

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**MÉTODOS DE PREDIÇÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE (PMM) DO CO₂
EM FLUIDOS DE RESERVATÓRIO**

AUTORES:

LUIS AUGUSTO MEDEIROS RUTLEDGE

LUCIANA BARREIROS DE LIMA

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE ESTÁCIO DE SÁ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

MÉTODOS DE PREDIÇÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE (PMM) DO CO₂ EM FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Abstract

The improved recovery of petroleum using supercritical carbon dioxide (CO₂) is a research area of great interest in the development of mature fields and especially in the Brazilian pre-salt fields due to the large amount of CO₂ present in the gas produced and the need for injection into the reservoir to minimize the environmental impact caused by release of greenhouse gases. In general, CO₂ in reservoir conditions is in the supercritical state and in this condition presents a high solvency power for the reservoir fluid. The solubilization of supercritical CO₂ in the oil generates swelling and reduction of oil viscosity, resulting in increased production and recovery factors. For an increase in the efficiency of the CO₂ injection process, the Minimum Miscibility Pressure (PMM) is a parameter of fundamental importance in the design and injection operation. Experimentally, the PMM can be obtained through Slim Tube, Rising Bubble or Visual Cell PVT (Pressure-Volume-Temperature) methods, however, these equipments are very time consuming and have a high operating cost and consequently require careful planning. Correlations for PMM prediction are therefore fundamental for good experimental planning and consequently reduce the time and cost of these experiments. In this work, ten (10) of the main correlations available in the scientific literature were evaluated qualitatively to estimate the PMM of CO₂ in a reservoir fluid of Brazilian petroleum field, for that, a computer program was developed using MAPLE mathematical software. The results characterized the effects of temperature and oil composition parameters on the PMM and showed the need to obtain experimental data of the PMM of CO₂. No experimental data of PMM has been found for Brazilian oils, demonstrating the need to perform these measurements for oil samples from Brazilian oil fields, especially pre-salt fields.

Keywords: Correlation, Miscibility, Reservoirs, Oil.

Introdução

De especial interesse em nosso estudo encontra-se o processo de injeção de CO₂ em reservatórios *offshore*. Este método de injeção tem por objetivo alcançar a miscibilidade completa entre os fluidos contidos no poço e o dióxido de carbono injetado. Quanto maior a interação entre as fases menor a resistência ao fluxo dos fluidos nos poros. Um referencial importante para a técnica de injeção miscível de CO₂ é o estudo da Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM). Este importante parâmetro fornece a menor pressão de injeção de CO₂ para se atingir a miscibilidade com o fluido de reservatório e não existência de interface entre eles. Dessa forma, a PMM do CO₂ num óleo é determinante para se prever a eficácia ou não deste procedimento.

Uma forma de previsão de Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) é através de correlações empíricas. Por ser um importante parâmetro de baixo custo, correlações matemáticas são amplamente utilizadas como referência para prever o comportamento de acumulações de hidrocarbonetos em um reservatório de petróleo e gerar estudos de seu desempenho. Correlações para modelar comportamento de fluidos de reservatórios permitem auxiliar no mapeamento do escoamento e na recuperação de fluidos em meios porosos, obedecendo a determinadas condições litológicas das acumulações. Estas

ferramentas matemáticas são fundamentais para auxiliar na caracterização de reservatórios e propriedades petrofísicas que norteiam os poços. A eficácia destes estudos está diretamente relacionada com informações precisas de composição dos fluidos, condições de temperatura e pressão do reservatório e grau API do óleo em estudo. Através disto é possível selecionar os reservatórios adequados que responderão de forma eficaz ao método de injeção miscível.

Pela variedade de reservatórios de petróleo com composições distintas de hidrocarbonetos e que se encontram nas mais variadas condições de pressão e temperatura se torna difícil utilizar uma correlação que se aplique de forma eficaz para todos os casos. Este trabalho teve como objetivo principal realizar pesquisa bibliográfica e selecionar importantes correlações disponíveis na literatura, e como objetivos específicos compilar e comparar os resultados gerados, verificando as correlações que apresentam maior precisão e confiabilidade. As variáveis inseridas para os cálculos de PMM foram: temperatura, temperatura crítica, pressão de vapor, composição das frações leves (C_1 , N_2), frações intermediárias ($C_2 - C_6$), frações pesadas (C_{7+}) do fluido de reservatório, grau API, razão gás-óleo inicial e ponto de bolha. Para este trabalho o *software* MAPLE foi utilizado para comparar os resultados gerados.

