



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ANA BEATRIZ DO VALE SILVA

**DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO ÓTIMA DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS DE
RESERVATÓRIO UTILIZANDO O SIMULADOR DE PROCESSOS ASPEN-HYSYS**

FORTALEZA

2017

ANA BEATRIZ DO VALE SILVA

DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO ÓTIMA DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS DE
RESERVATÓRIO UTILIZANDO O SIMULADOR DE PROCESSOS ASPEN-HYSYS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do grau de bacharel em Engenharia de
Petróleo.

Orientador: Prof. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S578d Silva, Ana Beatriz do Vale.
Determinação da Pressão ótima de separação de fluidos de reservatório utilizando o simulador de processos Aspen-Hysys / Ana Beatriz do Vale Silva. – 2017.
90 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Me. Filipe Xavier Feitosa.

1. Simulação. 2. HYSYS. 3. Teste de Sepador. I. Título.

CDD 665.5092

ANA BEATRIZ DO VALE SILVA

DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO ÓTIMA DE SEPARAÇÃO DE FLUIDOS DE
RESERVATÓRIO UTILIZANDO O SIMULADOR DE PROCESSOS ASPEN-HYSYS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo
do Centro de Tecnologia da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do grau de bacharel em Engenharia de
Petróleo.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Filipe Xavier Feitosa (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Vitor Moreira da Rocha Ponte
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. José Francisco Romero Yanes
Universidad Simon Bolivar

Ao meu avô que infelizmente não pôde realizar o sonho de me ver formada, mas que sempre se orgulhou de mim e me apoiou.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmão por todo o apoio e amor a mim dedicado e toda a compreensão durante o tempo que precisei para elaborar esse trabalho.

Agradeço meu orientador, Prof. Filipe Xavier, por aceitar me orientar de coração aberto, colaborando significativamente para a elaboração desse trabalho.

Aos meus amigos Lucas Saraiva, Marcelo Fossile, Mariana Rabelo, Karollyny Roger, Rayanne Albuquerque, Lyvia Dayane, Isabele Gomes e Hilanna Fossile, Thays Câmara e Vanessa Araújo, por sempre me apoiarem, ficarem ao meu lado e acreditarem em mim ao longo desses vários anos me provando a cada dia que "para sempre" existe.

Aos amigos que fiz ao longo dos anos de curso e com quem enfrentei esse desafio chamado graduação e sem os quais tudo teria sido mais difícil, Ana Lídia Almeida, Aline Arruda, Ewerlane Castro, Lía Zíngara, Lysle Márjory, Heitor Pereira, Manuel Rodrigues e Matheus Silva, obrigada.

Às amigas que fiz graças ao Kingdom Fansubs e com quem tenho o prazer de conversar e aprender diariamente e que me incentivam, torcem por mim e me aguentam 24 horas por dia. Em especial à Jennifer Cavallari por recentemente me lembrar que erros devem ser corrigidos e não ignorados.

Aos amigos que fiz do outro lado do planeta e que contribuíram enormemente para o meu crescimento pessoal. Clara, Luíza, Ana Paula, Nicolas, Erick, Tiago, Luis Paulo, Anely, obrigado por terem tido coragem de encarar a Coreia do Sul e por terem se tornado minha família mesmo que por pouco tempo.

À todos os professores que contribuíram para o meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal. Por não terem apenas se dedicado a ensinar, mas a me fazerem aprender. Muito obrigada!

A todos, que foram importantes durante essa trajetória: meus amigos e familiares.

"O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano."

(Isaac Newton)

RESUMO

A fim de maximizar os lucros obtidos com a exploração de reservatórios de petróleo, é essencial que a separação primária dos fluidos seja feita da forma mais eficiente possível. Assim a escolha da pressão de separação que maximize a densidade API e minimize o fator volume de formação e a razão gás-óleo torna-se fator chave durante o processo de separação primária dos fluidos produzidos. Neste trabalho, foi utilizado o simulador de processos Aspen-HYSYS para encontrar o ponto ótimo de separação de três fluidos de reservatório. Primeiramente foi feita a avaliação da precisão dos pacotes termodinâmicos de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Chao-Seader e Grayson-Streed disponíveis no simulador comparando os resultados obtidos na simulação com resultados experimentais disponíveis na literatura a fim de determinar que modelo geraria o menor erro relativo percentual. Os quatro modelos apresentaram comportamento semelhante ao comportamento dos dados experimentais. A pressão ótima de separação dos fluidos foi calculada utilizando o modelo termodinâmico de Grayson-Streed que mostrou gerar erros relativos menores. As pressões obtidas mostraram ser maiores para os fluidos que possuíam maior quantidade de gás.

Palavras-chave: Simulação. HYSYS. Teste de separador. Pressão do separador

ABSTRACT

In order to maximize the profits obtained from the exploration of oil reservoirs, it is essential that the primary separation of the fluids was done as efficiently as possible. Thus, choosing the separation pressure that maximizes a density API and minimizes formation volume and a gas-oil ratio becomes a key factor during the primary separation process of the produced fluids. In this work, the Aspen-HYSYS process simulator was used to find the optimum point of separation for three reservoir fluids. Firstly, was made an evaluation of the accuracy of the Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Chao-Seader and Grayson-Streed thermodynamic packages available in the simulator comparing the simulation results with experimental results available in the literature to determine witch model would generate the smallest percentage relative error. The four models presented similar behavior to the behavior of the experimental data. The optimum fluid separation pressure was calculated using the Grayson-Streed thermodynamic model, which showed the smallest relative errors. The pressures obtained were shown to be higher for the fluids that had the highest amount of gas.

Keywords: Simulation. HYSYS. Separator teste. Separator pressure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geologia do petróleo	18
Figura 2 – Diagrama de Fases	22
Figura 3 – Vaporização de uma substância pura	24
Figura 4 – Diagrama pressão x volume de uma substância pura	25
Figura 5 – Diagrama de Fases de uma Mistura	26
Figura 6 – Condensação Retrógrada	27
Figura 7 – Envelope de Fases de um <i>Black Oil</i>	28
Figura 8 – Envelope de Fases de um Óleo Volátil	29
Figura 9 – Envelope de Fases de um Gás Retrógrado	30
Figura 10 – Envelope de Fases de um Gás Úmido	31
Figura 11 – Envelope de Fases de um Gás Seco	32
Figura 12 – Equipamentos para realização de cromatografia gasosa	35
Figura 13 – Propriedades PVT mensuradas com Experimentos PVT	38
Figura 14 – Expansão a composição constante	39
Figura 15 – Expansão a composição constante	40
Figura 16 – Liberação Diferencial	42
Figura 17 – B_o em função da pressão	44
Figura 18 – R_s em função da pressão	44
Figura 19 – Depleção a volume constante	45
Figura 20 – Teste de Separador	46
Figura 21 – Resultados de Testes de Separador	48
Figura 22 – Resultados de GOR utilizando-se o modelo de Grayson-Streed	70
Figura 23 – Resultados simulados e experimentais	71
Figura 24 – Resultados simulados do Caso 2	72
Figura 25 – Resultados simulados do Caso 3	73
Figura 26 – Resultados simulados do Caso 4	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes propostos por Grayson-Streed para a Equação 2.50	55
Tabela 2 – Good Oil Company Well N ^o 4	59
Tabela 3 – Propriedades Corrente de Alimentação Caso 1	59
Tabela 4 – Propriedades Corrente de Alimentação Caso 1	60
Tabela 5 – Relatório AMH-LA-990501	60
Tabela 6 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 2	60
Tabela 7 – Relatório CHT-LA-930201	61
Tabela 8 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 3	61
Tabela 9 – Relatório CHT-LA-971001	62
Tabela 10 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 4	62
Tabela 11 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi	64
Tabela 12 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi	64
Tabela 13 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi	65
Tabela 14 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi	65
Tabela 15 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi SRK	65
Tabela 16 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi SRK	66
Tabela 17 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi SRK	66
Tabela 18 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi SRK	66
Tabela 19 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi Chao-Seader	67
Tabela 20 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi Chao-Seader	67
Tabela 21 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi Chao-Seader	67
Tabela 22 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi Chao-Seader	68
Tabela 23 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi Grayson-Stred	68
Tabela 24 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi Grayson-Streed	69
Tabela 25 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi Grayson-Streed	69
Tabela 26 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi Grayson-Streed	69
Tabela 27 – Escolha do modelo mais eficiente baseado na soma dos erros relativos percentuais	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DVC	Depleção a Volume Constante
ECC	Expansão a Composição Constante
FVF	Fator Volume de Formação
GC	Cromatografia Gasosa
GOR	Razão Gás-óleo
LD	Liberção Diferencial
PEV	Pontos de Ebulição Verdadeiros
PR	Peng Robinson
PV	Pressão <i>versus</i> Volume
PVT	Pressão Volume Temperatura
RK	Redlich e Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_0 - A_9$	Coefficientes da correlação de Grayson-Streed
a, a_c, a_{ij}, a_{ji}	Parâmetro do termo atrativo da equação de estado
b, b_i, b_{ij}, b_{ji}	Parâmetro do termo repulsivo da equação de estado
B_o	Fator volume de formação do óleo
B_{oSb}	Fator volume de formação do óleo no ponto de bolha do separador
c_o	Compressibilidade isotérmica do óleo
K	Razão de equilíbrio
$k_{ij}, k_a, k_b, k_{aij}, k_{bij}$	Parâmetros de interação binária
L_v	Calor de vaporização
M_i	Massa molar do componente i
M_j	Massa molar do componente j
M_+	Massa molar da fração "plus"
M_{oil}	Massa molar do óleo
MW_g	Massa específica do gás
m	Função do fator acêntrico a ser utilizada na equação de estado
N	Número total de componentes
P	Pressão
P_{sat}	Pressão de saturação do óleo
p_v	Pressão de vapor
p_{vr}	Pressão de vapor reduzida
P_c	Pressão crítica
P_r	Pressão reduzida
$Q, Q1$	Calor adicionado ao separador
R	Constante universal dos gases
R_s	Razão de solubilidade do gás
R_{sSb}	Razão gás óleo no ponto de bolha do separador

R_{sb}	Razão de solubilidade do gás na pressão de bolha
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
T	Temperatura
V	Volume
V_{Mg}	Volume de um mol de gás
V_{ML}	Volume de um mol de líquido
V_{rel}	Volume relativo
V_{total}	Volume total do óleo
V_{sat}	Volume de saturação
V_{liq}	Volume de líquido
V_{std}^{dif}	Volume de óleo residual da liberação diferencial
V_N^{oil}	Volume de óleo do estágio N
V_{std}^{oil}	Volume de óleo em condições padrões
$V_{std,n}^{gas}$	Volume de gás liberado no estágio n em condições padrões
$V_{std,i}^{gas}$	Volume de gás liberado no estágio i em condições padrões
V_{sep}^{gas}	Volume de gás deixando o separador
V_{tank}^{gas}	Volume de gás deixando o tanque de armazenagem
V_{tank}^{oil}	Volume de óleo no tanque
w_i	Fração mássica do componente i
Z	Fator de compressibilidade
Z_i	Fração molar do componente i
z_i, z_j	Frações molar dos componentes i e j
α	Função de correção do termo atrativo da equação de estado
ΔH	Variação de entalpia
δ	Parâmetro de solubilidade
γ_g	Densidade do gás
γ_{tank}^{oil}	Densidade do óleo no tanque

γ	Coeficiente de atividade
v°	Coeficiente de fugacidade na fase líquida
ω	Fator acêntrico
ρ_+	Massa específica da fração "plus"
ρ_{oil}	Massa específica do óleo
φ	Coeficiente de fugacidade na fase vapor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	INTRODUÇÃO AO PETRÓLEO	18
2.2	COMPORTAMENTO DE FASES	21
2.2.1	COMPORTAMENTO DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS	22
2.2.1.1	<i>Vaporização de uma Substância Pura</i>	23
2.2.2	COMPORTAMENTO DE FASES DE UMA MISTURA	25
2.3	FLUIDOS DE RESERVATÓRIO	27
2.3.1	TIPOS DE RESERVATÓRIO	28
2.3.1.1	<i>Black Oil</i>	28
2.3.1.2	<i>Óleos Voláteis</i>	29
2.3.1.3	<i>Gás Retrógrado</i>	30
2.3.1.4	<i>Gás Úmido</i>	31
2.3.1.5	<i>Gás Seco</i>	32
2.4	ANÁLISE COMPOSICIONAL	32
2.4.1	MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UM FLUIDO DE RESERVATÓRIO	33
2.4.1.1	<i>Separador Gás e Líquido</i>	33
2.4.1.2	<i>Blow-Down</i>	34
2.4.1.3	<i>Determinação Direta</i>	34
2.4.2	TÉCNICAS DE ANÁLISE COMPOSICIONAL	34
2.4.2.1	<i>Cromatografia Gasosa</i>	34
2.4.2.2	<i>Pontos de Ebulição Verdadeiros</i>	35
2.4.3	CONVERSÃO DE COMPOSIÇÃO MÁSSICA EM COMPOSIÇÃO MOLAR	36
2.5	EXPERIMENTOS PVT	37
2.5.1	EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE	38
2.5.2	LIBERAÇÃO DIFERENCIAL	41
2.5.3	DEPLEÇÃO A VOLUME CONSTANTE	45
2.5.4	TESTE DE SEPARADOR	46
2.5.4.1	<i>Condições ótimas de separação</i>	47

2.6	EQUAÇÕES DE ESTADO	48
2.6.1	<i>EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO</i>	48
2.6.1.1	<i>Substâncias puras</i>	49
2.6.1.2	<i>Misturas</i>	52
2.6.2	<i>CORRELAÇÕES DE CHAO-SEADER E GRAYSON-STREED</i>	53
2.7	SIMULADOR ASPEN HYSYS	55
2.7.1	<i>MÉTODO MESH</i>	56
3	METODOLOGIA	57
3.1	SIMULAÇÕES NO ASPEN-HYSYS	57
3.2	CASOS SIMULADOS	58
3.2.1	<i>CASO 1 - GOOD OIL COMPANY WELL Nº 4</i>	58
3.2.2	<i>CASO 2 - GARDEN BANKS BLK 260 WELL OCS G07462 A006S0B0</i>	59
3.2.3	<i>CASO 3 - WEST DELTA 27A WELL OCS G04773 - A009S0B0</i>	61
3.2.4	<i>CASO 4 - FUJI WELL OCS G08879 - 001S0B0</i>	62
4	RESULTADOS	64
4.1	CASO 1 - GOOD OIL COMPANY WELL Nº 4	64
4.1.1	<i>Peng-Robinson</i>	64
4.1.2	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>	65
4.1.3	<i>Chao-Seader</i>	67
4.1.4	<i>Grayson-Streed</i>	68
4.2	CASO 2 - GARDEN BANKS BLK 260 WELL OCS G07462 -A006S0B0	72
4.3	CASO 3 - WEST DELTA 27A WELL OCS G04773 - A009S0B0	73
4.4	CASO 4 - FUJI WELL OCS G08879 - 001S0B0	74
5	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICES	77
	APÊNDICE A – Definições Matemáticas	77
A.1	Pressão de Vapor de Uma Substância Pura	77
	ANEXOS	77
	ANEXO A – Outras regras de mistura	78
	ANEXO B – Relatórios GeoMark	81
	ANEXO C – Flowsheets das separações simuladas	85

1 INTRODUÇÃO

Como todo e qualquer setor econômico, a indústria do petróleo visa obter o máximo lucro utilizando o menor número de recursos possíveis. Essa visão se estende desde a fase de exploração onde se deseja construir os poços de forma a explorar o máximo do reservatório até as fases de processamento onde deseja-se retirar o máximo de hidrocarbonetos economicamente valiosos do fluido produzido.

O processamento primário dos fluidos de reservatório produzidos visam, portanto, separar o óleo, gás e água, tratar e condicionar os hidrocarbonetos para que possam ser transferidos para as unidades de processamento, refinarias, e tratar a água para ser reinjetada caso o campo utilize esse método de recuperação secundária ou para ser descartada dentro das condições imposta pelo órgão regulamentador.

