004)

2.3 Modelos Matemáticos

De forma a se entender o processo de dissolução do gás no fluido de perfuração, particularmente nas condições de pressão e temperatura dentro do poço, são desenvolvidos modelos matemáticos baseados nas equações de estado. Estes modelos são utilizados para gerar uma simulação do comportamento da mistura em condições de pressão e concentração de gás nas quais não é possível obter a descrição experimental devido à limitações dos equipamentos. Desse modo, serão apresentados aqui alguns trabalhos que fizeram uso desse artifício e seus resultados, bem como uma discussão sobre sua confiabilidade.

Além da simulação da solubilidade de metano em óleo diesel n° 2, Thomas *et al.* (1982) realizaram medidas experimentais de pressão de bolha para nove composições metano/diesel a 311 K (38°C). Os autores comparam seus resultados ao uso da equação de estado de Redlich-Kwong na predição do comportamento de fases e propõem ajustes de modo a minimizar desvios quanto à descrição. Na Figura 7 são apresentados os resultados experimentais e a modelagem realizada. Observando-se o gráfico, vemos claramente a significativa melhora obtida, principalmente na região de altas concentrações de metano. Esse fato nos faz questionar o uso de equações de estado na extrapolação de resultados, principalmente para regiões próximas à região crítica (inflexão da curva de pressão de saturação). Nota-se que a diferença de previsão do ponto crítico entre as duas modelagens é da ordem de 40%.

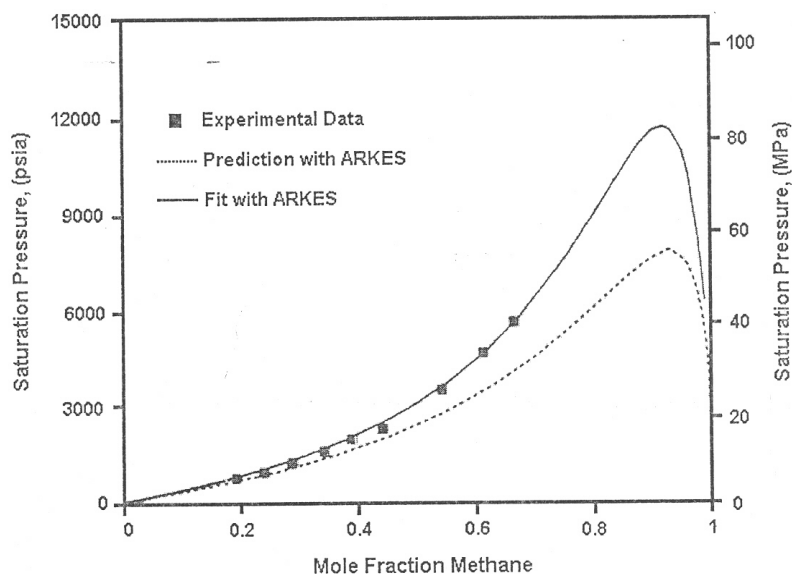


Figura 7. Equilíbrio de fases do sistema metano-óleo diesel a 311,15 K (Thomas *et al.*, 1982)

Marteau *et al.* (1997) atenta para os riscos de se confiar na modelagem dos dados na região próxima à região crítica. O aparato experimental utilizado pelos pesquisadores é uma célula PVT que opera a pressões de até 200 Mpa, associada a um medidor de composição das fases in-situ 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 fase das misturas metano-hexano e metano-benzeno em regiões bem próximas ao ponto crítico da mistura, como se pode observar nas Figuras 8 e 9. Utilizando-se a equação de estado de Peng-Robinson associada com o método de contribuição de grupo desenvolvido por Abdoul e Peneloux (1991), os autores tentam modelar os resultados. Como se observa nas Figuras 8 e 9, para regiões distantes do ponto crítico, ambos os modelos predizem bem os resultados, mas nas proximidades do ponto crítico nenhuma delas representa bem os dados experimentais.

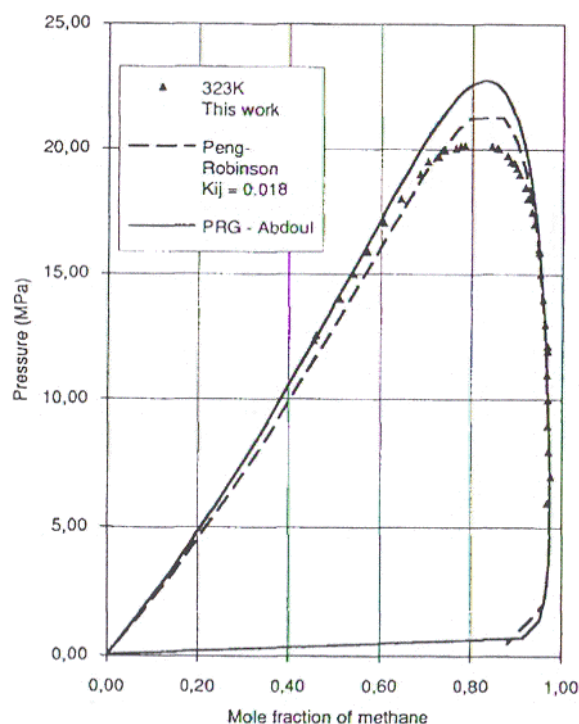


Figura 8. Equilíbrio líquido-vapor da mistura metano-hexano, a 323 K (Marteau *et al.*, 1997)

