

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

UMA ABORDAGEM DO AJUSTE DE DADOS PVT E CÁLCULO DA PMM NO SIMULADOR WINPROP

Rocha¹, P. S., Sacramento², V. S., Costa², G. M. N.

¹ PETROBRAS – Unidade de Negócios da Bahia Av. ACM, 1.113, Itaigara – CEP: 41.859-900 – Salvador – BA, e-mail: psrocha@petrobras.com.br

² Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural (CEPGN) – Universidade Salvador (UNIFACS) Av. Cardeal da Silva, 132, Federação – CEP: 40.220-141 – Salvador – BA, e-mail: gloria.costa@unifacs.br

Resumo – O parâmetro chave para estimar e projetar um deslocamento miscível de um óleo por um gás é a pressão mínima de miscibilidade (PMM). Um método confiável para prever a PMM é de importância crítica na escolha de reservatório com potencial para aplicar a estratégia de deslocamento miscível. As técnicas computacionais para calcular a PMM envolvem a utilização da equação de estado, porém necessitam do ajuste de seus parâmetros. O objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade da predição da PMM realizada no simulador WinProp (Versão Windows do CMG PROP) e sistematizar as várias etapas de ajuste dos parâmetros envolvidos na equação de estado. Para efetuar estes estudos foram realizados experimentos PVT, testes de inchamento com CO₂ e medidas experimentais, usando o *Rising Bubble Apparatus*, da PMM com CO₂ no CEPGN (Centro de Estudo de Petróleo e Gás Natural – UNIFACS).

Palavras-Chave: CO₂; Equação de Estado; Pressão Mínima de Miscibilidade.

Abstract – The minimum miscibility pressure (MMP) is a key-parameter to estimate and project a miscible displacement of oil by gas. A reliable method to predict MMP is critical in its importance to choose reservoirs with potential to the miscible displacement method. Computational techniques to calculate MMP involve the utilization of equations of state, which need to have their parameters adjusted. The main goal of this work is to evaluate the quality of MMP prediction used in the WINPROP simulator (CMG PROP Windows version) and systemize the various steps of parameters adjustment in the equation of state. In order to develop this study, PVT experiments, swelling tests with CO₂ and MMP measurements with CO₂ in a rising bubble apparatus were carried out in the *Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural* (CEPGN) at UNIFACS.

Keywords: Carbon Dioxide, Equation of State, Minimum Miscibility Pressure

1. Introdução

Um método especial de recuperação de petróleo é empregado para atuar no ponto onde o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse empregado. A aplicação adequada de um dos métodos especiais de recuperação permitira que se alcance, em média, de 5 a 10% a mais do óleo original que existia na jazida na época da sua descoberta. Entre os métodos especiais de recuperação mais adequados aos óleos brasileiros estão os métodos miscíveis de deslocamento. Nestes processos, a menor pressão aonde é possível se realizar a miscibilidade entre o solvente e o óleo é conhecida como pressão mínima de miscibilidade (PMM). Entre os solventes usados para os processos miscíveis, o que fornece a menor PMM é o CO₂. A PMM é um fator decisivo na determinação da viabilidade técnica e econômica do processo com injeção de CO₂ miscível, pois se a PMM for maior do que a pressão do reservatório, a miscibilidade não é alcançada e o processo é considerado inviável.

Métodos experimentais para determinar a PMM consomem muito tempo e como consequência, são muito dispendiosos. Este fato qualifica o esforço maciço despendido no desenvolvimento de ferramentas preditivas. Numerosas sugestões são documentos na literatura, entre elas as contidas em simuladores.

A finalidade deste trabalho é sistematizar a determinação da PMM usando-se o programa WinProp-Computer Modelling Group-(Version 2003) – comparando os valores simulados com os dados experimentais obtidos no CEPGN-(Centro de Estudo em Petróleo e Gás Natural - UNIFACS). Este processo resulta também em uma avaliação da qualidade da simulação. Como a simulação utiliza a equação de estado que, por sua vez contém parâmetros a serem ajustados, dados experimentais PVT e testes de inchamento obtidos no CEPGN são usados nesta regressão. No simulador WinProp, o ajuste de todos os parâmetros envolvidos, bem como os pesos atribuídos às propriedades na regressão são realizados simultaneamente, o que requer um estudo de sistematização, não disponível na literatura e objetivo deste trabalho.