O principal equipamento utilizado nesse processo são os vasos separadores que podem ser bifásicos ou trifásicos e arrançados tanto em paralelo como em série. A fim de maximizar a produção, ou seja, a quantidade de óleo no tanque de armazenagem, deve-se definir corretamente a quantidade de estágios e as pressões ótimas de separação. A definição da pressão ótima de separação é feita a partir de testes de separadores, um tipo de teste Pressão Volume Temperatura (PVT) realizado com o objetivo de mensurar as quantidades relativas de óleo e gás produzidos quando um fluido de reservatório tem suas condições de pressão e temperatura reduzidas durante processo de produção.

Simuladores de processos como o Aspen HYSYS oferecem um grande banco de dados de propriedades de substâncias puras, pacotes termodinâmicos e métodos de estimação de propriedades que podem ser utilizados para a simulação de testes de separador, bem como para a simulação de toda uma planta de processamento primário. Os resultados da simulação de um processo de separação dependem da modelagem termodinâmica escolhida, que geralmente é feita com base em equações de estado cúbicas ou correlações semi-empíricas, e sua precisão varia de acordo com a composição e tipo do fluido simulado.

Assim, o objetivo deste trabalho é o estudo dos fluidos de reservatório focando em como obter suas propriedades através de experimentos PVT e por fim a utilização do HYSYS na simulação de testes de separador de um fluido a fim de determinar que pacote termodinâmico melhor se adequaria a tais simulações e utilizá-lo para prever as condições ótimas de separação de outros fluidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

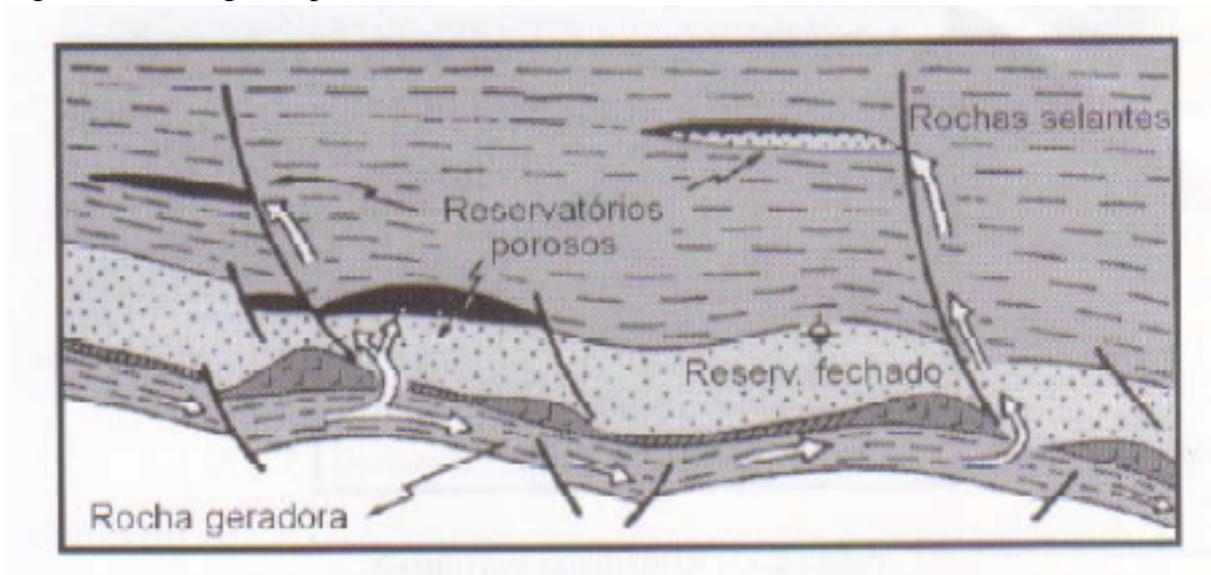
2.1 INTRODUÇÃO AO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos de carbono e hidrogênio, formado milhões de anos atrás quando matéria orgânica vegetal e animal foi depositada no fundo dos oceanos juntamente com areia e rochas formando diversas camadas ao longo da costa e do fundo do oceano. Devido à eventos geológicos, essas camadas foram posteriormente enterradas e sofreram a ação da pressão e temperatura resultando na conversão da matéria orgânica em fluidos de reservatório de petróleo e a areia em rochas. (DANDEKAR, 2006)

A rocha onde o petróleo é formado é chamada de rocha geradora, porém, sendo um fluido, o petróleo pode migrar devido sua baixa densidade através do poros, pequenos canais interconectados, das rochas até encontrar alguma barreira, as trapas, que interrompa essa migração e permita a acumulação do fluido. A rocha de onde o petróleo é produzido recebe o nome de rocha reservatório e a rocha responsável por trapear o petróleo recebe o nome de rocha selante. A maioria das rochas reservatório são areníticas ou carbonáticas devido à sua elevada porosidade, enquanto as rochas selantes constituem-se em sua maioria de folhetos. (THOMAS, 2001)

A Figura 1 exemplifica a geologia de um reservatório de petróleo.

Figura 1 – Geologia do petróleo



Fonte: (THOMAS, 2001)

Considerando o que diz DANDEKAR (2006) acerca das fases presentes em qualquer reservatório:

A maioria dos reservatórios de petróleo contém pelo menos duas fases fluidas, seja gás e água ou óleo e água; entretanto, alguns contém as três fases: gás, óleo e água. Em princípio, se colocados em um recipiente aberto, a segregação gravitacional deveria separar as fases em camadas distintas de acordo com a sua densidade com o gás no topo, seguido do óleo e água. Entretanto, outros parâmetros, como propriedades rocha/fluido e solubilidade, restringem a segregação gravitacional completa.

e o que diz ROSA (2006) acerca da migração dos fluidos

Para conseguir vencer toda a resistência oferecida pelos canais porosos, com suas tortuosidades e estrangulamentos, e se deslocar para os poços de produção, é necessário que os fluidos contidos na rocha reservatório tenham uma certa quantidade de pressão, que é a manifestação mais sensível da energia do reservatório. A situação atual do reservatório, levando-se em conta todo o ambiente composto pela rocha reservatório e seus fluidos, bem como pelas suas vizinhanças, é o que fornece energia necessária para a produção de fluidos.

são identificados três mecanismos básicos de produção de petróleo, são eles: mecanismo de capa de gás, mecanismo de gás em solução e mecanismo de influxo de água.

No mecanismo de capa de gás, os fluidos de reservatório encontram-se com as fases líquido e gás em equilíbrio ocorrendo o acúmulo da fase gás na parte superior do reservatório uma vez que sua densidade é menor que a do líquido. Quando a zona de líquido é colocada em produção e o óleo começa a ser produzido, a pressão do reservatório cai e a zona de gás se expande. Como o gás tem alta compressibilidade, pequenas reduções de pressão acarreta em expansões significativas, assim, o gás passa a ocupar os espaços que antes eram ocupados pelo óleo mantendo a pressão do reservatório elevada por mais tempo. (ROSA, 2006)

No mecanismo de gás em solução, o fluido do reservatório encontra-se apenas na fase líquida. À medida que o óleo vai sendo produzido e a pressão do reservatório cai ocorre a simultânea expansão dos fluidos e a diminuição do espaço poroso e a produção se dá justamente porque não há mais espaço suficiente para conter todo o fluido. Quando a pressão do reservatório atinge a pressão de bolha do óleo, conceito a ser explicado mais à frente, o gás que antes estava dissolvido no óleo começa a se desprender e o reservatório passa a ter fluidos nas fases líquida e gasosa. A partir desse ponto, pode-se dizer que o mecanismo é semelhante ao mecanismo de capa gás com o diferencial de que, a medida que a pressão é diminuída, além de sua expansão há também mais liberação de gás que antes encontrava-se dissolvido no óleo. (ROSA, 2006)

O mecanismo de influxo de água ocorre quando há uma grande acumulação de água em contato com o reservatório de óleo ou gás. Semelhante ao mecanismo de gás em solução, à medida que o óleo ou gás é produzido e a pressão do reservatório cai, ocorre a expansão da água contida no aquífero e a redução do espaço poroso do mesmo. Como não há mais espaço suficiente para conter toda a água, ela invade a zona de óleo e, ao mesmo tempo que desloca o óleo, mantém a pressão do reservatório elevada. (ROSA, 2006)

Apesar dos três tipos de mecanismos apresentados serem os mais comuns, existem também reservatórios em que diferentes mecanismos de produção atuam sem que uma se sobressaia ao outro, diz-se então que produção é decorrente de um mecanismo de produção combinado. (ROSA, 2006)

O hidrocarboneto mais simples encontrado num fluido de reservatório é o metano, CH_4 , componente que se encontra no estado gasoso em condições padrões de temperatura e pressão, porém podem ser encontrados componentes com elevado número de carbono e cadeias complexas. Devido à grande variedade de hidrocarbonetos encontrados na natureza, aqueles com características semelhantes são agrupados em séries, também chamadas classes.

Segundo PEDERSEN e CHRISTENSEN (2007), um componente C_{7+} irá pertencer a uma das seguintes classes.

1. Parafinas: Compostos que possuem apenas ligações simples. Podem ser de cadeia linear, recebendo o nome de n-parafinas ou de cadeia ramificada recebendo nesse caso o nome de iso-parafinas.
2. Naftenos: Também chamados de cicloalcanos, são compostos semelhantes as parafinas, mas com o diferencial de possuírem estruturas cíclicas cujos anéis são conectados por ligações simples.
3. Aromáticos: Compostos que possuem pelo menos um anel aromático em sua estrutura.

Identificar cada composto e sua quantidade presente em um fluido de reservatório requer técnicas complexas e muitas vezes economicamente inviáveis. Para simplificar a caracterização dos óleos, é utilizada a técnica de análise composicional resumida em que composto de um mesmo número de carbono são agrupados em um mesmo grupo. Esse agrupamento geralmente é feito até compostos com seis átomos de carbono já que esses são os que constituem a maior fração do óleo sendo os demais agrupados em um único pseudocomponente chamado heptano plus, C_{7+} . (DANDEKAR, 2006)

Apesar de todo fluido de reservatório de petróleo ser constituído primariamente de carbono e hidrogênio, a grande diferença de constituição molecular ou composição química torna todo fluido de reservatório de petróleo único (DANDEKAR, 2006).

Devido à essa grande variedade de composições e condições em que se encontram, é necessário que os fluidos contidos no reservatório sejam estudados e suas propriedades (B_o , R_s , P_{sat} ...) determinadas a fim de projetar corretamente o método de elevação adequado, os equipamentos de superfícies necessários, as linhas de transporte e ser capaz de fazer previsões de produção.

2.2 COMPORTAMENTO DE FASES

O estado em que um fluido de reservatório é produzido, seja ele líquido, gasoso ou uma mistura das duas fases, é definido pelas condições de pressão e temperatura em que ele se encontra. Como tais fluidos são misturas complexa de hidrocarbonetos e outros compostos não-hidrocarbonetos como H_2S , CO_2 , N_2 , seu comportamento só poderá ser completamente definido se pressão, temperatura, química e composição estiverem definidas. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

O comportamento de fases de uma substância pura ou mistura é entendido, portanto, como as variações de estado, das quantidades em que cada fase está presente e de suas propriedades físicas que a substância ou mistura sofre a medida que sua pressão, temperatura e composição variam. Em um reservatório de petróleo, essas propriedades variam constantemente durante toda sua vida produtiva, assim o entendimento do comportamento de fases é de suma importância para que o engenheiro seja capaz de entender como os fluidos de reservatórios de petróleo se comportam e avaliar a recuperação dos mesmos. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

Segundo MCCAIN (1989), fase é definida como qualquer parte homogênea e fisicamente distinta de um sistema que é separada por outra parte do sistemas por uma fronteira bem definida não necessariamente contínua. Sendo assim, um sistema água líquida, gelo e óleo constitui um sistema de três fases fisicamente distintas e homogêneas com fronteiras bem definidas mesmo que duas delas sejam compostas pela a mesma substância.

Considerando-se o comportamento individual das moléculas, pode-se explicar melhor as mudanças em pressão, temperatura e forças intermoleculares. Pressão é o reflexo do número de vezes que uma molécula atinge as paredes do recipiente que as contém, assim, quando

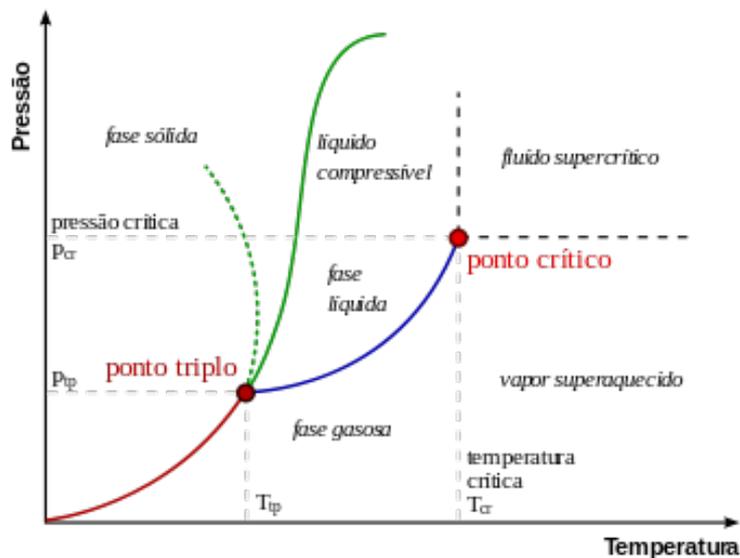
força-se a aproximação das moléculas a pressão aumenta. É isso que acontece quando mais gás é adicionado a um recipiente. Temperatura é a medida do grau de agitação das moléculas, ou seja de sua energia cinética. Então, quando mais energia é fornecida ao sistema, a temperatura aumenta. Por último, as forças intermoleculares são o resultado das forças de atração ou repulsão entre as moléculas que mudam à medida que a distância entre as moléculas mudam. (MCCAIN, 1989)

Para entender como as misturas de hidrocarbonetos presentes nos reservatório de petróleo se comportam, é necessário primeiro entender como se dá o comportamento de substâncias puras à medida que sua pressão e temperatura são alteradas. Esse comportamento é diferente do de sistemas com mais de uma substância, mas seu completo entendimento é essencial para que o comportamento que sistemas multicomponentes seja melhor compreendido.

2.2.1 COMPORTAMENTO DE FASES DE SUBSTÂNCIAS PURAS

As condições em que cada fase de uma substância estará presente estão determinadas no diagrama de fases, gráfico pressão versus temperatura, dessa substância. A Figura 2 abaixo exemplifica o diagrama de fases típico.

Figura 2 – Diagrama de Fases



Fonte: Wikipédia

Nessa figura podemos identificar diversos elementos do diagrama de fases, são eles:

Curva de Sublimação: Identificada na figura como a linha vermelha, essa curva separa as fases sólida e gasosa. Assim, os pontos a esquerda da curva indicam as condições em

que a substância se encontra no estado sólido e os a direita as condições em que a substância encontra-se no estado gasoso. Os pontos sobre a curva, indicam as condições em que as duas fases, sólida e gasosa, coexistem. Essa curva teoricamente se estende até a temperatura e pressão zero e seu limite superior é o ponto triplo.

Curva de Vaporização: Identificada na figura como a linha azul, essa curva separa a fase líquida da fase gasosa, assim, os pontos acima dela indicam as condições em que a substância se encontra no estado líquido e os pontos abaixo as condições em que a substância se encontra no estado gasoso. Além disso, os pontos sobre a curva, indicam as condições em que os dois estados coexistem. Seu limite superior é o ponto crítico da substância.

Curva de Fusão: Identificada na figura como a linha verde, essa curva separa as fases sólida e líquida. Os pontos a esquerda da curva indicam as condições em que a substância se encontra no estado sólidos e os a direita da curva as condições em que a mesma se encontra no estado líquido. Novamente, os pontos sobre a curva, indicam as condições em que ambas as fases coexistem. Seu limite superior não é definido.

Ponto Triplo: É o ponto que representa as condições em que as três fases, sólido, líquido e gás, coexistem.