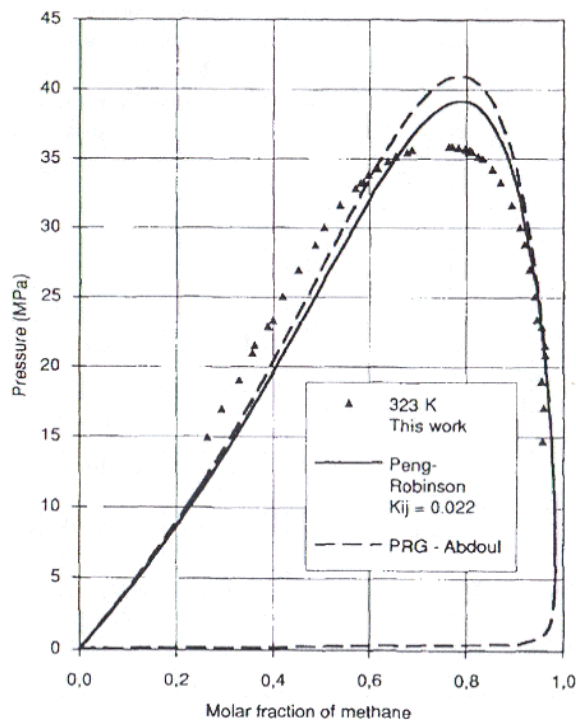


Figura 9. Equilíbrio líquido-vapor da mistura metano-benzeno, a 323 K (Marteau *et al.*, 1997)

Berthezene *et al.* (1999) investigaram o comportamento PVT de mistura de gases a 363 K em quatro óleos diferentes: diesel, mineral, olefínico e éster vegetal. Suas medidas de pressão de saturação foram realizadas a

pressões de até 35 MPa e esses resultados foram utilizados para ajustar a equação de estado de Peng-Robinson. A modelagem do comportamento de fase, Figura 10, apresenta boa concordância com os dados experimentais. Como mostra a Figura 10, 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 prevê 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 a 363 K, 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.

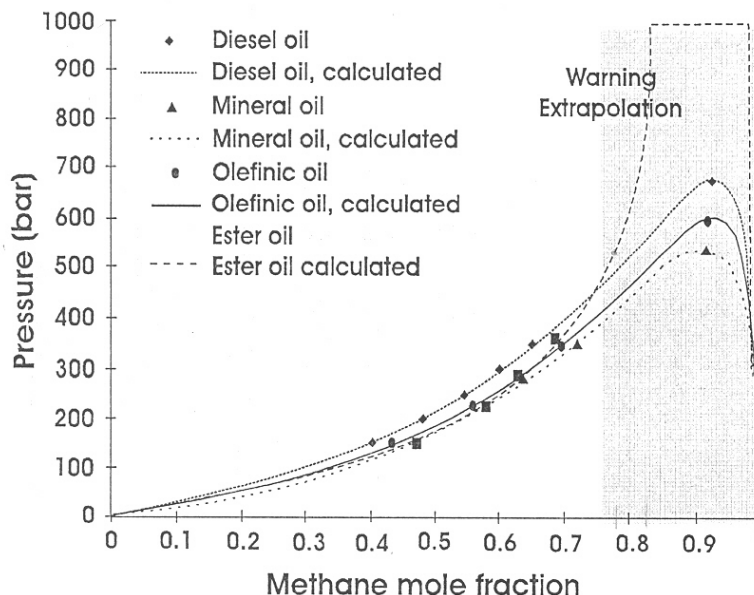


Figura 10. Envelope de fases do metano com 4 bases óleo, medidas e calculadas a 363 K.
(Berthezene *et al.*, 1999)

Com o objetivo de se confirmar as conclusões de Berthezene *et al.* (1999), Bureau *et al.* (2002) realizaram experimentos de solubilidade, a pressões de até 100 MPa, utilizando-se um éster compatível com o utilizado no trabalho de Berthezene *et al.* (1999) e à mesma temperatura (363 K). 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) tentaram visualizar a mais alta pressão de orvalho como uma indicação da posição do ponto crítico. No entanto, até 100 MPa foi possível medir somente pontos de bolha, o que confirma que não há ponto crítico abaixo dessa pressão, como previsto pelas extrapolações de Berthezene *et al.* (1999). Seus resultados são apresentados na Figura 11.