2. Método

O cálculo da PMM envolve composição de equilíbrio, estas composições estão sujeitas à restrição de equilíbrio e por, conseguinte ao cálculo do coeficiente de fugacidade, que por sua vez necessita do uso de uma equação de estado para o seu cálculo.

A equação de estado selecionada para a simulação é a de Peng-Robinson, Peng e Robinson (1976) introduzida resumidamente como segue:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (1)$$

Para componentes puros, o parâmetro de energia a (T) pode ser calculada por

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_R, w) \quad (2)$$

Os parâmetros ac e b são expressos em termos de pressão crítica, Pc e temperatura crítica Tc e $\alpha(T_R, w)$ em termos de temperatura, temperatura crítica Tc e fator acêntrico w. Para misturas, os parâmetros a e b são calculados pelas seguintes regras de mistura:

$$a(T) = \sum \sum z_i z_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3)$$

$$b = \sum z_i b_i \quad (4)$$

onde zi e zj são as frações molares dos componentes i e j, e Kij é conhecido como o parâmetro binário de interação.

Peneloux et al. (1982) usou a translação de volume para melhorar a capacidade volumétrica da equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Soave (1972). A contribuição chave de Peneloux et al. (1982) foi mostrar que o volume deslocado não afeta os cálculos de equilíbrio para componentes puros ou misturas e portanto não afeta a capacidade da equação SRK de descrever o equilíbrio líquido-vapor. A translação de volume trabalha igualmente bem com qualquer equação de estado de 2 parâmetros, como por exemplo a equação de Peng-Robinson (1976). A translação de volume resolve o principal problema da equação de estado de duas constantes, previsões volumétricas pobres para líquidos. Um termo de correção simples é aplicado do volume molar calculado pela equação de estado.

$$vol.desl. = v - c \quad (5)$$

onde vol_{desl} é o volume molar corrigido, v o volume calculado pela equação de estado e c a constante específica para o componente.

Para uma mistura multicomponente, é válida a regra linear para c , ou seja:

$$vol_{desl} = v - \sum_i z_i c_i \quad (6)$$

No WinProp o seu banco de dados inclui componentes puros e frações de F6 a F45, sendo as propriedades das frações aquelas fornecidas por Whitson (1983). As propriedades críticas destas frações são calculadas pelas correlações de Kesler e Lee (1976).

É bem sabido que equações cúbicas de estado geralmente não prevêem com precisão dados de laboratório de misturas óleo/gás sem o ajuste de seus parâmetros. É prática freqüente o ajuste das propriedades dos componentes: T_c , P_c , w das frações pesadas e dos parâmetros de interação binária K_{ij} para que haja concordância com dados experimentais. O WinProp usa o procedimento de regressão de Agarwal et al. (1987).

A partir de uma lista especificada de parâmetros, o procedimento ordena os parâmetros tal que os mais sensíveis são usados primeiro. A regressão é realizada minimizando a função objetivo:

$$F = \sum_i [p_i (x_{i,calc} - x_{i,med}) / x_{i,med}]^2 \quad (7)$$

onde $x_{i,calc}$ e $x_{i,med}$ correspondem respectivamente ao valor calculado e ao medido, sendo o peso p_i associado a cada dado ou grupo de dados.