Metodologia

O *software* MAPLE é constituído das principais equações da literatura para predição da Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) de CO_2 puro e contaminado com outros gases (metano, etano etc.). Este software foi utilizado para realizar os cálculos das correlações selecionadas para este trabalho. A literatura apresenta várias correlações empíricas desenvolvidas para determinação de Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) de misturas contendo hidrocarbonetos e CO_2 . Dentre as correlações disponíveis na literatura e que apresentam bons resultados para a previsão de PMM de misturas contendo hidrocarbonetos + CO_2 podemos citar: Cronquist, Lee, Yelling-Metcalf, Orr-Jensen, Glaso, Alston, Emera-Sarma, Shokir, Chen, Ju, Maklavani e Khazam. Os parâmetros estudados que demonstram influenciar na PMM são: temperatura, temperatura crítica, pressão de vapor, composição das frações leves (C_1 , N_2 etc.), intermediárias ($C_2 - C_6$) e pesadas (C_{7+}) do fluido de reservatório. A seguir serão apresentadas as correlações e suas restrições de aplicação.

A correlação (1) proposta por Cronquist (1977) para valores de PMM utilizou óleos com grau API entre 23,7° e 44,8°, faixa de temperatura entre 21,67°C e 120,8°C e MMP entre 7,4 e 34,5 MPa.

$$PMM = 0,11027(1,8T + 32)^{0,744206+0,0011038M_{C_5}+0,0015279x_{VOL}} \quad (1)$$

Em 1979, Lee avaliou que se a pressão mínima de miscibilidade (PMM) for menor que a pressão de bolha (P_b), deve-se considerar para a aplicação da correlação (2) o valor de P_b para a PMM.

$$PMM = 7,3924 \times 10^{2,772-[1519/(492+1,8T)]} \quad (2)$$

A correlação (3) de Yelling e Metcalfe (1980) foi aplicada para óleos com faixa de temperatura entre 35,8°C e 88,9°C. E também considera que quando PMM for menor que o valor de ponto de bolha (P_b) deve-se aplicar este valor (P_b) como PMM.

$$PMM = 12,6472 + 0,01553(1,8T + 32) + 1,24192 \times 10^{-4}(1,8T + 32)^2 - \frac{716,9427}{(1,8T + 32)} \quad (3)$$

A correlação (4) de Orr e Jensen (1984) se encontra bastante limitada uma vez que se aplica para estimar a PMM para reservatórios com temperaturas abaixo que 49°C.

$$PMM = 0,101386 \exp \left[10,91 - \frac{2105}{255,372 + 0,5556(1,8T + 32)} \right] \quad (4)$$

Glazo (1985) considera duas situações para os efeitos dos compostos intermediários (C₂-C₆). Aplicar uma correlação (5) para $x'_{MED} < 18$ mol% e outra correlação (6) para $x'_{MED} > 18$ mol%.

Quando $x_{MED} < 18$ mol%

$$PMM = 5,58657 - 2,3477 \times 10^{-2} M_{C_{7+}} + 1,1725 \times 10^{-11} M_{C_{7+}}^{3,73} \exp^{786,8 M_{C_{7+}}^{-1,058}} (1,8T + 32) \quad (5)$$

Quando $x_{MED} > 18$ mol%

$$PMM = 20,33 - 2,3477 \times 10^{-2} M_{C_{7+}} + 1,1725 \times 10^{-11} M_{C_{7+}}^{3,73} \exp^{786,8 M_{C_{7+}}^{-1,058}} (1,8T + 32) - 0,836 \times x'_{MED} \quad (6)$$

Alston et al. (1985) consideram valores de ponto de saturação determinantes para aplicação de suas correlações (7), (8).

Quando $P_b \geq 0,345$ MPa

$$PMM = 6,0536 \times 10^{-6} (1,8T + 32)^{1,06} (M_{C_{5+}})^{1,78} \left(\frac{x_{VOL}}{x_{MED}} \right)^{0,136} \quad (7)$$

Quando $P_b < 0,345$ MPa

$$PMM = 6,0536 \times 10^{-6} (1,8T + 32)^{1,06} (M_{C_{5+}})^{1,78} \quad (8)$$

As correlações (9) e (10) de Emera e Sarma (2005) são aplicadas para fluidos de reservatórios com faixa de temperatura entre 40,8°C e 112,2°C, pressões no intervalo de 8,28 e 30,2 MPa e $M_{C_{5+}}$ entre 166,2 e 267,5 g/mol.