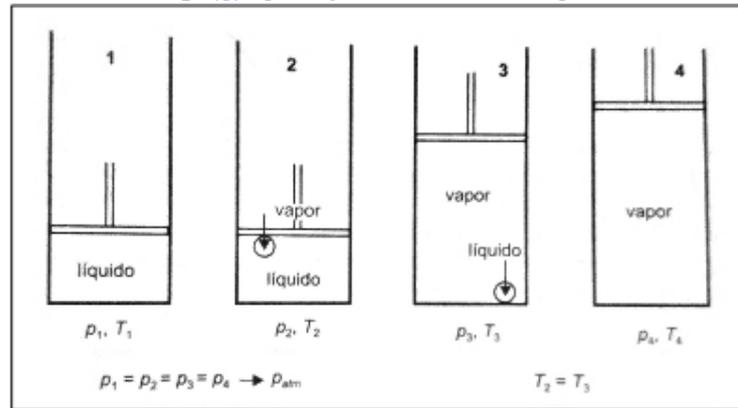
Ponto Crítico: É o ponto que define a pressão e temperatura crítica. Para substâncias puras, a temperatura crítica é aquela acima da qual o gás não pode ser liquefeito independente da pressão aplicada e a pressão crítica é aquela acima da qual líquido e gás não podem coexistir independente da temperatura em que se encontre.

2.2.1.1 Vaporização de uma Substância Pura

A Figura 3 ilustra o que acontece ao se aquecer uma substância pura mantendo-se a pressão constante.

Nas condições iniciais de pressão e temperatura, p_1 e T_1 , a substância encontra-se no estado líquido. A substância é então aquecida até a temperatura T_2 na qual a primeira bolha de gás de forma enquanto todo o restante permanece no estado líquido. Essa temperatura T_2 recebe o nome de temperatura de ebulição ou ponto de bolha da substância a dada pressão. A partir desse ponto, se a substância continuar sendo aquecida, mais bolhas de gás começarão a se desprender do líquido e ela será vaporizada progressivamente até que toda a substância encontre-se no estado gasoso menos uma pequena porção que ainda permanece no estado líquido e as condições de pressão e temperatura permanecem constantes e iguais a do Estágio

Figura 3 – Vaporização de uma substância pura



Fonte: (ROSA, 2006)

2 pois toda a energia fornecida está sendo utilizada para a mudança de fase. Essa condição é representada pelo o Estágio 3. O Estágio 4, representa a situação em que toda a substância foi vaporizada, mas continuou-se aquecendo a substância até que a mesma atingisse um estado de vapor superaquecido.

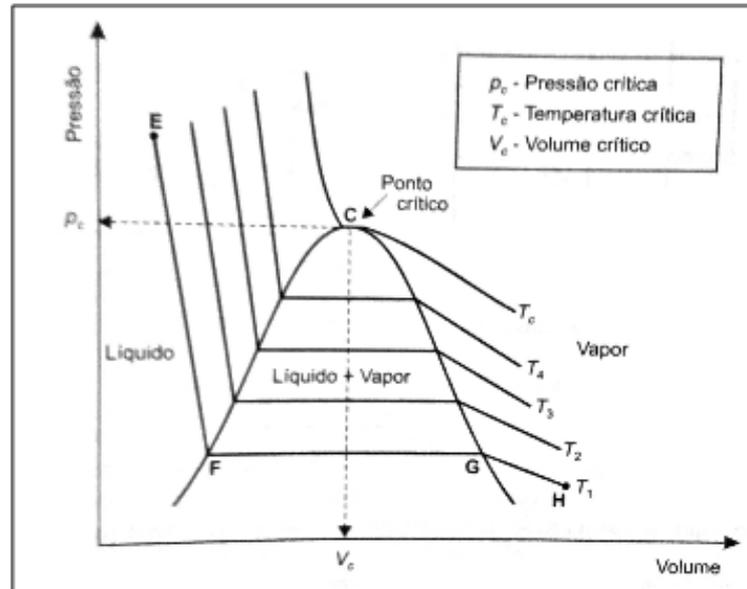
Se o processo inverso foi realizado, ou seja, retirar-se calor da substância a partir da condição de vapor superaquecido mantendo-se a pressão constante, o Estágio 3 representaria agora a condição em que a primeira gota de líquido é formada e dá-se início a condensação da substância. Essa temperatura recebe o nome de temperatura de condensação ou ponto de orvalho da substância a dada pressão. Se a temperatura continuar a ser reduzida, a condensação prosseguirá até que toda a substância tenha passado para o estado líquido.

É fácil notar que para cada valor de pressão, será obtido um valor para a temperatura de ebulição e para a temperatura de condensação e que a mudança de fases ocorre a temperatura constante. A junção dos pontos de temperatura e pressão obtidos forma o diagrama de fases da substância e a junção dos pontos de bolha e orvalho forma a curva de vaporização da mesma. Para substâncias puras, os pontos de bolha e de orvalho coincidem e a pressão neles é igual a pressão de vapor¹ da substância a dada temperatura.

Uma substância pura também pode ser vaporizada mantendo-se a temperatura constantes e variando-se a pressão. Nesse caso, o volume da substância aumenta até que a pressão atinge um valor em que a vaporização inicia-se, chamada de pressão do ponto de bolha. A partir desse valor, ocorre a vaporização da substância sem que haja alteração no valor da pressão. Se repetida para diferentes temperaturas, os resultados das vaporizações podem ser plotados em um gráfico *pressão versus volume* como exemplificado na Figura 4.

¹ Definição encontra-se no Apêndice A.

Figura 4 – Diagrama pressão x volume de uma substância pura



Fonte: (ROSA, 2006)

Nesse gráfico, observa-se que, à medida que a pressão decresce, o volume do líquido aumenta lentamente até ser atingida a pressão do ponto de bolha onde a vaporização dar-se início. A partir desse ponto, a pressão permanece constante, as duas fases, líquido e vapor, passam a coexistir e o volume aumenta rapidamente devido ao aumento da fase vapor. Depois de todo o líquido ser vaporizado, se a pressão continuar a decrescer, haverá a formação de vapor superaquecido.

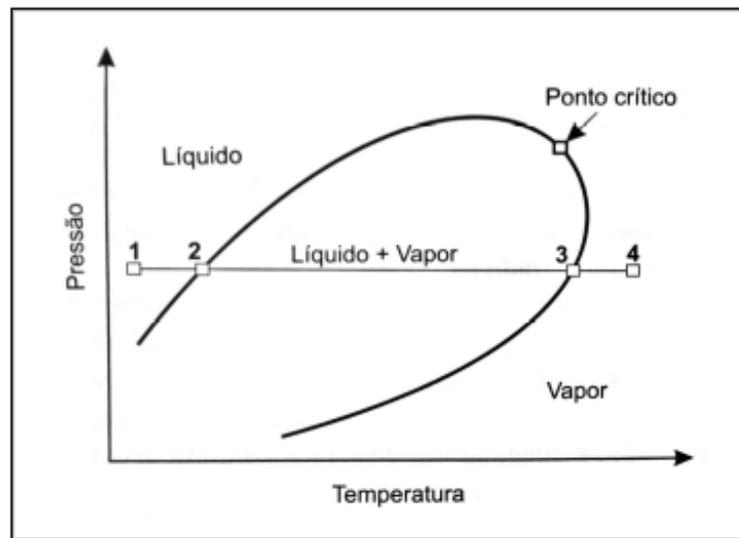
Esse gráfico, também mostra que, para substâncias puras, o ponto crítico consiste na maior temperatura e pressão em que líquido e gás podem coexistir. Além disso, é no ponto crítico que a curva dos pontos de bolha (FC) e a curva dos pontos de orvalho (GC) se encontram. A área delimitada por essas duas curvas (FCG), área na qual as duas fases coexistem, é chamada de envelope de fases. Ou seja, o envelope de fases de uma substância é delimitado pela curva dos pontos de bolha e pela curva dos pontos de orvalho e consiste das condições em que as fases líquido e vapor podem coexistir. (MCCAIN, 1989)

2.2.2 COMPORTAMENTO DE FASES DE UMA MISTURA

Se o mesmo processo para vaporizar uma substância pura for realizado para vaporizar uma mistura, algumas diferenças serão notadas. A principal delas é que durante a mudança de fases a temperatura não permanece constante, mas aumenta gradualmente até que todo o líquido

esteja vaporizado. Isso acontece pois a mistura é formada por substâncias com diferentes pontos de ebulição, assim, aquelas com ponto de ebulição menor vaporizam-se primeiro deixando para trás aquelas com pontos de ebulição maior que só serão vaporizadas se mais energia for fornecida. Devido à isso, para misturas, os pontos de bolhas e os pontos de orvalho não são iguais e o diagrama de fases assume a forma do mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Diagrama de Fases de uma Mistura



Fonte: (ROSA, 2006)

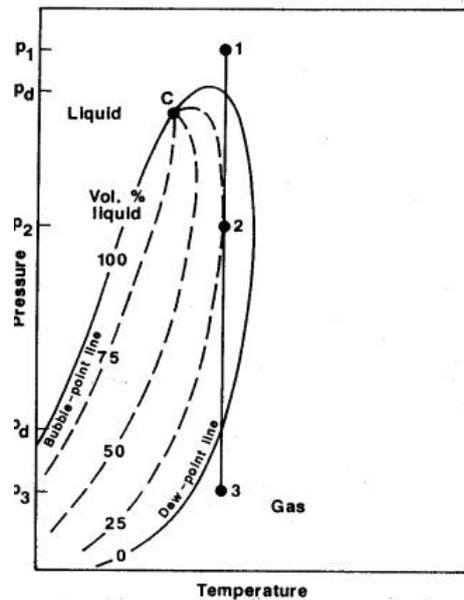
A partir da Figura 5, pode-se definir novamente o ponto crítico como o ponto que une a curva dos pontos de bolhas e a curva dos pontos de orvalho ou ainda como MCCAIN (1989) define: o ponto no qual todas as propriedades do líquido e do gás se tornam idênticas. Essa é uma definição mais rigorosa e abrangente que se aplica tanto para substâncias puras quanto para misturas multicomponentes como é o caso do petróleo.

Se para substâncias puras o ponto crítico define a maior pressão e temperatura na qual duas fases podem coexistir, para misturas elas são definidas pela cricondenbar e cricondenterma respectivamente. É importante entender essas definições, pois elas podem assumir valores muito distantes do ponto crítico favorecendo o fenômeno de condensação retrógrada. (MCCAIN, 1989)

Na Figura 6 está representado a condensação retrógrada no diagrama de fases.

A condensação retrógrada acontece quando a temperatura é reduzida a uma pressão entre a cricondenbar e a pressão crítica ou, como é mais comum na prática, quando a pressão da mistura é reduzida a uma temperatura entre a temperatura crítica e a cricondenterma. Nesse tipo de condensação, uma redução da pressão causa uma mudança de fase de líquido para gás que é o oposto do que espera-se, por isso o nome condensação retrógrada. Se a pressão continua

Figura 6 – Condensação Retrógrada



Fonte: (MCCAIN, 1989)

a ser diminuída, a mistura cruza novamente a curva dos pontos de orvalho e volta a ser gás.

2.3 FLUIDOS DE RESERVATÓRIO

Como já foi dito, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos não-hidrocarbonetos que pode ser encontrado na natureza sob diferentes estados, líquido, gasosos e em casos mais raros sólido. Além disso, por ser formado por uma grande quantidade de compostos em diferentes proporções, nenhum fluido de reservatório é o completamente igual a outro, porém, de acordo com o seu diagrama de fases, esses fluidos podem ser classificados em cinco tipos, são eles: *black oil*, óleo volátil, gás seco, gás úmido e gás retrógrado.

A determinação do tipo de fluido de reservatório deve ser feita o mais cedo possível, já que esse é um fator chave para muitas decisões que devem ser tomadas no que diz respeito a exploração e produção do reservatório.

Segundo DANDEKAR (2006)

A identificação do tipo de fluido só pode ser confirmada com uma análise laboratorial, incluindo primeiramente o comportamento de fases do fluido de reservatório. Em geral, os fluidos de reservatório são classificados baseados na localização do ponto que representa a temperatura e pressão inicial do reservatório em relação ao envelope de fases do fluido. Entretanto, dados de produção disponíveis, como razão gás-óleo inicial, densidade e cor do óleo do tanque de armazenagem também servem como indicadores do tipo de fluido.

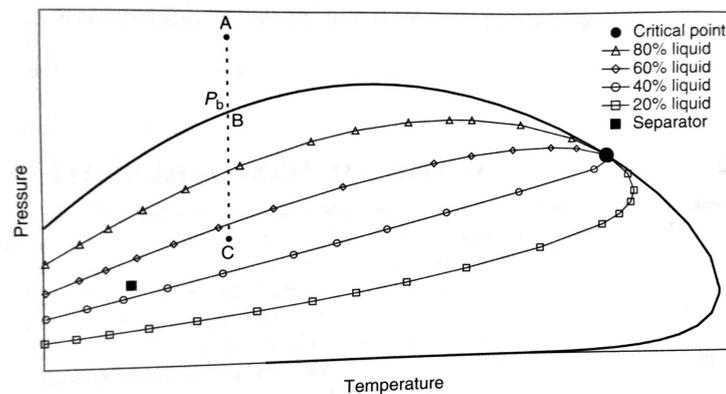
2.3.1 TIPOS DE RESERVATÓRIO

2.3.1.1 Black Oil

Comumente conhecidos como “óleo normal” por ser o tipo de fluido mais comum, esse tipo de óleo possui uma grande variedade de compostos químicos, incluindo compostos de cadeia longa, elevado peso molecular e não voláteis, refletindo em uma fração de heptano plus² de mais de 20%. (MCCAIN, 1989)

A Figura 7 exemplifica o envelope de fases típico de um *black oil*. (MCCAIN, 1989)

Figura 7 – Envelope de Fases de um *Black Oil*



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

O envelope de fases de um *black oils* é o mais amplo e se estende por uma grande variedade de temperaturas. As linhas dentro do envelope de fases representam os pontos em que a fração de líquido é constante e são chamadas de iso-vols ou linhas de qualidade. No caso de *black oils*, as iso-vols são bem espaçadas indicando que pequenas reduções de pressão não causam uma grande liberação de gás o que é compreensível, uma vez que esse tipo de óleo é composto por muitas substâncias químicas pesadas. (MCCAIN, 1989)

Na Figura 7, o segmento de reta \overline{ABC} indica a redução de pressão quando esse reservatório é posto em produção. Quando a pressão do reservatório está acima da curva de pontos de bolha, nesse caso sobre o segmento de reta \overline{AB} , diz-se que trata-se de um reservatório subsaturado o que indica que todo o fluido contido do reservatório encontra-se na fase líquida e que ele poderia dissolver mais gás se mais gás estivesse presente. Quando a pressão encontra-se no ponto B, sobre a curva dos pontos de bolha, diz-se que o óleo está saturado, ou seja, que ele encontra-se no estado líquido, mas não poderia dissolver mais gás se mais gás estivesse presente,

² Pseudocomponente que agrupa os hidrocarbonetos com número de carbono maiores que seis.

na verdade, qualquer redução de pressão a partir desse ponto ocasionaria a liberação de gás.

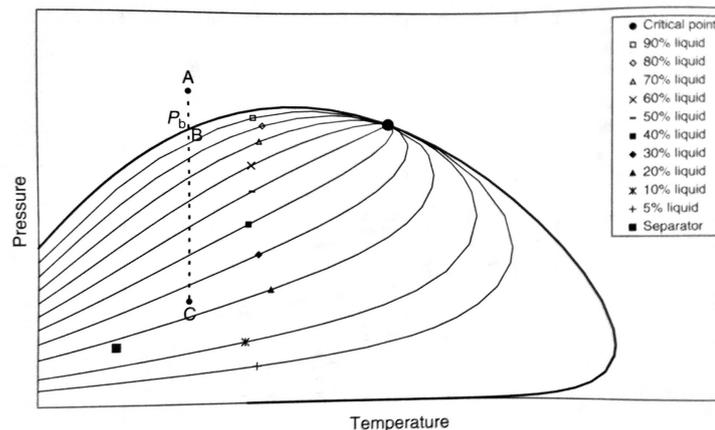
À medida que vai sendo produzido, ocorre a constante liberação de gás do óleo devido à inevitável redução de pressão do reservatório até o separador o que causa um encolhimento do óleo. Entretanto, como as condições do separador encontram-se dentro do envelope de fases, uma grande fração de líquido chega a superfície.