3. Etapas do Ajuste

A modelagem da PMM no WinProp utiliza a simulação célula a célula desenvolvida por Metcalf et al. (1972), sendo que a equação de estado selecionado foi a Peng-Robinson. Para a aplicação da equação de estado no cálculo do equilíbrio de fases para misturas, são necessárias as pressões críticas (P_c) temperatura crítica (T_c) fator acentrico (w) dos componentes e pseudocomponentes e parâmetros de interação binária (K_{ij}). Outra variável a ser analisada é a inclusão ou não da correção de Peneloux et al. (1982), (vol_{desl}), que permite a melhoria da predição da densidade do líquido mantendo porém, a qualidade do equilíbrio líquido-vapor. A predição do comportamento de fases e, por conseguinte, os ajustes dos parâmetros de equação de estado, que serão depois utilizados na simulação da PMM, foram monitorados através dos seguintes experimentos PVT: expansão à composição constante (CCE), liberação diferencial (LD). As propriedades analisadas nestes procedimentos são: fator volume de formação do óleo (Bo), razão de solubilidade (RS), massa específica do fluido (DL). Além destes valores experimentais é disponível também o teste de inchamento (SWE). Estes experimentos para cada óleo, foram realizados no CEPGN usando a célula PVT e o *Rising Bubble Apparatus*. Além dos parâmetros associados a equação de estado foi necessário realizar o ajuste do peso molecular do resíduo pois não dispomos no CEPGN de equipamento para determinação experimental do peso molecular do óleo (osmômetro).

Em todas as etapas, as análises de seus resultados foram efetuadas globalmente, em termos de desvio médio absoluto (DMA), desvio padrão (DP) e os desvios pontuais percentuais nas três pressões mais altas, pois o ajuste visa principalmente a simulação da PMM, não se justificando uma análise pontual em pressões baixas.

O ajuste é realizado em quatro etapas. A primeira etapa consiste em analisar a influência da escolha da composição do óleo em termos de fração molar ou fração mássica. As análises cromatográficas até C_{30}^+ , realizadas no CEPGN são expressas em termos de fração mássica porém, existem as duas opções no simulador WinProp. Nesta etapa nenhuma das propriedades críticas, fator acentrico ou parâmetros de interação binária são ajustados, também a nenhuma propriedade PVT é atribuído um peso diferente de 1. Como não se conhece o peso molecular do óleo e por consequência, o peso molecular do resíduo, varias alternativas foram avaliadas como sendo o peso molecular da fração mais pesada, todas obtidas de Whitson (1983). Para todas as amostras foram selecionadas as seguintes frações: F_{35} , F_{38} , F_{40} , F_{43} e F_{45} . Um ponto relevante a ser observado é que, mesmo que se utilize a composição mássica como dado de entrada, é necessária a atribuição do peso molecular do resíduo, para efeito de sua caracterização. Para todos os óleos examinados a conclusão desta etapa foi a de que, os menores erros são obtidos ao se utilizar a composição em termos de fração mássica, sendo o mais adequado o peso molecular da fração mais pesada correspondente a fração F_{35} .

Na segunda etapa é realizada uma análise da influencia da escolha dos pesos a serem atribuídos as propriedades PVT e teste de inchamento. Na Tabela 1 são apresentados os valores dos pesos e as respectivas propriedades.

Tabela 1 – Valores dos pesos atribuídos na simulação às propriedades PVT e teste de inchamento.

Propriedades	Pesos
RS	2, 5, 10, 20, 40, 60, 80
Bo	2, 5, 10
DL	2, 5, 10
CCE	2, 5, 10
SWE	2, 5, 10, 20, 40, 60, 80

A análise dos resultados, considerando-se as várias opções de combinação dos pesos, mostrou que a atribuição de peso 10 para Bo, CCE e DL, peso 2 para RS e SWE forneceu os menores erros para as 5 amostras simuladas.