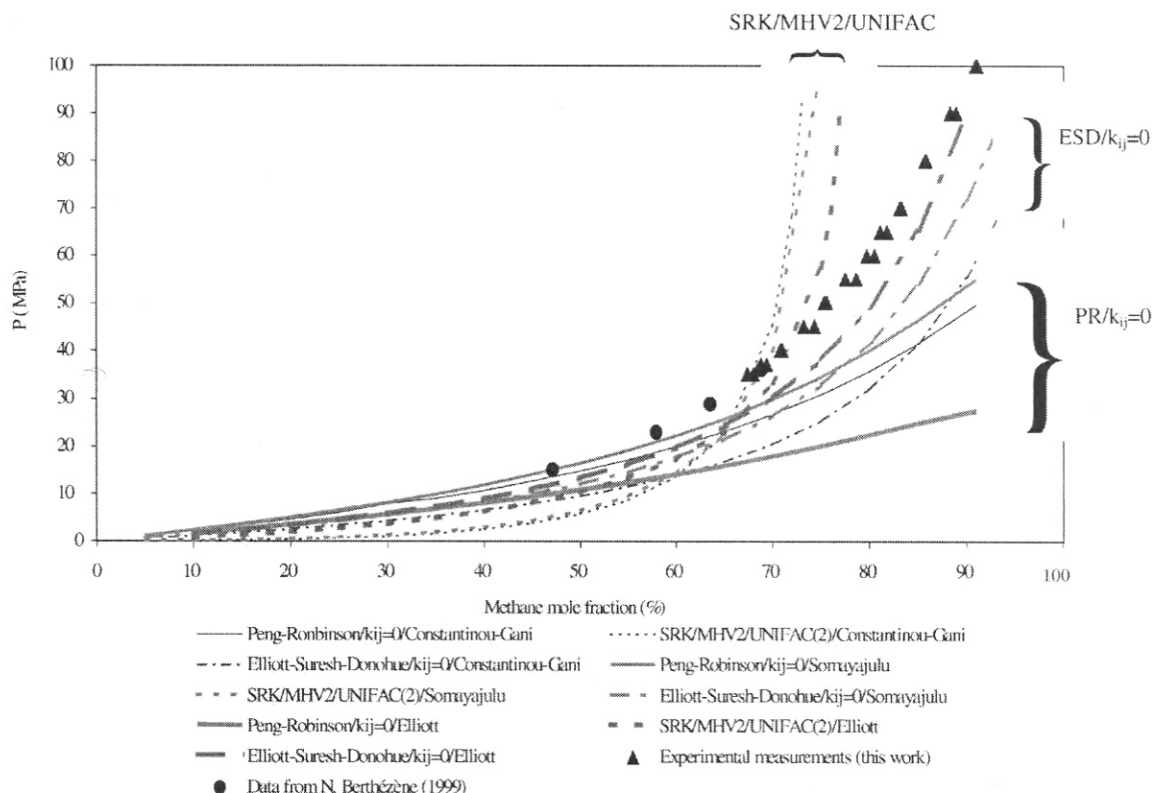


Figura 11. Solubilidade de metano em éster a 363 K. Resultados experimentais e calculados.
(Bureau *et al.*, 2002)

Bureau *et al.* (2002) repetiram o experimento à temperatura de 423 K e foi possível identificar o ponto de orvalho a 80 MPa, mas com uma certa dificuldade relatada pelos autores, por causa da baixa visibilidade da interface gás-líquido ocasionada por se estar se trabalhando numa região muito próxima ao 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 um desses fatores, mas o que Bureau *et al.* (2002) relatam está relacionado ao fato de que na região crítica as propriedades intrínsecas de gás e líquido são idênticas (densidade, viscosidade, índice de refração, etc.), ou seja, nesse ponto não há interface gás/líquido, dificultando-se assim a identificação das fases.

As propriedades do solvente na região próxima à região crítica são diferentes de suas propriedades no estado líquido ou gasoso, longe da região crítica. Nela, as propriedades variam drasticamente com pequenas mudanças de pressão e temperatura, produzindo-se efeitos completamente diferentes nas condições de estado das vizinhanças (Brunner, G., 1994).

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. A densidade de um fluido supercrítico é maior que a dos gases e muito próxima a dos líquidos. Existe um relacionamento direto entre a densidade de um fluido supercrítico e seu poder de solvatação a qual, devido a sua alta compressibilidade, é extremamente dependente da pressão.