De acordo com os dados de produção, os *black oils* podem ser identificados como tendo razões gás-óleo menores que 2000 scf/STB, devido à baixa quantidade de gás liberado, densidades menores que 45 °API e óleos de cores geralmente escuras variando de preto até marrom e até esverdeado. (MCCAIN, 1989)

2.3.1.2 Óleos Voláteis

A Figura 8 mostra o envelope de fases típico de um óleo volátil. Note que, assim como no *black oil*, o óleo volátil se encontra no estado líquido nas condições de reservatório indicadas pelo ponto A, mas suas iso-vols são pouco espaçadas indicando que pequenas reduções na pressão abaixo do ponto de bolha ocasionam grande liberação de gás. Isso ocorre porque esse tipo de fluido de reservatório possui mais frações intermediárias e leves do que os *black oils*, evidenciado pela a fração de heptano plus entre 12,5% e 20%. (MCCAIN, 1989)

Figura 8 – Envelope de Fases de um Óleo Volátil



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

Pode-se notar também pela figura que o envelope de fases abrange um menor número de temperaturas quando comparado com o envelope de fases do *black oils* e também que sua temperatura crítica é muito menor que a do *black oils*. Além disso, a temperatura do reservatório se encontra mais próxima da temperatura do crítica do óleo o que leva esse tipo de óleo a também

ser chamado de óleo quase-crítico.

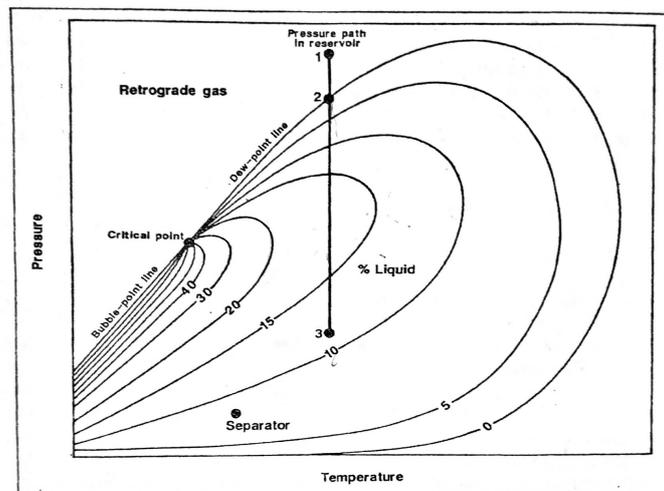
À medida que vai sendo produzido, e as condições de temperatura e pressão mudam, esse tipo de óleo libera grandes quantidades de gás rapidamente podem se tornar 50% gás algumas centenas de psi abaixo do ponto de bolha. Assim, as condições de separação desse tipo de óleo, geralmente se encontram em iso-vols de pequeno valor. (DANDEKAR, 2006)

De acordo com os dados de produção, os óleos voláteis podem ser identificados como tendo razões gás-óleo entre 2000 e 3300 scf/STB, densidades maiores que 40 °API e óleos de cores variadas, geralmente marrom, laranja, ou até verde. (MCCAIN, 1989)

2.3.1.3 Gás Retrógrado

Esse tipo de fluido de reservatório recebe esse nome devido ao fato do mesmo sofrer condensação retrógrada a medida que a pressão é reduzida das condições de reservatório para as condições de separação. A Figura 9 exemplifica o envelope de fases típico de um gás retrógrado.

Figura 9 – Envelope de Fases de um Gás Retrógrado



Fonte: (MCCAIN, 1989)

Esse tipo de fluido possui um envelope de fases menor quando comparado com o de *black oils* e óleos voláteis devido à presença de menores quantidades de componentes pesados e maior concentração de componentes intermediários em sua composição.

O envelope de fases mostra que as condições de reservatório encontram-se entre as condições críticas e a cricondenterma, assim, inicialmente o fluido de reservatório encontra-se no estado gasoso, mas à medida que tem sua pressão reduzida, um condensado forma-se a partir do gás. Esse líquido geralmente não é produzido pois não consegue escoar. O diagrama também

mostra que, se a pressão continuar a ser reduzida, o líquido começa a se vaporizar novamente.

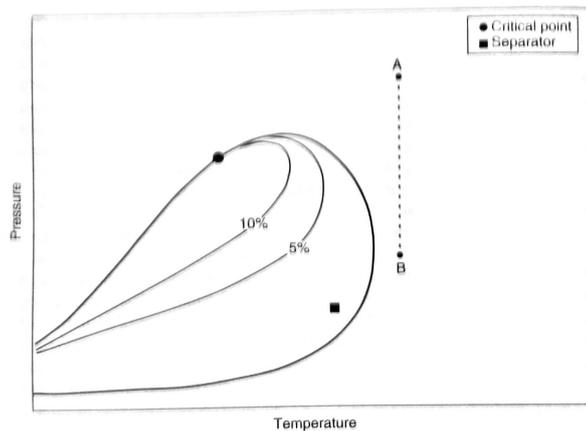
De acordo com o dado de produção, gás retrógrados podem ser identificados como tendo razões gás-óleo acima de 3300 scf/STB, densidade entre 40° e 60° API e coloração que varia desde cores claras, marrom, laranja ou verde. Além disso, a baixa quantidade de compostos pesados em sua composição é evidenciada por frações de heptano plus abaixo de 12,5%. (MCCAIN, 1989)

2.3.1.4 Gás Úmido

Gases úmidos são compostos basicamente por metano e hidrocarbonetos de pequena massa molar, assim, seu envelope de fases torna-se mais curto e seu ponto crítico menor do que os de gases retrógrados.

A Figura 10 mostra um envelope de fases típico de um gás úmido. A temperatura de reservatório desse tipo de fluido encontra-se acima da cricondenterma e, portanto, nenhum líquido é formado no reservatório durante sua produção, entretanto, como o separador encontra-se em condições dentro do envelope de fases uma pequena fração de líquido é formada na superfície.

Figura 10 – Envelope de Fases de um Gás Úmido



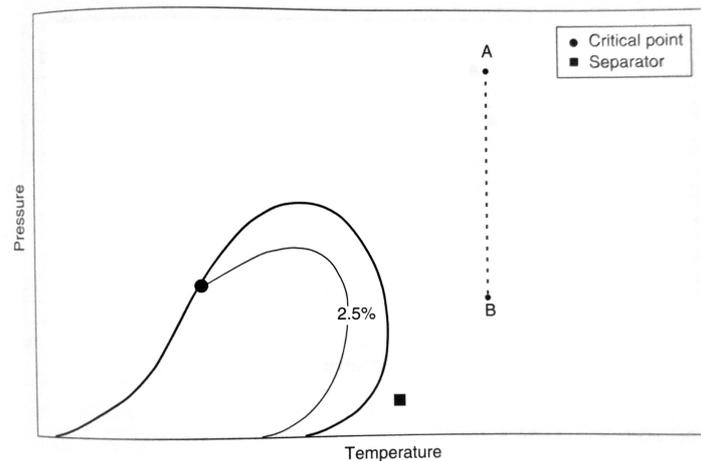
Fonte: (DANDEKAR, 2006)

Durante a produção de reservatório de gás úmido, a razão gás-óleo permanece constante durante toda a vida do reservatório, assim como a densidade do líquido produzido. (MCCAIN, 1989)

2.3.1.5 Gás Seco

Gases secos são compostos basicamente por metano e uma pequena fração de intermediários, assim, esse tipo de fluido é inteiramente gás no reservatório e na superfície uma vez que as condições do separador encontram-se fora do envelope de fases. A Figura 11 exemplifica um envelope de fases típico desse tipo de fluido.

Figura 11 – Envelope de Fases de um Gás Seco



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

2.4 ANÁLISE COMPOSICIONAL

Como já citado anteriormente, a determinação exata de todos os componentes de um fluido de reservatório e as quantidades em que estão presentes é uma tarefa complexa, dispendiosa e praticamente impossível, por isso, comumente utiliza-se a técnica de análise composicional resumida que consiste em agrupar os componentes mais pesados em frações com pontos de ebulição semelhantes. (DANDEKAR, 2006)

Como a amostragem do fluido foi realizada desempenha papel crucial na determinação de como a análise composicional será feita. A amostra pode ser pega no fundo do poço o que a torna representativa do reservatório já que mantém as condições de pressão do mesmo permitindo que o fluido amostrado se apresente em fase única. Apesar de ser o tipo de amostragem ideal, esse método envolve bastante custo operacional sendo preferível a utilização de métodos mais baratos. (DANDEKAR, 2006)

Assim, o método mais utilizado na coleta de amostras de fluidos de reservatório, é a amostragem de separador. Esse método consiste basicamente em coletar amostras do líquido e

gás do separador juntamente com os dados de razão gás-óleo de produção o que requer que os fluidos no separador estejam em equilíbrio e que a vazão de alimentação do mesmo não varie com o tempo. (DANDEKAR, 2006)

Segundo DANDEKAR (2006), após serem caracterizados os componentes do fluido de reservatório de petróleo são divididos em três grupos:

1. Componentes bem definidos: são química e fisicamente bem definidos englobando os compostos não hidrocarbonetos como nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio e hidrocarbonetos simples como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano
2. Pseudocomponentes: representam um grupo de compostos que possuem ponto de ebulição em uma mesma faixa não possuindo propriedades bem definidas sendo comumente caracterizados por propriedades médias.
3. Frações “plus”: compostos pesados que não são identificados pelos pseudocomponentes também chamados de resíduo. Essa fração “plus” é também caracterizada com base em propriedades médias.

Os métodos para a determinação da composição dos fluidos aceitos atualmente incluem analisar amostras de líquido e gás separadamente e recombinar suas composições utilizando métodos matemáticos para obter a composição original do fluido de reservatório. São utilizadas também técnicas mais avançadas como a determinação direta da composição do fluido de reservatório. (DANDEKAR, 2006)

2.4.1 MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UM FLUIDO DE RESERVATÓRIO

2.4.1.1 Separador Gás e Líquido

Amostras de gás e líquido de um separador testes são analisadas separadamente em seu estado pressurizado por cromatografia gasosa e recombinados com base em sua razão gás-óleo de produção para determinar a composição do fluido de reservatório. (DANDEKAR, 2006)

2.4.1.2 *Blow-Down*

Consiste na separação flash de um grande volume de amostra de fluido recombinado a pressão atmosférica para formar uma fase gás e uma fase líquido que serão analisadas separadamente por cromatografia gasosa ou por cromatografia gasosa combinada com destilação de pontos de ebulição verdadeiros e então recombinadas matematicamente utilizando as razão de fases do separador. Esse método por ser aplicado para amostras de fundo de poço e para amostras de separador fisicamente recombinadas. (DANDEKAR, 2006)

2.4.1.3 *Determinação Direta*

Nesse método, uma amostra de fundo de poço ou de separador fisicamente recombinada são injetadas diretamente no cromatógrafo a gás sob pressão e a composição de toda a amostra é analisada. Esse método, é uma alternativa ao método Blow-Down para situações em que erros podem ocorrer como é o caso de gases úmidos ou condensados. (DANDEKAR, 2006)

2.4.2 **TÉCNICAS DE ANÁLISE COMPOSICIONAL**

As técnicas mais utilizadas para análises composicionais são a Cromatografia Gasosa (GC) e a curva dos Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV)³ e estão explanadas abaixo.

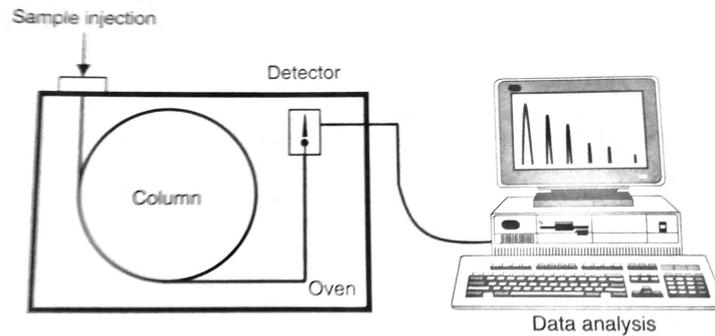
2.4.2.1 *Cromatografia Gasosa*

Na indústria do petróleo, a cromatografia gasosa é tipicamente utilizada para determinar a composição de gases, porém avanços recentes tornaram a utilização da técnica para a determinação da composição de hidrocarbonetos líquidos também viável. A grande vantagem da utilização dessa técnica é que ela consegue identificar componentes pesados rapidamente e utilizando pequenas quantidades de amostra de fluidos. A Figura 12 mostra a configuração típica dos instrumentos utilizado para a realização de uma cromatografia gasosa.

O fluido é injetado através de uma válvula em uma região aquecida onde é vaporizado e carregado pelo o gás carregador, gás inerte responsável por compor a fase móvel e carrear os componentes da amostra, em uma coluna revestida por um líquido ou sólido estacionário que irá compor a fase estacionária. Os componentes da amostra interagem, então, com a fase estacionária e são separados de acordo com seus pontos de ebulição. Como os componentes

³ Do inglês "True Boiling Point" também conhecido como curvas TBP.

Figura 12 – Equipamentos para realização de cromatografia gasosa



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

mais leve possuem pontos de ebulição mais baixos, eles eluem primeiro e são seguidos pelos componentes mais pesados.

Os componentes eluídos são levados até o detector onde suas concentrações são determinadas a partir da área abaixo da curva do tempo de retenção pois cada componente possui um tempo de retenção específico, tempo em que o componente é eluído, que foi determinado por análises prévias.

Na cromatografia gasosa, a composição reportada não é muito detalhada. Para componentes de pontos de ebulição baixos, a análise é direta já que os picos da maioria desses componentes podem ser facilmente identificados, porém os resultados apresentam os componentes mais pesados como conjuntos de picos sobrepostos. Assim, componentes numa mesma faixa de pontos de ebulição, picos próximos ou sobrepostos, são agrupados em pseudocomponentes ou reportados num grupo de mesmo número de carbono.(DANDEKAR, 2006)

2.4.2.2 Pontos de Ebulição Verdadeiros

A análise PEV consiste numa técnica efetiva para a análise de hidrocarbonetos líquidos. Essa técnica consiste em separar os componentes do óleo em cortes de ponto de ebulição com densidade e peso molecular que podem ser definidos que vão de 0,5°C acima do ponto de ebulição de um alcano normal até 0,5°C acima do ponto de ebulição do próximo alcano.

A destilação começa a pressão atmosférica e é realizada assim até a temperatura de ebulição do C₉ quando a pressão é reduzida para um vácuo de 26,6 mbar para diminuir os pontos de ebulição, reduzir a quantidade de calor necessária e evitar o craqueamento da amostra. A destilação prossegue então nessa nova configuração até a temperatura de ebulição do C₁₉ e o resíduo restante é representado como C₂₀₊. A destilação pode ainda prosseguir, caso seja

necessário. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

2.4.3 CONVERSÃO DE COMPOSIÇÃO MÁSSICA EM COMPOSIÇÃO MOLAR

Para simulações PVT são necessárias informações de composição molar da amostra, entretanto tanto a cromatografia gasosa quanto a PEV resultam em dados de fração mássica assim é necessário fazer a conversão da composição mássica para composição molar. Essa conversão é feita utilizando-se a Equação 2.1 abaixo. (DANDEKAR, 2006)

$$Z_i = \frac{w_i}{M_i} \frac{1}{\sum_{j=1}^N \frac{w_j}{M_j}} \quad (2.1)$$

Onde Z é a composição molar, w é a fração mássica, M é a massa molar, N é a quantidade total de componentes na mistura e i e j são os índices dos componentes.

Diferentemente do que ocorre na PEV, na cromatografia gasosa, não ocorre a coleta das frações para cada ponto de ebulição, assim as informações de massa e densidade para cada componente não estão disponíveis e devem ser calculadas. As Equações 2.2 e 2.3 mostram como calcular essas propriedades para C₇-C₉ já que esses compostos podem ser quantificados na cromatografia gasosa.

$$M_{C_N} = \frac{w_{C_N}}{\sum_{i=1}^{N_{C_N}} \frac{w_{C_N}}{M_i}} \quad (2.2)$$

$$\rho_{C_N} = \frac{w_{C_N}}{\sum_{i=1}^{N_{C_N}} \frac{w_{C_N}}{\rho_i}} \quad (2.3)$$

Onde C_N é o grupo de hidrocarbonetos com N carbonos, M é a massa molar, w é a fração mássica, ρ é a massa específica, N_{C_N} é o número total de componentes no grupo de hidrocarbonetos com N carbonos e i é o índice do componente. Para os demais compostos, que não pode ser quantificados na cromatografia gasosa, a massa molar e densidade assumirão valores padrões geralmente os definidos por Katz e Firoozabadi.