Na terceira etapa são realizados ajustes nas propriedades críticas (Tc e Pc), no fator acêntrico (w), no deslocamento de volume fornecido por Peneloux (vol.desl.) para um número variado de frações mais pesadas: 1, 2, 4 ou 6 frações mais pesadas, incluindo-se ou não o metano. Para cada uma das propriedades analisadas: Bo, RS, DL, CCE e SWE, tem-se um conjunto então de 32 opções de ajuste. É importante ressaltar que são mantidas as melhores opções de pesos atribuídos na segunda etapa. Nas 5 amostras analisadas para esta etapa (terceira), a melhor combinação de ajuste é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da avaliação da terceira etapa

Amostra	Variáveis Ajustadas
1	Tc, Pc, w e vol.desl. - 2 Frações com Metano
2	Tc, Pc, w e vol.desl. - 1 Fração com Metano
3	Tc e Pc - 2 Frações com Metano
4	Tc, Pc, w e vol.desl. - 6 Frações com Metano
5	Tc, Pc, w e vol.desl. - 6 Frações sem Metano

A quarta etapa (última) do ajuste consiste em avaliar a influência do parâmetro de interação binária Kij. Foi realizado um estudo considerando-se a interação entre um ou mais frações pesadas (máximo de 4) e CO₂, como também entre metano e a fração mais pesada. Os parâmetros mais adequados, ou seja, que permitiram um menor erro de simulação, são mostrados na Tabela 3. Para todas as amostras estudadas foi suficiente o ajuste entre a fração mais pesada e CO₂, sendo os outros valores do *default* do programa.

Tabela 3 – Resultados da avaliação da quarta etapa

Amostra	Valores do parâmetro de interação Kij
1	-0,134
2	-0,026
3	-0,15
4	-0,15
5	-0,14

É importante observar que, a despeito de numerosas opções de ajuste nas etapas 1 e 2, houve uma normalidade de comportamento para todas as amostras o que se traduz resumidamente como sendo mais adequada a opção de escolha de entrada da composição expressa em termos mássicas, o peso molecular do resíduo aquele correspondente à fração F₃₅ de Whitson (1983) e a atribuição de peso 10 para Bo, CCE e DL e peso 2 para SWE e RS. É importante ressaltar, como mostrado na Tabela 1, que a variedade de pesos atribuídos a RS e SWE foi muito grande, haja vista a dificuldade de simulá-lo. Porém, a despeito desta flexibilidade, o menor peso foi o mais adequado, regulamente para todas as amostras.

Os resultados da avaliação da terceira etapa apresentados na Tabela 2, são também bastante interessantes pois, o amplo universo de opções, ficou bastante resumido, onde deve ser ressaltada a importância do ajuste simultânea das quatro propriedades Tc, Pc, w, e vol.desl. e a necessidade de se reajustar estas propriedades do metano, apesar de ser um componente definido e não um pseudocomponente, como é o caso das frações oriundas do desdobramento do resíduo.

O mesmo comportamento pode ser observado pelos resultados da quarta etapa do ajuste, como pode ser observado na Tabela 3 onde existem até cinco possibilidades de regressão dos parâmetros Kij: o envolvimento de até quatro frações mais pesadas e CO₂ e de uma fração e metano. No entanto, para todas as amostras investigadas, apenas 1 parâmetro foi necessário ser regredido e sempre entre a fração mais pesada e CO₂. Valor negativo de parâmetro de interação Kij não causa estranheza pois, se trata simplesmente de um parâmetro de ajuste da regra de mistura, como pode ser observado na Equação 3, não estando envolvido em nenhum momento um significado físico.

Resumidamente, independente dos resultados da simulação, a possibilidade de se restringir uma enorme gama de ajustes em um número reduzido, comprova a robustez e qualidade das etapas envolvidos na regressão.

4. Resultados e discussão

Os resultados finais das quatro etapas deste ajuste, traduzidos em termos de desvio percentual de pressão mínima de miscibilidade (DPMM%), pressão de saturação (DPsat%), teste de inchamento (DSWE%), razão de solubilidade (DRS%), são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Desvios percentuais finais do ajuste

Amostra	DPMM%	DPsat%	DSWE%			DRS%		
			P3	P2	P1	P1	P2	P3
1	0,254	5,435	3,337	22,344	17,908	4,256	1,331	0,638
2	0,998	0,861	9,657	11,650	15,606	5,183	8,703	14,485
3	1,222	3,435	17,239	22,069	29,086	1,493	9,700	27,876
4	23,103	2,180	19,927	23,105	27,950	15,127	11,432	7,775
5	3,602	0,066	13,760	18,519	23,376	12,864	14,475	4,140

Para o teste de inchamento e razão de solubilidade são apresentados os desvios para as três maiores pressões utilizadas em seus testes, a ordem decrescente de P1 para P3, sendo seus valores não nomeados por razão de sigilo industrial.