Além da investigação experimental do comportamento de fases binário, Bureau *et al.* (2002) modelaram seus resultados através de três equações de estado combinadas com três regras de mistura. Os resultados dessas modelagens são as linhas tracejadas e contínuas, exibidas na Figura 11. Fica claramente percebida a divergência de resultados dos modelos entre si e dos mesmos comparados aos dados experimentais.

Com o exposto, podemos afirmar que a tentativa de previsão de resultados através de extrapolações usando equações de estado e modelos matemáticos ajustados não caracteriza resultados confiáveis. Berthéze *et al.* (1999) acertaram sobre não existir ponto crítico abaixo de 100 MPa para o éster, mas os próprios autores se atentaram para o risco de se confiar nos resultados da extrapolação.

3. CONCLUSÃO

Constatou-se através dos trabalhos apresentados que o efeito da temperatura na solubilidade somente é perceptível para altas pressões e concentrações do gás, condições nas quais a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, embora uma análise sutil na região de baixas pressões (O'Bryan *et al.*, 1988) mostra que a baixas pressões a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento é característico de mistura de hidrocarbonetos de baixa volatilidade com solventes supercríticos.

As limitações dos equipamentos são um exemplo de dificuldade na predição do comportamento de fase na região próxima ao ponto crítico, por ser a região de maior pressão do envelope de fases. O principal fator limitante está relacionado ao fato de que na região crítica as propriedades intrínsecas de gás e líquido são idênticas (densidade, viscosidade, índice de refração, etc.), ou seja, nesse ponto não há interface gás/líquido.

A discussão sobre os resultados publicados na literatura indica uma necessidade de se obter dados experimentais em faixas mais amplas de pressão e de temperatura, caracterizando-se condições de fundo de poços ATAP. A utilização de dados extrapolados, baseados em modelagem termodinâmica, não caracteriza uma prática confiável, principalmente na previsão de propriedades de fluidos na região crítica. Esse aspecto pode ser comprovado, considerando-se os trabalhos de Marteau *et al.* (1997) e Bureau *et al.* (2002).

4. REFERÊNCIAS

- ABDOUL, W. and A. PENNELOUX, Fluid Phase Equilibria, 68 (1991) 47.
- 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 23. 71-81. 1999.
- BRUNNER, G.: **Gas extraction – An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**, Alemanha, 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. 29 Sep. – 2 Oct. 2002.
- LIMA, H. R.: **A Dynamic Model of Well Hydraulics in Deepwater Riserless Drilling Operations Using Syntetic 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 129, 285-305, 1997.
- 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.
- SILVA, C.T.: **Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração**, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Dissertação (Mestrado), 2004.
- 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, Sept. 26-29. 1982.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Petróleo Brasileiro S.A. e à FINEP/CT-PETRO pelo suporte financeiro contínuo às pesquisas do grupo.

A bolsa de estudos de mestrado é fornecida pelo CEPETRO/UNICAMP e a infra-estrutura de pesquisa pelo DEP/FEM/UNICAMP.

Fatores de conversão de pressão

1 bar	0,1 MPa	14,5 psi
10 bar	1 MPa	145 psi
0,069 bar	0,0069 MPa	1 psi

Escala de temperatura

$$T_F = 1,8 \times T_C + 32$$

$$T_K = T_C + 273$$

VAPOR-LIQUID MIXTURE BEHAVIOR AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURES: A REVIEW DIRECTED TO DRILLING ENGINEERING

This work involves the discussion about the thermodynamic behavior of vapor-liquid mixtures at wellbore conditions (high pressure and temperature - HPHT), found in drilling operations in Santos Basin. The literature search about the interaction of gas and organic fluids used in drilling operations and the analysis of the thermodynamic proprieties of these vapor-liquid mixtures aim to find the state of the art about the treatment of the problem under supercritical conditions. The vapor-liquid mixture behavior describes a phase envelope in a P-T-X diagram (pressure-temperature-molar fraction of solute) inside of what there are two phases, vapor and liquid. Above the critical pressure of the mixture, at a certain temperature, we have only one phase region, where total miscibility is verified, the supercritical region. The extreme pressure and temperature conditions into the wellbore can overcome supercritical conditions, the state at which the mixture acquire an intermediate behavior between vapor and liquid that, among other alterations of proprieties, the solubility increases (what is worrisome for a kick detection, which can cause drastic consequences due to a unsuccessful well control operation). There is a very limited amount of phase equilibrium data for supercritical solvents and high molecular weight n-alkanes. The existing data for the critical region are generally incomplete. As the wellbore conditions can reach 100 MPa and 500 K, it is important to increase the pressure and temperature range to study the mixture behavior above critical conditions. The article also discusses the drawbacks associated with the extrapolation of measured data, to represent supercritical behaviour.

Supercritical fluids, Solubility, Drilling, High Temperature and High Pressure

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.