Quando $P_b \geq 0,345$ MPa

$$PMM = 5,0093 \times 10^{-5} (1,8T + 32)^{1,164} (M_{C_{5+}})^{1,2785} \left(\frac{x_{VOL}}{x_{MED}} \right)^{0,1073} \quad (9)$$

Quando $P_b < 0,345$ mol%

$$PMM = 5,0093 \times 10^{-5} (1,8T + 32)^{1,164} (M_{C_{5+}})^{1,2785} \quad (10)$$

Maklavani et al. (2010) desenvolveram uma correlação (11) para estimar a pressão mínima de miscibilidade (PMM) requerida para o deslocamento miscível através de multi contatos do reservatório de petróleo por injeções de gás de hidrocarbonetos.

$$PMM = 43,664 - 4,542\alpha + 0,689\alpha^2 - 0,132\beta \quad (11)$$

Sendo,

$$\alpha = \frac{X_{c2-c6}^{1,72785} \times X_{c1}^{0,1}}{(1,8T + 32)^{0,5} \times M_{C_{7+}}}$$

$$\beta = Y_{C2+}^{(1.064 + 0.00686 M_{C2+})}$$

A correlação (12) de Chen et al. (2013) é aplicada para óleos nas faixas de temperaturas entre 32,2°C e 118,3°C, pressões entre 6,9 e 28,17 MPa e M_{C7+} abaixo de 249 g/mol.

$$PMM = 3,9673 \times 10^{-2} T^{0,8293} (M_{C7+})^{0,5382} (x_{C1+N2})^{0,1018} (x_{C2-C6})^{-0,2316} \quad (12)$$

Khazam et al. (2016) após várias tentativas desenvolveram uma forma de correlacionar parâmetros fáceis de serem medidos na cabeça do poço em produção e sem necessidade de inserir na correlação (13) o valor do Ponto de bolha (Pb) para seus cálculos. Para este estudo foram utilizadas as faixas de pressão entre 1544 e 6244 psi e a faixa de grau API entre 28 e 50. Esta correlação obteve sua eficácia comprovada após seus resultados serem comparados com 100 medidas PVT que utilizam as seguintes variáveis: pressão de bolha, razão gás/óleo inicial, temperatura e grau API.

$$PMM = 5578 + 10,37 * T + 0,929 * P_b + 10220 * \frac{API}{R_{si}} - 166,3 * API - 8,71 * P_b * \frac{API}{R_{si}} \quad (13)$$

Onde,

- PMM: Pressão mínima de miscibilidade de CO₂ puro, MPa
- T: temperatura do reservatório, °C
- x_{VOL} : Fração molar de componentes voláteis (CH₄ + N₂) no óleo bruto, % molar
- M_{C5+} : Peso molecular de C₅₊ no óleo bruto, g / mol
- M_{C7+} : Peso molecular de C₇₊ no óleo bruto, g / mol
- x'_{MED} : Fração molar de componentes intermediários (CO₂, H₂S e C₂ ~ C₆) no óleo bruto, % molar
- x_{MED} : Fração molar de componentes intermediários (CO₂, H₂S e C₂ ~ C₄) no óleo bruto, % molar
- x_{C1} : Quantidade de metano no óleo, (%)

Resultados e Discussão

Verificou a partir dos cálculos realizados que a Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) aumenta com temperatura e com a concentração de frações de voláteis (metano e nitrogênio) presentes no petróleo e com a massa molar das frações pesadas (C₅₊ e C₇₊), i.e., quanto mais pesado o óleo maior a PMM. A PMM diminui com o aumento da concentração de frações intermediárias (C₂-C₆). A Figura 1 apresenta a dependência das correlações para cálculo de PMM em função da temperatura. A partir desta figura pode-se verificar que a PMM aumenta com a pressão de reservatório. Este comportamento não é observado para a correlação de Maklavani, portanto, esta equação não é recomendada para avaliar o efeito da temperatura na PMM.