Ainda para a cromatografia gasosa, a massa molecular e densidade para a fração “plus” são calculadas utilizando as Equações 2.4 e 2.5 e dos valores padrões determinados por

Katz e Firoozabadi. Porém os resultados da utilização dessas equações resulta em grande erro quando comparados com os resultados obtidos pela a análise PEV. Esse erro, aumenta ainda mais a incerteza da análise composicional feito por cromatografia gasosa e pode levar a valores absurdos que prejudicam todo o estudo dos reservatórios. (DANDEKAR, 2006)

$$M_+ = \frac{M_{oil}w_+}{1 - M_{oil} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{w_i}{M_i}} \quad (2.4)$$

$$\rho_+ = \frac{d_{oil}w_+}{1 - \rho_{oil} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{w_i}{d_i}} \quad (2.5)$$

Onde M é a massa molar, w é a fração mássica, ρ é a massa específica, N é o número total de componentes e i e j são os índices dos componentes.

2.5 EXPERIMENTOS PVT

Durante a vida produtiva de um reservatório de petróleo, pressão e temperatura irão diminuir gradualmente causando a mudança de fase de parte do fluido que antes se encontrava em apenas uma fase. Essa divisão de fases é resultado da retirada de material do reservatório. Com mais espaço disponível para o fluido restante, a pressão irá diminuir e pode depois de algum tempo atingir a pressão de saturação, na qual uma segunda fase (gás ou óleo) começa a se formar (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

Quedas de pressão e temperatura também ocorrerão durante a elevação do fluido do fundo do poço para a superfície e durante seu transporte para a planta de processamento primário. Sendo, portanto, essencial conhecer as propriedades PVT dos fluidos de reservatório a fim de otimizar sua produção. Essas propriedades são obtidas através de experimentos PVT cujo objetivo é estudar o comportamento dos fluidos nas condições de reservatório e a mudança volumétrica que ocorre quando os mesmos são trazidos para as condições padrões⁴. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

A pressão de saturação do reservatório é uma das propriedades essenciais que podem ser mensuradas através de experimentos PVT. É a partir dessa pressão que inicia-se a formação de uma nova fase no reservatório, no caso de um reservatório de *black oil* é a partir

⁴ Pressão igual a 1 atm e temperatura igual a 15 °C ou em unidades de campo, 14,7 psi e 60 ° F.

dessa pressão que inicia-se a formação de gás livre. A Figura 13 traz uma tabela com mais algumas propriedades que são mensuradas com experimentos PVT, todas as serem explicadas e equacionadas a seguir.(DANDEKAR, 2006)

Figura 13 – Propriedades PVT mensuradas com Experimentos PVT

Propriedades que são mensuradas com Experimentos PVT	Definição
Volume Relativo	Razão entre o volume total e o volume de saturação.
Porcentagem de <i>dropout</i> de líquido	Razão entre o volume de líquido e o volume total em porcentagem.
Compressibilidade isotérmica do óleo	Varição fracionária de volume quando se varia a pressão a temperatura constante.
Fator-Y	Razão entre a diminuição de pressão e o aumento do volume total de fluido.
Densidade do gás	Razão entre a massa específica do gás e a massa específica do ar.
Fator volume de formação do gás	Volume de gás em condições de reservatório necessário para produzir um pé cúbico de gás em condições padrões.
Fator volume de formação do óleo	Volume de óleo em condições de reservatório necessário para produzir um barril de óleo em condições padrões.
Razão gás-óleo da liberação diferencial	Razão entre o volume de gás em condições padrões liberado durante a liberação diferencial e o volume de óleo em condições padrões.
Razão gás-óleo do separador	Razão entre o volume de gás em condições padrões liberado no separador e o volume de óleo em condições padrões.

Fonte: Próprio autor

2.5.1 EXPANSÃO A COMPOSIÇÃO CONSTANTE

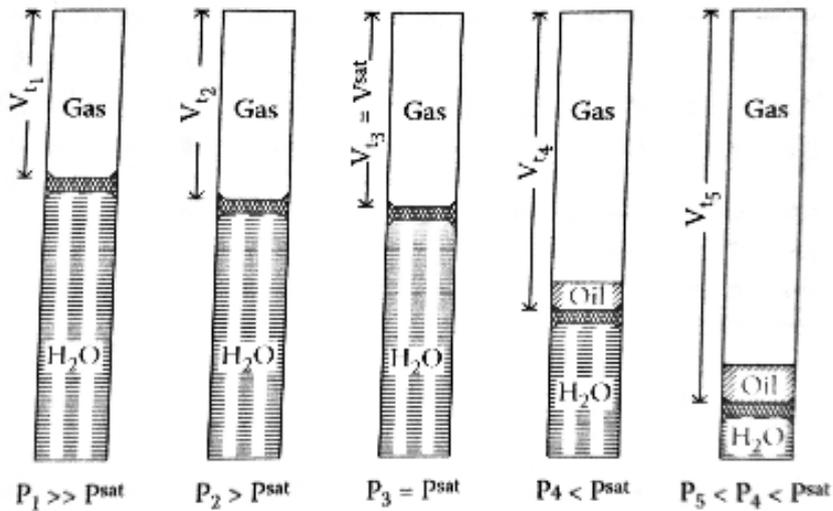
Também chamada de liberação flash, neste experimento uma amostra de fluido é colocada em uma célula PVT fechada na qual a temperatura é mantida constante e seu volume variado através de um êmbolo.

Como o próprio nome sugere, a composição total do fluido de reservatório ou sua massa original permanece sempre constante porque nenhum fluido de reservatório, gás ou líquido, é removido da célula PVT. O objetivo primário da Expansão a Composição Constante (ECC) é

estudar a relação PV de um dado fluido de reservatório e determinar sua pressão de saturação (DANDEKAR, 2006).

A figura 13 exemplifica uma ECC. A amostra de fluido de reservatório é colocada na célula PVT numa pressão igual ou acima da pressão do reservatório e numa temperatura igual a temperatura do reservatório.

Figura 14 – Expansão a composição constante



Fonte: (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

O volume da célula é aumentado gradualmente causando uma diminuição da pressão que é registrada juntamente com os volumes das fases a cada incremento. Para garantir que as fases estejam sempre em equilíbrio, a célula é continuamente agitada. O processo continua e quando a pressão de saturação é atingida, pressão na qual uma nova fase começa a se formar, gás quando o fluido de reservatório é líquido e líquido quando é um gás, o volume de saturação, V_{sat} , é registrado. Com ele, é possível mensurar o volume relativo e a porcentagem de *dropout* de líquido segundo as Equações 2.6 e 2.7.

$$V_{rel} = \frac{V_{total}}{V_{sat}} \quad (2.6)$$

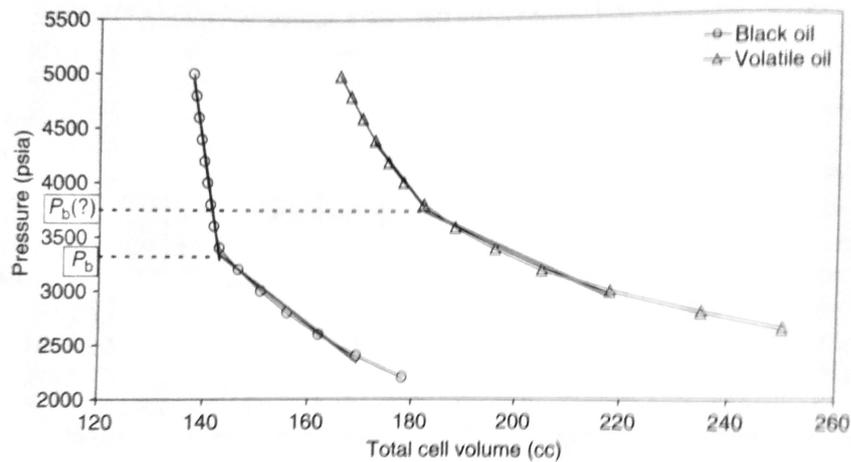
$$Dropout = \frac{V_{liq}}{V_{sat}} \times 100 \quad (2.7)$$

Para um gás condensado o fator de compressibilidade Z é calculado segundo a lei dos gases reais, Equação 2.8.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.8)$$

Após ser atingido o volume máximo da célula, os dados são plotados em um gráfico Pressão *versus* Volume (PV) onde pode ser identificada a pressão de saturação do reservatório. A Figura 15 mostra os resultados de um experimento PVT para um *black oil* e um óleo volátil.

Figura 15 – Expansão a composição constante



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

Pelo gráfico é possível notar uma mudança na inclinação da reta a medida que o volume aumenta. A pressão em que essa mudança ocorre é a pressão de saturação do fluido. Inicialmente, tem-se na célula apenas líquido que é praticamente incompressível. Devido à isso, a pressão cai rapidamente sem que haja grande aumento no volume. Após ser atingida a pressão de bolha, ocorre a liberação de gás que antes estava dissolvido no óleo. Como o gás é muito mais compressível que o óleo, pequenas variações de pressão fazem esse gás expandir aumentando consideravelmente o volume da célula. (DANDEKAR, 2006)

Vale ressaltar que as curvas para gases condensados não possuem uma mudança facilmente perceptível de inclinação, sendo necessário a utilização de métodos mais precisos para a determinação de sua pressão de saturação. Além disso, em reservatórios de gases não há mudança de composição durante a produção já que não ocorre mudança de fase nos mesmos. (DANDEKAR, 2006)

Para óleos a compressibilidade isotérmica é calculada segundo a Equação 2.9 com a pressão acima da pressão de saturação.

$$c_o = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.9)$$

Note que o termo $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ é simplesmente a inclinação da curva PV acima do ponto de saturação.

Abaixo da pressão de saturação o Fator-Y, razão entre a diminuição de pressão e o aumento do volume total de fluido, é registrado segundo a Equação 2.10.

$$Fator - Y = \frac{\frac{P_{sat} - P}{P}}{\frac{V_{total} - V_{sat}}{V_{sat}}} \quad (2.10)$$

Possuir um Fator-Y baixo significa que o óleo analisado libera muito gás com a diminuição da pressão, enquanto um Fator-Y alto indica que o óleo libera pouco gás com a diminuição de pressão. Ou seja, óleos voláteis possuem Fator-Y baixo enquanto que *black oils* possui um Fator-Y alto. (DANDEKAR, 2006)

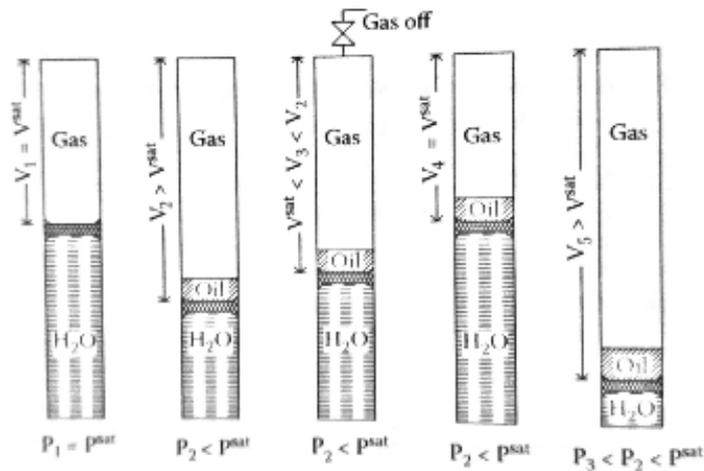
2.5.2 LIBERAÇÃO DIFERENCIAL

O experimento de Liberação Diferencial (LD) é um experimento clássico de depleção realizado em um reservatório de óleo. O experimento é realizado na temperatura de reservatório para avaliar as mudanças volumétricas e composicionais que acontecem no óleo durante o processo de produção primário (DANDEKAR, 2006).

A Figura 16 exemplifica uma liberação diferencial. Como na ECC, a amostra de fluido é colocada em uma célula PVT numa pressão igual ou acima da pressão do reservatório e numa temperatura igual a temperatura do reservatório a diferença é que a PVT da liberação diferencial possui uma válvula que permite a depleção do gás formado.

Para causar diminuição da pressão, o volume da célula é aumentado gradualmente até que a pressão fique abaixo da pressão de bolha e haja a formação de gás. Após ser atingido o equilíbrio e a estabilização de pressão e temperatura em cada estágio, todo o gás formado é

Figura 16 – Liberação Diferencial



Fonte: (DANDEKAR, 2006)

depletado e a compressibilidade do gás nas condições da célula, volume do óleo remanescente, volume do gás nas condições da célula e condições padrões, densidade do gás, são medidos. O processo é repetido algumas vezes até ser atingida a pressão atmosférica e, no último estágio, a temperatura da célula é reduzida para 15 °C para ser possível medir o volume do óleo residual da liberação diferencial, V_{std}^{dif} . Como o gás é continuamente removido do contato com o óleo, esse experimento é capaz de representar o comportamento dos fluidos no reservatório durante a sua vida produtiva. (DANDEKAR, 2006)

Os dados mensurados pela a liberação diferencial permitem o cálculo das seguintes propriedades: densidade do gás, fator volume de formação do gás, fator volume de formação do óleo e razão gás-óleo. (DANDEKAR, 2006) Tais propriedades são melhor explicadas a seguir.

A densidade do gás é definida como a razão da massa molecular média do gás e da massa molecular média do ar que é assumida ser igual a 28,964 g/mol e é expressa segundo a Equação 2.11.

$$\gamma_g = \frac{MW_g}{29,964} \quad (2.11)$$

O fator volume de formação de óleo, B_o é a medida do quanto do volume de óleo reduz ao ser produzido. Isso acontece pois há liberação de gás que antes estava dissolvido no óleo com a redução de pressão e uma contração térmica devido à redução de temperatura. O B_o é calculado segundo a Equação 2.12 para cada estágio N do experimento e geralmente assume

valores maiores que 1. (DANDEKAR, 2006)

$$B_o = \frac{V_N^{oil}}{V_{std}^{oil}} \quad (2.12)$$

A razão de solubilidade, R_s , de cada estágio N é obtida somando-se o volume de gás liberado nos estágio posteriores e dividindo pelo volume de óleo residual, como expressa a Equação 2.13. O R_s expressa a quantidade de gás dissolvido no óleo, assim, o R_{sb} , expressa a quantidade de gás dissolvido no óleo na pressão de bolha e em qualquer pressão acima dela. A Equação 2.14 expressa o R_{sb} . (DANDEKAR, 2006)

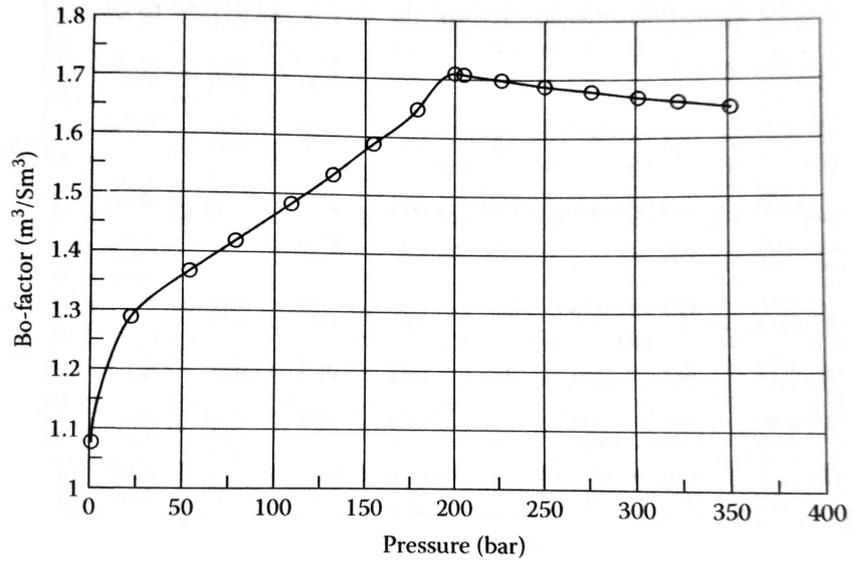
$$R_{s(N)} = \frac{\sum_{n=N+1}^{NST} V_{sdt,n}^{gas}}{V_{std}^{oil}} \quad (2.13)$$

$$R_{sb} = \frac{\sum_{i=1}^N V_{sdt,i}^{gas}}{V_{std}^{oil}} \quad (2.14)$$

Os dois gráficos a seguir mostram o comportamento do B_o , Figura 17, e R_s , Figura 18, de uma amostra de óleo submetida a liberação diferencial. Note que, antes de atingir a pressão de bolha de 200 bar, a diminuição da pressão causa um leve aumento do B_o devido à expansão do óleo que possui baixa compressibilidade. Abaixo da pressão de bolha, o valor do B_o diminui rapidamente com a diminuição da pressão pois, como há contínua liberação de gás, sua quantidade é cada vez menor. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