Não estão apresentados na Tabela 4 os desvios para Bo e DL pois são insignificantes, menores que 1%. Ao se avaliar a qualidade da simulação da PMM, os resultados mostrados na Tabela 4 demonstram que, com exceção da amostra 4, a qualidade da simulação é excelente. Por outro lado, a pressão de saturação foi muito bem simulado para todas as amostras analisadas. Quanto ao teste de inchamento, os erros foram grandes e, com exceção da amostra 1, foram crescentes com o aumento da pressão, o que implica portanto também no aumento da fração do CO₂ adicionada. O parâmetro mais importante do ajuste no teste de inchamento é o parâmetro de interação binária entre o CO₂ e a fração mais pesada, sendo também o ajuste primordial na PMM. Os resultados demonstram que não existe esta concomitância, como se poderia imaginar, haja vista as excelentes simulações da PMM. Quanto ao RS, com exceção da amostra 3, para a menor pressão a simulação, ou em outras palavras, o ajuste dos parâmetros, se mostrou bastante adequado. Neste caso não foi verificada a homogeneidade de comportamento, ou seja, a diminuição do erro com a diminuição da pressão, como ocorreu com o inchamento. A maior descontinuidade do erro na simulação do RS amostra 3, ocorreu justamente na mistura para a qual os melhores resultados do ajuste na terceira etapa, como mostrando na Tabela 2, foram obtidos excepcionalmente utilizando somente Tc e Pc para 2 frações com metano. Em termos gerais, pode-se considerar como sendo o comportamento da amostra 2 o mais bem simulado ao serem avaliadas todas as propriedades, sendo o valor absoluto do seu parâmetro binário de interação, como mostrado na Tabela 3, o menor de todos os aplicados na regressão.

5. Conclusões

Utilizando dados PVT experimentais, dados experimentais de inchamento e medidas experimentais de PMM para 5 amostras, todos obtidos no CEPGN, foi feita uma avaliação da qualidade da simulação e um estudo da sistematização da regressão no simulador WinProp. O ajuste dos parâmetros críticos, fator acêntrico, deslocamento de volume por Peneloux (1982) e parâmetro de interação binária foi executado através de 4 etapas bem definidas, o que representa um direcionamento na regressão, não disponível na literatura, pois ela é realizada simultaneamente para todas as propriedades envolvidas. Além do direcionamento dos ajustes, os resultados da simulação indicam que, a qualidade da estimativa da PMM é excelente, com exceção de uma amostra, a qualidade da simulação da pressão de saturação, Bo e densidade do líquido, para todas as amostras analisadas, do inchamento e RS para 3 pressões mais altas, que são as mais importantes pois, a finalidade maior é a simulação da PMM.

6. Referências bibliográficas

- AGARWAL, R., Li, Y.-K., and NGHIEM, L., A Regression Technique with Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching, paper SPE 16343, *presented at the SPE California Regional Meeting*, Ventura, California, April 8-10, 1987.
- KESLER, M.G., and LEE, B.I., Improve Predictions of Enthalpy of Fractions, *Hydro. Proc.*, pp. 153-158, March 1976.

- METCALF, R.S.; FUSSELL, D.; Shelton, J.L.; A Multicell Equilibrium Separation Model for the Study of Multiple Contact Miscibility in Rich –Gas Drives; SPE 3995, 1972.
- PENG, D.Y., and ROBINSON, D.B., A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol.15, pp. 59-64, 1976.
- PÉNELOUX, A., RAUZY, E., FREZE, R. A consistent connection for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria*, v.8, p.7-23, 1982.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, p.1197-1203, 1972.
- WHITSON, C. H. Characterizing hydrocarbon plus fractions. *SPE J.*, v.23, n.4, p.683-694, 1983.