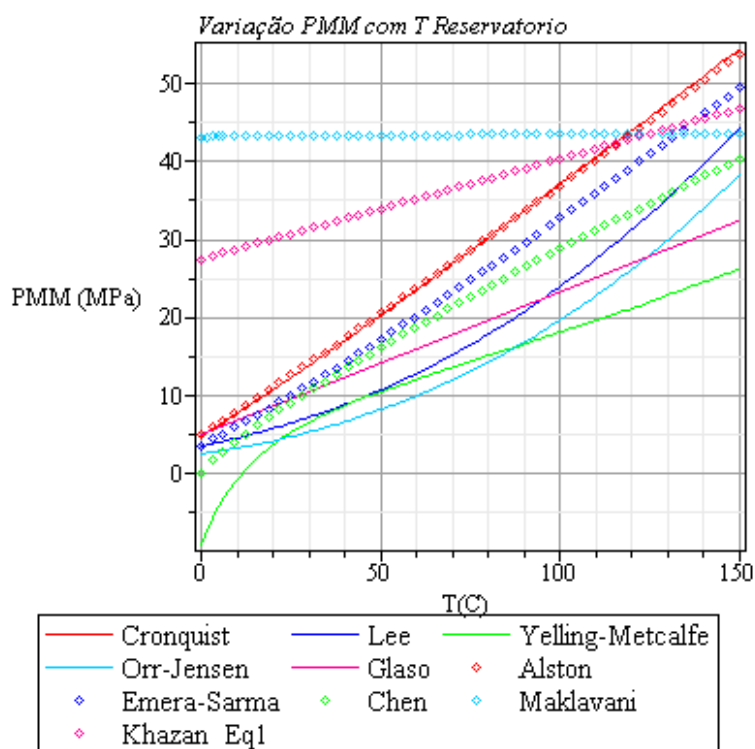


Figura 1 - Pressão Mínima de Miscibilidade em função da temperatura.

A Figura 2 apresenta as correlações para cálculo de PMM percentagem molar em função da concentração de componentes voláteis, x_{VOL} ($CH_4 + N_2$), no óleo. As correlações de Cronquist, Alston e Emera-Sarma são as que utilizam este dado em suas correlações para cálculo de PMM.

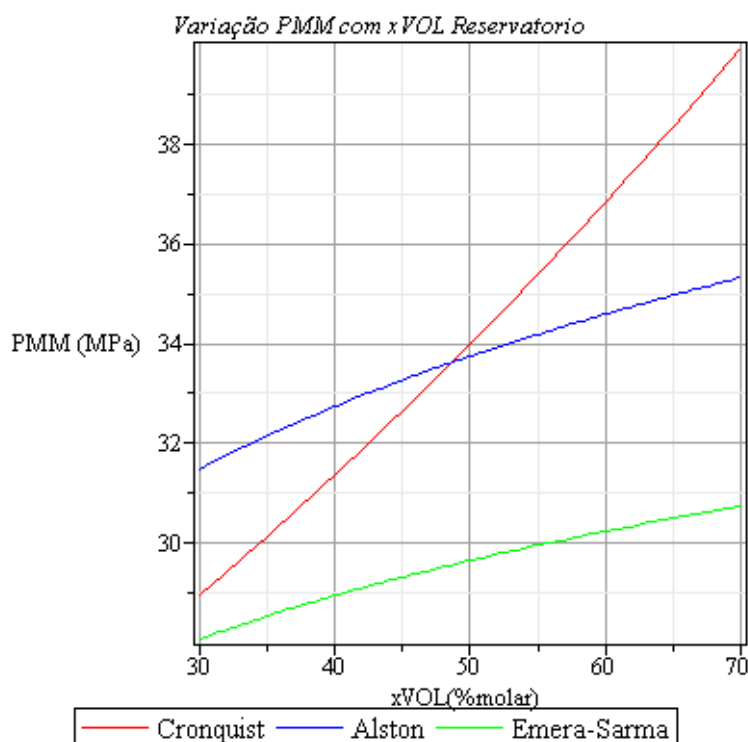


Figura 2 - Pressão Mínima de Miscibilidade em função da concentração de componentes voláteis ($CH_4 + N_2$).