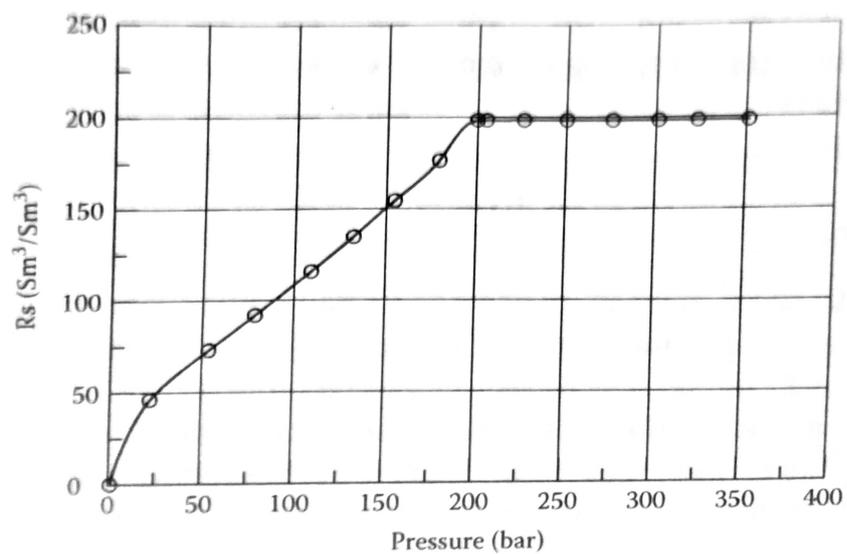
Acima da pressão de bolha o valor de R_s permanece constante uma vez que não há liberação de gás até esse ponto sendo a composição do fluido constante. Abaixo da pressão de bolha, o R_s diminui continuamente pois há cada vez menos gás dissolvido no óleo. Há também um aumento da densidade do gás com a diminuição da pressão, pois as frações mais voláteis de gás são consequentemente as mais leves, se vaporizando primeiro e fazendo com que as frações mais pesadas sejam liberadas em pressões cada vez menores. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

Figura 17 – B_o em função da pressão



Fonte: (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

Figura 18 – R_s em função da pressão



Fonte: (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

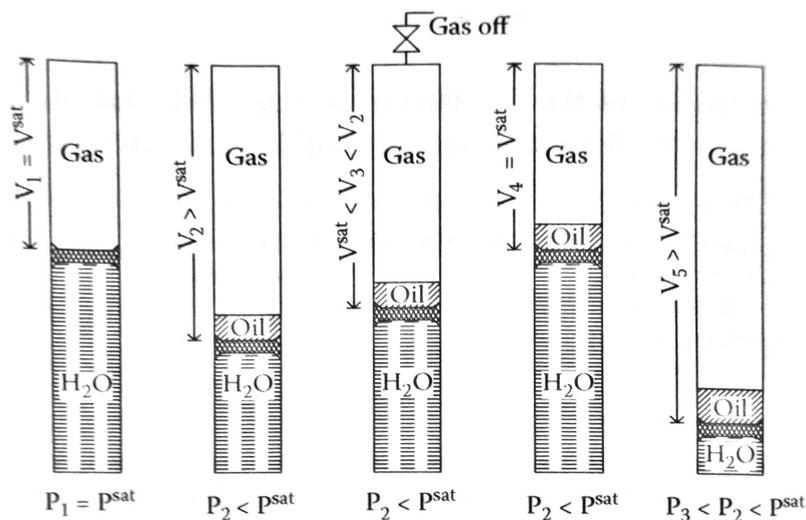
2.5.3 DEPLEÇÃO A VOLUME CONSTANTE

O experimento de Depleção a Volume Constante (DVC) é utilizado quando deseja-se estudar o comportamento dos fluidos em reservatórios de gás condensado e óleo volátil assumindo que o líquido formado durante a produção permanece imóvel no reservatório, sendo toda a produção oriunda da zona de gás. (DANDEKAR, 2006)

A Figura 19 esquematiza um experimento de depleção a volume constante. Similarmente ao experimento ECC, uma amostra de fluido é colocada em uma célula PVT em condições de pressão e temperatura de reservatório. A célula contém uma válvula que permite a liberação de gás durante o experimento.

O experimento consiste em reduzir repetidamente a pressão pelo aumento do volume da célula seguido da depleção de gás de forma a manter o volume da célula sempre constante. O aumento do volume da célula causa a diminuição da pressão que, quando atinge o ponto de saturação, promove a separação de duas fases, uma gasosa e uma líquida. A fim de manter o volume da célula constante e igual ao volume inicial parte do gás é liberado pela a válvula mantendo-se a pressão constante. Em cada estágio, a quantidade de gás depletada e a quantidade de líquido na célula são registradas e a composição molar do gás e seu fator de compressibilidade são medidos. O experimento continua até que a pressão atinja o valor desejado, geralmente entre 100 e 40 bar ou a pressão atmosférica. (DANDEKAR, 2006)

Figura 19 – Depleção a volume constante



Fonte: (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

Note que à medida que a pressão é reduzida, o concentração de heptano plus no gás

depletado diminui pois são os hidrocarbonetos mais pesado que se condensam formando o líquido condensado que permanece no reservatório. Portanto, durante a produção de um reservatório de gás condensado, o gás produzido terá uma concentração cada vez menor de hidrocarbonetos pesados e menos líquido será produzido na superfície se as condições de separação forem mantidas constantes.(DANDEKAR, 2006)

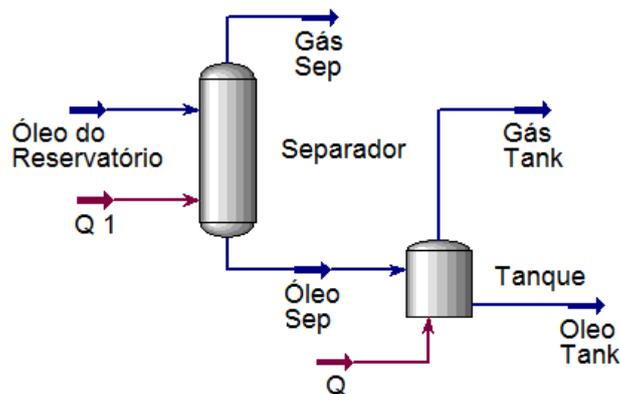
2.5.4 TESTE DE SEPARADOR

Os testes de separador são realizados em laboratório com o objetivo de mensurar as quantidades relativas de óleo e gás que seriam produzidas no separador quando um fluido de reservatório sofre diminuição de temperatura e pressão durante processo de produção.

O teste é geralmente realizado em dois estágios de separação onde o primeiro representa o próprio separador e o segundo o tanque de estocagem, mas pode também ser realizado em múltiplos estágios quando o óleo contém muito gás em solução a fim de reduzir a pressão paulatinamente e obter um líquido mais estável. (DANDEKAR, 2006)

A Figura 20 representa de modo geral como é realizado um teste de separador.

Figura 20 – Teste de Separador



Fonte: Imagem gerada no HYSYS pelo próprio autor.

O óleo de reservatório, que se encontra na pressão de bolha e temperatura de reservatório, é inserido em um célula fechada, também chamada de separador, onde terá suas condições de pressão e temperatura alteradas para as condições de separação. Como resultado dessa redução, ocorre a separação do fluido em duas fases. O gás formado é transferido para condições padrões e tem seu volume medido.

No caso de múltiplos estágios de separação, os separadores são arranjados em série e o separador seguinte recebe sempre o líquido do separador anterior que terá sua pressão e temperatura diminuída liberando mais gás. O líquido do último separador entra no tanque de estocagem onde sua pressão e temperatura serão transferidas para as condições padrões. Uma vez atingida as condições padrões, o óleo não mais liberará gás e pode ser armazenado em condições atmosféricas sendo por isso chamado de *stock tank oil* ou óleo do tanque de armazenagem. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

A forma como a pressão é reduzida ($P_b \rightarrow P_{sep} \rightarrow P_{atm}$) determina os principais parâmetros mensurados pelo teste de separador quando o fluido é inserido na sua pressão de saturação, ponto de bolha, ou acima dela são eles: fator volume de formação do óleo no ponto de bolha B_{oSb} , razão gás-óleo no ponto de bolha R_{sSb} e densidade °API do óleo do tanque de armazenagem. (DANDEKAR, 2006)

O fator volume de formação do óleo B_{oSb} é calculado segundo a Equação 2.15.

$$B_{oSb} = \frac{\text{Volume de óleo entrando no separador}}{\text{Volume de óleo no tanque de armazenagem}} \quad (2.15)$$

A razão gás-óleo R_{sSb} é calculada segundo a Equação 2.16.

$$R_{sSb} = \frac{V_{sep}^{gas} + V_{tank}^{gas}}{V_{tank}^{oil}} \quad (2.16)$$

A densidade °API é calculada segundo a Equação 2.17.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\gamma_{tank}^{oil}} - 135,5 \quad (2.17)$$

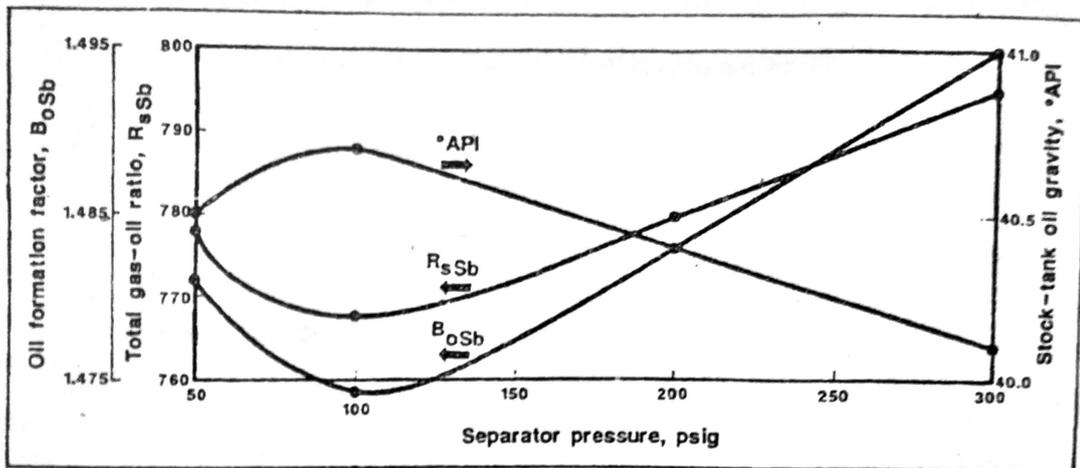
Onde γ_{tank}^{oil} é a densidade do óleo no tanque de armazenagem em condições padrões.

2.5.4.1 Condições ótimas de separação

A fim de determinar as condições ótimas de separação, os testes de separador geralmente são realizados em diversas pressões de separação e os resultados de B_{oSb} , R_{sSb} e °API são plotados em um gráfico. O ponto ótimo é escolhido de forma a maximizar a quantidade de óleo no tanque de armazenagem e sua qualidade. No teste de separador esse ponto é aquele em

que os valores de B_{oSb} e R_{sSb} são mínimos e o valor do °API é máximo. (MCCAIN, 1989) A Figura 21 ilustra os resultados de um teste de separador em que a condição ótima de separação foi determinada como sendo 100 psig.

Figura 21 – Resultados de Testes de Separador



Fonte: (MCCAIN, 1989)

Deve-se notar que as circunstâncias para determinados campos, grande perda de carga entre o reservatório e a planta de separação por exemplo, podem ditar uma pressão de separação específica, que pode ser diferente da pressão ótima de separação selecionada. (MCCAIN, 1989).

2.6 EQUAÇÕES DE ESTADO

2.6.1 EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO

As equações cúbicas de estado são a base para o cálculo do equilíbrio de misturas de óleo e gás nos experimentos PVT e derivam, em sua maioria, da equação criada por van der Waals em 1873. Mas foi só em 1949 que REDLICH e KWONG (1949) desenvolveram uma equação que passaria a ser largamente utilizada para o cálculos na indústria do petróleo. Posteriormente, na década de 70, essa equação foi desenvolvida ainda mais por Peng e Robinson.

Segundo PEDERSEN e CHRISTENSEN (2007)

O aumento do uso das equações cúbicas de estado visto nos últimos 30 anos é majoritariamente devido à disponibilidade de computadores que tornou possível executar, em segundos, milhões de equilíbrios de fases multicomponentes e cálculos de propriedades físicas utilizando-se uma equação de estado como base termodinâmica.

2.6.1.1 Substâncias puras

Van der Waal partiu da equação de estado para um gás ideal (Equação 2.18) para desenvolver sua equação. Com base no gráfico PV para uma substância pura a diferentes temperaturas, ele notou que, ao contrário do que previa a equação de estado de um gás ideal, o volume molar de uma substância não se aproximava de zero quando a pressão tende ao infinito e sim de um valor limite referente a volume ocupado pelas moléculas. Esse valor limite representado por b , recebeu o nome de covolume de van der Waal e é aproximadamente o quádruplo do volume do átomo do gás sendo estudado multiplicado pelo o número de Avogrado. Van der Waal observou também que deve existir uma força atrativa entre as moléculas para que a substância possa passar do estado gasoso, onde as moléculas encontram-se longe umas das outras, para o estado líquido, onde as moléculas encontram-se próximas. Essa força atrativa causa a diminuição da pressão que é efetivamente exercida sobre as paredes do recipiente e é proporcional a concentração da substância sendo representada pelo termo $\frac{a}{V^2}$ (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

$$P = \frac{RT}{V} \quad (2.18)$$

Assim, a equação de van der Waals assume a forma da Equação 2.19 onde as constantes a e b são calculadas segundo as Equações 2.20 e 2.21 respectivamente.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.19)$$

$$a = \frac{0,421875R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.20)$$

$$b = \frac{0,125RT_c}{P_c} \quad (2.21)$$

A partir dessa equação muitas outras foram desenvolvidas modificando-se os termos repulsivo e atrativo, a dependência do parâmetro a_c com a temperatura, regras de mistura e sua forma funcional. (CUNHA, 2014)

A equação de Redlich-Kwong foi proposta como um melhoramento da equação de van der Waals ao modificar o termo atrativo inserindo sua dependência com a temperatura e modificar o termo V^2 para $V(V + b)$ no denominador. Essas modificações permitiram melhorar as predições de pressão de vapor e volume molar da fase líquida. (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007)

Equações de Redlich e Kwong (RK):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (2.22)$$

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.23)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (2.24)$$

Em 1972, SOAVE (1972) propôs uma modificação no termo de atração da equação de Redlich-Kwong para torná-lo mais geral, tornando dependente também do fator acêntrico da substância. Essa modificação tornou o cálculo da pressão de vapor e do volume molar da fase líquida ainda mais preciso.

Equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (2.25)$$

$$a_c = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.26)$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad (2.27)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.28)$$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (2.29)$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,1762\omega^2 \quad (2.30)$$

A densidade da fase líquida prevista usando a equação SRK é em geral muito baixa. PENG e ROBINSON (1976) descobriu que essa deficiência se dá pelo fato da equação SRK prever o fator de compressibilidade do componente puro crítico como sendo 0,333 (PEDERSEN; CHRISTENSEN, 2007).