Conclusões

O trabalho desenvolvido propiciou avaliar as principais correlações da literatura para predição da Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) de CO₂ supercrítico em fluidos de reservatório. As correlações são basicamente equações empíricas geradas a partir de dados experimentais de Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) de diferentes conjuntos de óleo. As correlações para predição da PMM são basicamente funções de temperatura e/ou parâmetros de composição do óleo. A temperatura é o dado mais relevante no cálculo da PMM de qualquer óleo e está presente em todas as correlações. As correlações que utilizam, além de temperatura, parâmetros característicos da composição do óleo devem apresentar resultados mais acurados na predição da PMM, entretanto, esta afirmativa deve ser avaliada com dados experimentais.

A equação de Maklavani apresenta uma fraca dependência de temperatura da PMM quando comparada com as demais equações e possibilita estimar a PMM de CO₂ impuro. Na pesquisa bibliográfica não foi identificada qualquer correlação desenvolvida utilizando dados experimentais de PMM de óleos de campos de petróleo do Brasil e não foram identificados dados experimentais de PMM que possibilitassem avaliar os resultados das diferentes correlações, ou mesmo desenvolver uma nova correlação, para óleos brasileiros.

A aplicação das correlações no cálculo da PMM do CO₂ puro a um óleo brasileiro permitiu verificar que as correlações apresentam o mesmo comportamento em relação as diferentes variáveis para o óleo estudado, embora os resultados não coincidam. O MAPLE mostrou ser uma excelente ferramenta matemática para avaliar as correlações para cálculo de PMM. O software desenvolvido é de fácil utilização e pode ser utilizado durante o planejamento experimental para definir condições de operação de testes de laboratório para determinar a PMM de uma amostra de óleo.

A disponibilidade de um software com algumas das principais correlações para a determinação prévia da PMM pode reduzir significativamente o tempo necessário a realização de experimentos, uma vez que possibilita um bom planejamento experimental permitindo iniciar em valores de pressão já próximos ao valor esperado obtido através da correlação.

Como sugestão para continuidade deste trabalho é recomendado medir experimentalmente dados de PMM para óleos brasileiros, especialmente dos campos de petróleo do pré-sal onde a injeção de CO₂ ocorre já nas etapas iniciais de desenvolvimento do campo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada da Escola de Química da UFRJ, a Universidade Estácio de Sá e aos Doutores Ian Hovell e Rogério Lacerda pelos conhecimentos fornecidos.

Referências Bibliográficas

CRONQUIST, C.; *Carbon dioxide dynamic miscibility with light reservoir oils*. Proceedings of the 4th Annual U.S. DOE Symposium, Tulsa, Okla, USA, 1977.

DANESH, A., *PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluid*. Department of Petroleum Engineering, Heriot Watt University, Edinburgh, Scotland, 1998.

GLASO, O. S.; *Generalized minimum miscibility pressure correlation*. Society of Petroleum Engineers journal, vol. 25, no. 6, p. 927–934, 1985.

EMERA, M. K; SARMA, H. K.; *Use of genetic algorithm to estimate CO₂-oil minimum miscibility pressure - a key parameter in design of CO₂ miscible flood*, Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 46, no. 1-2, pp. 37–52, 2005.

KHAZAM, M.; AREBI, T.; MAHMOUDI, T.; FROJA, M.; *A New Simple CO₂ Minimum Miscibility Pressure Correlation*. Department of Petroleum Engineering, University of Tripoli, Tripoli, Libya, 2016.

LEE, J. I.; *Effectiveness of carbon dioxide displacement under miscible and immiscible conditions*. Report RR-40, Petroleum Recovery Institute, Calgary, Canada, 1979.

MAKLAVANI, A. M.; VATANI, A.; MORADI, B.; TANGSIRIFARD, J.; *New minimum miscibility pressure (MMP) correlation for hydrocarbon miscible injections*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas v. (4): p. 011-018, 2010.

ORR, F. M. Jr.; JENSEN, C. M.; *Interpretation of pressure composition phase diagrams for CO₂/crude-oil systems*. Society of Petroleum Engineers Journal, vol. 24, no. 5, p. 485–497, 1984.

ROSA, A.; CARVALHO, J.; SOUZA, R.; XAVIER, DANIEL, J.A.; *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Editora Interciência, p. 808. Rio de Janeiro, 2006.

VERMA, M.K.; *Fundamentals of carbon dioxide-enhanced oil recovery (CO₂-EOR)—A supporting document of the assessment methodology for hydrocarbon recovery using CO₂-EOR associated with carbon sequestration*: U.S. Geological Survey Open-File Report 2015–1071, p. 19. 2015.