PENG e ROBINSON (1976) sugeriu então que a equação assumisse a forma da Equação 2.31 com os parâmetros sendo modificados segundo as Equações 2.32 a 2.36.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2.31)$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.32)$$

$$a_c = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (2.33)$$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (2.34)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,269922\omega^2 \quad (2.35)$$

$$b = \frac{0,077804RT_c}{P_c} \quad (2.36)$$

Tanto para a equação SRK como para Peng Robinson (PR) o fator acêntrico é determinado pela equação de Pitzer (1955) representada pela Equação 2.37

$$\omega = -(\log p_{vr} + 1) \quad (2.37)$$

Como p_{vr} é avaliado sempre em $T_r = 0,7$, o fator acêntrico é constante para cada substância pura. (CUNHA, 2014)

Sabendo que $Z = \frac{PV}{RT}$, as Equações SRK e PR podem ser escritas em termos do fator de compressibilidade assumindo as formas:

Soave-Redlich-Kwong

$$Z^3 - Z^2 + (A + B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.38)$$

Peng e Robinson

$$Z^3 - Z^2(B - 1) + (A - 2B - 3B^2)Z - (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (2.39)$$

Onde A e B são calculados segundos as Equações 2.40 e 2.41

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad (2.40)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.41)$$

2.6.1.2 Misturas

É possível utilizar as equações cúbicas de estado apresentadas para substâncias puras para misturas de N componentes com a aplicação de regras específicas chamadas em geral de “regras de mistura”. Essas regras expressam a dependência dos parâmetros a e b das equações com a composição da mistura. Ou seja, as propriedades da mistura estão diretamente relacionadas com as frações molares de cada substância pura que a compõe e suas interações. (CUNHA, 2014)

Para uso com as equações SRK e PR recomenda-se as seguintes regras para uma mistura de N componentes:

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (2.42)$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_j z_i a_{ij} \quad (2.43)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.44)$$

Onde z_i é a fração molar do componente i , b_i é o parâmetro b do componente i encontrado pela Equação 2.27 para SRK e 2.36 para PR, a e a são os parâmetros a para os componentes i e j calculados pela Equação 2.26 para SRK ou pela Equação 2.33 para PR e k_{ij} é o coeficiente de interação binária entre os componentes i e j . (MCCAIN, 1989)

Os valores dos coeficientes de interação binária devem ser obtidos ajustando a equação de estado para os dados de equilíbrio gás-líquido para cada mistura binária. Os coeficientes de interação binária tem valores diferentes para cada par binário e também assumem diferentes valores para cada equação de estado (MCCAIN, 1989).

Há ainda regras de mistura que assumem mais de um coeficiente de interação binária para melhor precisão de cálculo. Algumas dessas regras estão expostas no Anexo A.

Segundo CUNHA (2014) a regra de mistura disponível no simulador Aspen HYSYS, é uma equação dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária para as Equações de PR e SRK. Está disponibilizada, também, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus que podem ser encontradas na tabela do Anexo A

2.6.2 CORRELAÇÕES DE CHAO-SEADER E GRAYSON-STREED

Chao-Seader desenvolveu uma correlação semi-empírica que pode ser aplicada para hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, baseada em razões de equilíbrio (K-factor) calculadas a partir de funções termodinâmicas.

Os valores de K são calculados pela equação 2.45, onde v° representa o coeficiente de fugacidade de um componente na fase líquida, γ representa o coeficiente de atividade desse componente na mistura e ϕ representa o coeficiente de fugacidade desse componente da fase vapor.

$$K = \frac{y}{x} = \frac{v^\circ \gamma}{\phi} \quad (2.45)$$

Assim, o coeficiente de fugacidade de líquido é obtido segundo a Equação 2.46.

$$v^{\circ} = \frac{K\varphi}{\gamma} \quad (2.46)$$

Os valores de K foram obtidos a partir de inúmero experimentos de equilíbrio líquido vapor para mistura de hidrocarbonetos e os valores de φ e γ foram calculados segundo as correlações de Redlich-Kwong e Hildebrand respectivamente. Para utilizar essas correlações foi, portanto, necessário estimar as seguintes propriedades: temperatura e pressão críticas, peso molecular, densidade, calor latente, volume líquido molar, parâmetros de solubilidade e fator acêntrico. (GRAYSON; STREED, 1963)

O parâmetro de solubilidade é estimado segundo a correlação da Equação 2.47 e o fator acêntrico foi calculado segundo a equação de Edmister, Equação 2.48.

$$\delta = \frac{(\Delta H - RT)^{0,5}}{V} \quad (2.47)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log \frac{P_c}{14,7}}{\frac{T_c}{T_b} - 1} \right] \quad (2.48)$$

As demais propriedades foram calculadas com base em correlações envolvendo dados de destilação e densidade.

Com os dados obtidos, Chao e Seader desenvolveram suas correlações a partir da Equação 2.49 que é uma modificação do princípios dos estados correspondentes.

$$\log v^{\circ} = \log v^{(\circ)} + \omega \log v^{(1)} \quad (2.49)$$

$$\log v^{(\circ)} = A_0 + \frac{A_1}{T_r} + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 - \log P_r \quad (2.50)$$

$$\log v^{(1)} = -4,23893 + 8,65808 T_r - \frac{1,22060}{T_r} - 3,15224 T_r^3 - 0,025 (P_r - 0,6) \quad (2.51)$$

Entretanto a correlação proposta por Chao-Seader possui os seguintes limites de temperatura: 500 °F para hidrogênio e metano e $T_r < 1,3$ devido ao fato dos experimentos que deram origem aos dados utilizados terem sido realizados nessa faixa de temperatura. (GRAYSON; STREED, 1963)

A fim de estender os limites da correlação proposta por Chao-Seader para temperaturas até 900 °F e pressões acima de 1500 psi, em 1963 Grayson-Streed calcularam novos coeficientes A_0 a A_9 fazendo a regressão linear de dados obtidos a partir de experimentos feitos em altas temperaturas e pressões.

Tabela 1 – Coeficientes propostos por Grayson-Streed para a Equação 2.50

A_N	Fluidos Simples	Metano	Hidrogênio
A_0	2,05135	1,36822	1,50709
A_1	-2,10899	-1,54831	2,74283
A_2	0	0	-0,0211
A_3	-0,19396	0,02889	0,00011
A_4	0,02282	-0,01076	0
A_5	0,08852	0,10486	0,008585
A_6	0	-0,02529	0
A_7	-0,00872	0	0
A_8	-0,00353	0	0
A_9	0,00203	0	0

Fonte: (GRAYSON; STREED, 1963)

Nota: Dados baseados em regressão linear.

2.7 SIMULADOR ASPEN HYSYS

O Aspen HYSYS é um simulador de processos químicos cujo objetivo principal é permitir que o usuário projete todo um processo da forma mais completa e precisa possível. O HYSYS possui uma base de modelos termodinâmicos incorporada permitindo previsões precisas de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte para hidrocarbonetos, não hidrocarbonetos, fluidos petroquímicos e químicos tornando-o uma ferramenta de engenharia poderosa. (ASPENTECH, 2005)

O HYSYS é amplamente utilizado em universidades e faculdades especialmente em cursos de engenharia química, sejam eles introdutórios ou avançados. Na indústria, o software é usado em pesquisa, desenvolvimento, modelagem e design. O HYSYS serve como uma plataforma de engenharia para a modelagem de processos que vão de upstream, como processamento de gás e instalações criogênicas, a processos químicos e de refino (ABDHAMID, 2007).

O simulador contém um banco de dados de propriedades baseado em dados experi-

mentais para mais de 1000 componentes além de métodos de estimação de propriedades que podem ser usados para a criação de componentes hipotéticos, como o heptano plus presente nos fluidos de reservatórios, sendo por isso um dos simuladores mais utilizados no mundo.

Além disso, o Aspen HYSYS é baseado no conceito de “ambientes” possuindo dois ambientes principais, são eles:

1. Ambiente de Bases de Simulação: onde são definidas as substâncias que comporão as correntes, o pacote termodinâmico que será utilizado para realizar os cálculos necessários e qualquer reação que possa ocorrer.
2. Ambiente de Simulação: onde são construídas as *flowsheets* dos processos a serem simulados utilizando os elementos disponibilizados pelo simulador tais como correntes, reatores, separadores, tanques, misturadores e ect.

A utilização desse conceito traz vantagens ao simulador pois permite realizar alterações em um ambiente enquanto o outro permanece em espera evitando assim cálculos desnecessários. Além disso, a existência do Ambiente de Bases de Simulação garante que todas as informações termodinâmicas básicas sejam determinadas antes da simulação ser construída. (ASPENTECH, 2005)

2.7.1 MÉTODO MESH

Segundo CUNHA (2014), o procedimento de cálculo utilizado para a realização dos balanços de massa e energia dos simuladores Aspen Plus e Aspen Hysys, para todos os processos de separação, é o método rigoroso conhecido como MESH.

O MESH é um conjunto de equações que parte da premissa de modelos rigorosos para o cálculo do equilíbrio em que assume-se que cada estágio encontra-se em equilíbrio termodinâmico. As temperaturas, vazões internas totais de líquido e vapor e as composições em cada estágio são calculadas seguindo as equações de balanço material, equilíbrio de fases, equilíbrio químico e balanço de energia.

3 METODOLOGIA

Neste trabalho, foi feita a modelagem de testes de separador utilizando o simulador de processos Aspen-HYSYS a fim de avaliar a viabilidade de sua utilização para a determinação do ponto ótimo de separação de fluidos de petróleo. Para isso é necessário primeiro definir qual o modelo termodinâmico mais adequado para realizar as simulações para só então simular os fluidos buscando o ponto ótimo, sendo assim as simulações foram divididas em duas partes.

A modelagem da unidade de teste de separador foi feita com base em dados experimentais encontrados na literatura e em relatórios PVT disponibilizados no acesso demo da RFDbase, banco de dados geoquímicos online criado pela GeoMark especificamente para a indústria do petróleo e gás e que podem ser encontrados no Anexo B.

Neste trabalho, foram simulados quatro casos com fluidos de reservatório de API variando de 23 a 43 aproximadamente. Tais fluidos foram escolhidos de forma a representar reservatórios de óleo volátil e black oil.

A primeira parte das simulações consistiu em avaliar a eficiência de quatro modelos termodinâmicos e decidir qual produziria o menor erro quando comparado aos dados experimentais encontrados na literatura, Caso 1. A segunda consistiu em determinar as condições ótimas de separação para três fluidos de reservatório utilizando o modelo termodinâmico escolhido na primeira parte, Caso 2, Caso 3 e Caso 4.

3.1 SIMULAÇÕES NO ASPEN-HYSYS

A criação do fluxograma de processo no Aspen Hysys foi feita seguindo os seguintes passos:

1. Escolher as substâncias puras que irão compor as correntes no banco de dados do simulador;
2. Criar os pseudocomponentes utilizando a opção de substância hipotética, uma vez que esses não são encontrados no banco de dados do simulador, inserindo os dados de peso molecular e densidade que serão usados pelo simulador para estimar as demais propriedades;
3. Escolher o pacote termodinâmico e cadastrar, se desejado, parâmetros de interação binária;
4. Entrar no ambiente de simulação;
5. Inserir a corrente de alimentação e definir suas condições operacionais, pressão, temperatura e vazão, e composição bem como seu nome;

6. Selecionar os equipamentos para simular a separação flash;
7. Criar as correntes de produto e definir seus nomes;
8. Definir os parâmetros de operação do separador, queda de pressão e temperatura de operação;

Como descrito anteriormente, além da correta caracterização dos óleos, é necessário escolher o pacote termodinâmico que o simulador deve utilizar para fazer todos os cálculos necessários durante a simulação. É o pacote termodinâmico que contém todas as informações dos componentes puros assim como os métodos necessários para estimar as propriedades físicas dos componentes hipotéticos e todos os cálculos do método MESH.

O Aspen Hysys possui um grande número pacotes termodinâmicos a serem utilizados de acordo a aplicação desejada divididos em cinco grupos, são eles: equações de estado, modelos de atividade, modelos Chao-Seader, modelos de pressão de vapor e diversos.

3.2 CASOS SIMULADOS

Os casos simulados nesse trabalho foram simulados no ambiente de simulação do HYSYS utilizando-se separadores flash bifásico cuja as correntes de alimentação foram modeladas segundo os dados das Tabelas 2 a 9

Correntes de produtos foram criadas para representar as correntes de gás e óleo geradas em cada caso. Todas as propriedades dessas correntes foram calculadas pelo simulador utilizando para tal os pacotes termodinâmicos escolhidos.

A separação do fluido do Caso 1 foi feita em dois estágio, ou seja, com dois separadores, enquanto as dos demais casos foram feitas em apenas um estágio, um separador.

As seções a seguir descrevem como foram feitas as simulações para cada um dos casos.

3.2.1 CASO 1 - GOOD OIL COMPANY WELL Nº 4

A caracterização do fluido do Caso 1 foi feita com base no relatório do estudo de fluidos de reservatório do poço número 4 da Good Oil Company cedido pelo Core Laboratories, Inc. e publicado por McCain em seu livro *The Properties of Reservoir Fluids* (1989).

Para fazer a caracterização do fluido no simulador, foram utilizados os resultados da análise de hidrocarbonetos de uma amostra de fluido contidos no relatório do Core Laboratories,

Inc. que estão reproduzidos na Tabela 2.

Para representar o Heptano Plus, substância que não está presente no banco de dados do simulador, criou-se um componente hipotético cujas propriedades foram estimadas a partir de propriedades conhecidas, densidade e peso molecular.

Tabela 2 – Good Oil Company Well N^o4

Componente	Mol%t	Wt%	Densidade @60F-	°API-	Peso Molecular
H2S	0	0	-	-	-
CO2	0,91	0,43	-	-	-
N2	0,16	0,05	-	-	-
Metano	36,47	6,24	-	-	-
Etano	9,67	3,10	-	-	-
Propano	6,95	3,27	-	-	-
iso-Butano	1,44	0,89	-	-	-
n-Butano	3,93	2,44	-	-	-
iso-Pentano	1,44	1,11	-	-	-
n-Pentano	1,41	1,09	-	-	-
Hexanos	4,33	3,97	-	-	-
Heptano Plus	33,29	77,41	0,8515	34,5	218

Fonte: (MCCAIN, 1989)

As propriedades da corrente de alimentação do separador flash utilizadas foram retiradas dos dados volumétricos da amostra de fluido de reservatório presentes no mesmo relatório e estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades Corrente de Alimentação Caso 1

Propriedades	
Pressão de Saturação	2620 psi
Temperatura-	220 °F
Vazão Volumétrica	300 bbl/dia

Fonte: (MCCAIN, 1989)

O caso foi simulado a temperatura constante e igual a 75 °F e a separação se deu em dois estágios. Foram simulados quatro separadores operando a pressões diferentes de forma a comparar dos resultados com os dados experimentais obtidos nos testes de separador contidos no relatório. Os separadores foram simulados segundo a Tabela 4.

3.2.2 CASO 2 - GARDEN BANKS BLK 260 WELL OCS G07462 A006S0B0

Os dados utilizados no Caso 2 foram provenientes do relatório AMH-LA-990501 disponibilizado no banco de dados da GeoMark.

Tabela 4 – Propriedades Corrente de Alimentação Caso 1

Separador	Tanque de estocagem	Temperatura
50 psi	0 psi	75 °F
100 psi	0 psi	75 °F
200 psi	0 psi	75 °F
300 psi	0 psi	75 °F

Fonte: (MCCAIN, 1989)

Os dados do fluido estudado, bem como as condições da corrente de alimentação do separador estão reproduzidos nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Relatório AMH-LA-990501

Componente-	Mol%t-	Wt%-	Densidade @60F-	°API-	Peso Molecular
H2S	0	-	-	-	-
CO2	0,09	-	-	-	-
N2	0,19	-	-	-	-
Metano	73,78	-	-	-	-
Etano	5,45	-	-	-	-
Propano	3,29	-	-	-	-
iso-Butano	0,75	-	-	-	-
n-Butano	1,47	-	-	-	-
iso-Pentano	0,66	-	-	-	-
n-Pentano	0,77	-	-	-	-
Hexanos	1,23	-	-	-	-
Heptano Plus	12,32	-	0,818	41,48	240,5

Fonte: Relatório AMHLA990501

Tabela 6 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 2

Propriedades-	
Pressão de Saturação	10500 psi
Temperatura-	187 °F
Vazão Volumétrica	300 bbl/dia

Fonte: Relatório AMHLA990501

Assim como no caso anterior, fez-se necessário a criação de um pseudocomponente utilizando a opção de componente hipotético do silumador para representar a fração de Heptano Plus utilizando os dados de peso molecular e densidade para estimar as propriedades do mesmo.

3.2.3 CASO 3 - WEST DELTA 27A WELL OCS G04773 - A009S0B0

Analogamente ao Caso 2, o Caso 3 também foi simulado utilizando os dados de um relatório disponibilizado pela GeoMark, o CHT-LA-930201 que estuda os fluidos de um reservatório de óleo da bacia da Costa do Golfo, no estado da Louisiana. Tais dados estão reproduzidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Relatório CHT-LA-930201

Componente-	Mol%t-	Wt%-	Densidade @60F-	°API-	Peso Molecular
H2S	0	-	-	-	-
CO2	0,02	-	-	-	-
N2	0,07	-	-	-	-
Metano	53,29	-	-	-	-
Etano	1,61	-	-	-	-
Propano	1,27	-	-	-	-
iso-Butano	0,35	-	-	-	-
n-Butano	0,65	-	-	-	-
iso-Pentano	0,26-	-	-	-	-
n-Pentano	0,30-	-	-	-	-
Hexanos	0,68-	-	-	-	-
Heptano Plus	41,50-	-	0,914	23,31	330,60

Fonte: Relatório CHT-LA-930201

Novamente, fez-se necessário a criação de um pseudocomponente para representar a fração de Heptano Plus, utilizando o peso molecular e densidade para estimar as demais propriedades.

As propriedades da corrente de alimentação do separador flash foram retiradas do mesmo relatório e estão reproduzidas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 3

Propriedades-	
Pressão de Saturação	4335 psi
Temperatura-	180 °F
Vazão Volumétrica	300 bbl/dia

Fonte: Relatório CHT-LA-930201

3.2.4 CASO 4 - FUJI WELL OCS G08879 - 001S0B0

O Caso 4 foi baseado no relatório CHT-LA-971001 também fornecido pelo banco de dados da GeoMark e traz dados de uma amostra de fluido proveniente da bacia Águas Profundas do Golfo do México. O dados do fluidos estão reproduzidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Relatório CHT-LA-971001

Componente-	Mol%-	Wt%-	Densidade @60F-	°API-	Peso Molecular
H2S	0	-	-	-	-
CO2	0,14	-	-	-	-
N2	0,60	-	-	-	-
Metano	39,21	-	-	-	-
Etano	7,15	-	-	-	-
Propano	6,02	-	-	-	-
iso-Butano	1,23	-	-	-	-
n-Butano	3,49	-	-	-	-
iso-Pentano	1,46	-	-	-	-
n-Pentano	1,95	-	-	-	-
Hexanos	3,02	-	-	-	-
Heptano Plus	35,73	-	0,890	27,49	247,40

Fonte: Relatório CHT-LA-971001

Também, foi necessário a criação de um pseudocomponente para representar a fração de Heptano Plus utilizando o peso molecular e densidade para estimar as propriedades desconhecidas.

As propriedades da corrente de alimentação do separador teste para esse caso estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades da Corrente de Alimentação Caso 4

Propriedades-	
Pressão de Saturação	2735 psi
Temperatura-	145 °F
Vazão Volumétrica	300 bbl/dia

Fonte: Relatório CHT-LA-971001

O Caso 1 foi simulado utilizando-se os seguintes pacotes termodinâmicos Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Chao-Seader e Grayson-Streed a fim de avaliar qual deles melhor se adequaria a simulação de fluidos de reservatório e decidir que pacote termodinâmico deveria ser utilizado para a simulação dos demais casos.

Os Casos 2,3 e 4 foram simulados para pressões de separador variando de 50 psi a 400 psi, com incrementos de 25 psi a temperatura constante e igual a temperatura do reservatório

de cada caso a fim de definir a pressão ótima de separação para cada caso.

Todos os resultados obtidos foram compilados em planilhas de dados e plotados em gráficos e serão discutidos no próximo capítulo deste trabalho.

4 RESULTADOS

No Anexo C, encontram-se as *flowsheets* das simulações feitas para o Caso 1 e os itens subsequentes trazem tabelas com os resultados das separações simuladas bem como dos cálculos realizados para encontrar as propriedades analisadas. As tabelas trazem os resultados obtidos nas simulações realizadas juntamente com o dado de erro relativo percentual.

4.1 CASO 1 - GOOD OIL COMPANY WELL N° 4

4.1.1 Peng-Robinson

Tabela 11 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3987	1,4810	5,5577
Óleo do Separador	221,4329	1,0324	1,0310	0,1345
Óleo do Tanque	217,0887	1,0121	1,0070	0,5097
Óleo STD	214,4863			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1607	782,0705	778,0000	0,5232
Gás do Tanque	0,0070			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9248	38,4642	40,5000	5,0267

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 12 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3925	1,4740	5,5267
Óleo do Separador	228,3698	1,0600	1,0062	5,3513
Óleo do Tanque	218,1370	1,0125	1,0070	0,5508
Óleo STD	215,4341			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1501	772,4873	768,0000	0,5843
Gás do Tanque	0,0163			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,8765	38,6223	40,7000	5,1048

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 13 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3969	1,4830	5,8025
Óleo do Separador	237,0919	1,1040	1,1120	0,7178
Óleo do Tanque	217,3722	1,0122	1,0070	0,5157
Óleo STD	214,7537			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1356	779,5622	780,0000	0,0561
Gás do Tanque	0,0318			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9120	38,5059	40,4000	4,6883

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 14 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,4050	1,4950	6,0216
Óleo do Separador	243,3748	1,1398	1,1480	0,7155
Óleo do Tanque	216,0111	1,0116	1,0070	0,4603
Óleo STD	213,5267			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1242	792,0440	795,0000	0,3718
Gás do Tanque	0,0449			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9741	38,3029	40,1000	4,4817

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

4.1.2 Soave-Redlich-Kwong

Tabela 15 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi SRK

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3981	1,4810	5,5951
Óleo do Separador	221,4543	1,0321	1,0310	0,1045
Óleo do Tanque	217,1765	1,0121	1,0070	0,5106
Óleo STD	214,5713			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1608	781,3242	778,0000	0,4273
Gás do Tanque	0,0069			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9211	38,4764	40,5000	4,9966

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 16 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi SRK

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3919	1,4740	5,5678
Óleo do Separador	228,3410	1,0594	1,0062	5,2921
Óleo do Tanque	218,2351	1,0126	1,0070	0,5522
Óleo STD	215,5279			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1502	771,6472	768,0000	0,4749
Gás do Tanque	0,0161			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,8723	38,6362	40,7000	5,0709

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 17 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi SRK

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3969	1,4830	5,8025
Óleo do Separador	237,0919	1,1040	1,1120	0,7178
Óleo do Tanque	217,3722	1,0122	1,0070	0,5157
Óleo STD	214,7537			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1356	779,5622	780,0000	0,0561
Gás do Tanque	0,0318			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9120	38,5059	40,4000	4,6883

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 18 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi SRK

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,4041	1,4950	6,0802
Óleo do Separador	243,2664	1,1386	1,1480	0,8216
Óleo do Tanque	216,1527	1,0117	1,0070	0,4635
Óleo STD	213,6599			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1245	790,7994	795,0000	0,5284
Gás do Tanque	0,0445			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9680	38,3230	40,1000	4,4315

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

4.1.3 Chao-Seader

Tabela 19 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi Chao-Seader

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3953	1,4810	5,7893
Óleo do Separador	222,6636	1,0356	1,0310	0,4441
Óleo do Tanque	217,7293	1,0126	1,0070	0,5591
Óleo STD	215,0136			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1588	775,8796	778,0000	0,2725
Gás do Tanque	0,0080			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,8955	38,5601	40,5000	4,7899

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 20 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi Chao-Seader

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3901	1,4740	5,6906
Óleo do Separador	230,0281	1,0659	1,0062	5,9321
Óleo do Tanque	218,6102	1,0130	1,0070	0,5940
Óleo STD	215,8087			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1473	767,8532	768,0000	0,0191
Gás do Tanque	0,0184			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,8550	38,6929	40,7000	4,9314

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 21 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi Chao-Seader

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3968	1,4830	5,8154
Óleo do Separador	239,5836	1,1155	1,1120	0,3118
Óleo do Tanque	217,4662	1,0125	1,0070	0,5454
Óleo STD	214,7831			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1310	778,3268	780,0000	0,2145
Gás do Tanque	0,0362			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9077	38,5201	40,4000	4,6533

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 22 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi Chao-Seader

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,4050	1,4950	6,0168
Óleo do Separador	246,5343	1,1546	1,1480	0,5787
Óleo do Tanque	216,0505	1,0119	1,0070	0,4838
Óleo STD	213,5156			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1180	791,3684	795,0000	0,4568
Gás do Tanque	0,0509			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9726	38,3080	40,1000	4,4689

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

4.1.4 Grayson-Streed

Tabela 23 – Primeiro Estágio de Separação a 50 psi Grayson-Streed

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3963	1,4810	5,7165
Óleo do Separador	222,7602	1,0368	1,0310	0,5654
Óleo do Tanque	217,5265	1,0125	1,0070	0,5431
Óleo STD	214,8475			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1585	777,7514	778,0000	0,0319
Gás do Tanque	0,0086			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9039	38,5326	40,5000	4,8579

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 24 – Primeiro Estágio de Separação a 100 psi Grayson-Streed

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3916	1,4740	5,5910
Óleo do Separador	230,3105	1,0683	1,0062	6,1742
Óleo do Tanque	218,3376	1,0128	1,0070	0,5747
Óleo STD	215,5809			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1467	770,3618	768,0000	0,3075
Gás do Tanque	0,0194			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,8667	38,6546	40,7000	5,0256

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 25 – Primeiro Estágio de Separação a 200 psi Grayson-Streed

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,3988	1,4830	5,6795
Óleo do Separador	240,2748	1,1203	1,1120	0,7464
Óleo do Tanque	217,1047	1,0123	1,0070	0,5231
Óleo STD	214,4736			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1294	781,6452	780,0000	0,2109
Gás do Tanque	0,0382			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9234	38,4689	40,4000	4,7800

Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Tabela 26 – Primeiro Estágio de Separação a 300 psi Grayson-Streed

Corrente	Vazão (bbl/dia)	FVF	FVF Experimental	Erro (%)
Óleo do Reservatório	300,0000	1,4075	1,4950	5,8541
Óleo do Separador	247,6563	1,1619	1,1480	1,2113
Óleo do Tanque	215,6255	1,0116	1,0070	0,4598
Óleo STD	213,1466			
	Vazão(MMSCFD)	GOR	GOR (Experimental)	Erro %
Gás do Separador	0,1155	795,2759	795,0000	0,0347
Gás do Tanque	0,0540			
	API	API Experimental	Erro%	
Massa Específica	51,9911	38,2475	40,1000	4,6197

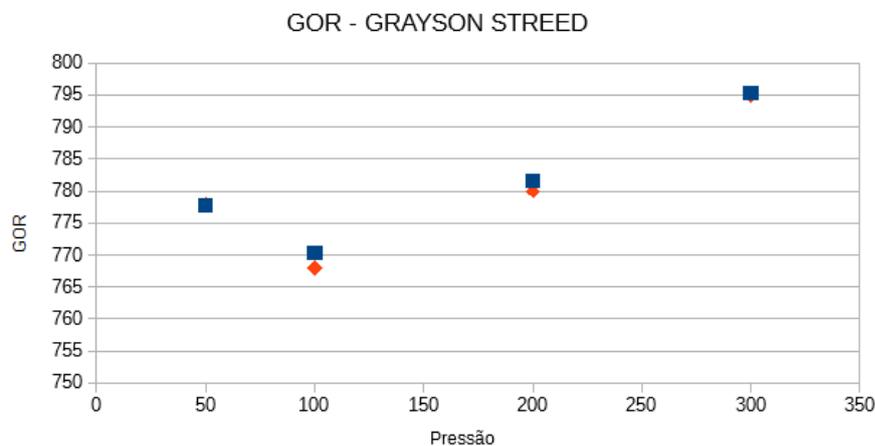
Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Os resultados de Fator Volume de Formação (FVF), Razão Gás-óleo (GOR) e densidade ($^{\circ}$ API), foram analisados de forma a determinar que modelo termodinâmico apresentou resultados mais próximos da realidade utilizando para isso os valores de erro relativo percentual, que é a medida da diferença entre o valor real e o valor estimado e é calculado segundo a Equação 4.1.

$$Erro = \frac{|\text{Valor Estimado} - \text{Valor Experimental}|}{\text{Valor Experimental}} \times 100 \quad (4.1)$$

O modelo escolhido foi aquele cuja a soma dos erros relativos percentuais total, ou seja a soma dos erros nas quatro pressões e para as três propriedades foi a menor. Esse método foi escolhido pois notou-se que os modelos se ajustam de forma diferente a diferentes pressões. Por exemplo, os resultados de GOR do modelo de Grayson-Streed se ajusta quase que perfeitamente nas pressões 50 psi e 300 psi, mas apresenta erro nas pressões 100 psi e 200 psi como observado na Figura 22.

Figura 22 – Resultados de GOR utilizando-se o modelo de Grayson-Streed



Fonte: Gráfico gerado no LibreOffice Calc pelo próprio autor

Após computados todos erros relativos percentuais, o modelo que gerou o menor erro relativo percentual total por o modelo de Grayson-Streed, como mostra a Tabela 27 abaixo. É importante notar que apesar de gerar o menor erro relativo percentual total, o modelo de Grayson-Streed não gera o menor erro no cálculo de todas as propriedades. Porém, como o erro gerado na estimação do GOR é muito menor do que o gerado pelos demais métodos, esse modelo se mostra de certa forma superior e portanto foi o escolhido para ser utilizado na simulação dos demais casos.

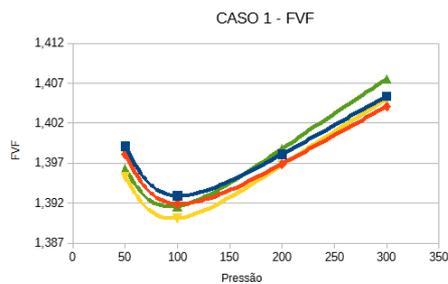
Tabela 27 – Escolha do modelo mais eficiente baseado na soma dos erros relativos percentuais

Propriedade	PR	SRK	Chao Seader	Grayson Streed
FVF	22,7460	23,0535	23,3112	22,8399
GOR	1,5612	1,4867	0,9630	0,5851
API	19,3451	19,1871	18,8434	19,2830
Erro Total	43,6523	43,7273	43,1176	42,7080
Modelo Escolhido	Grayson-Streed			

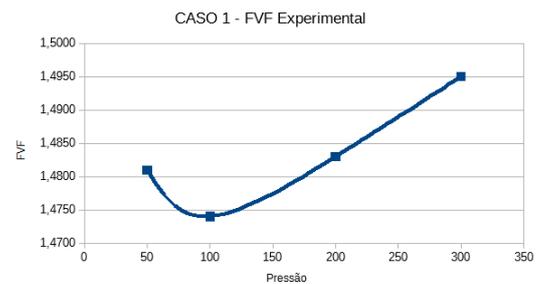
Fonte: Gerada do LibreOffice Calc pelo próprio autor

Os gráficos a seguir, Figura 23, mostram os resultados obtidos na durante as simulações e os resultados experimentais fornecidos pelo relatório. Note que a escala utilizada nos gráficos simulados e experimentais não são iguais para ser possível observar o comportamento dos dados obtidos..

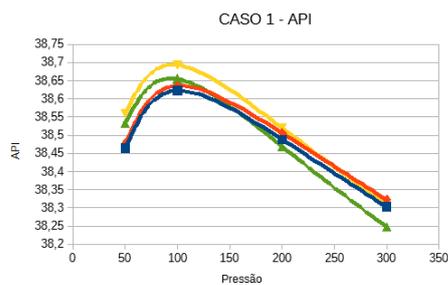
Figura 23 – Resultados simulados e experimentais



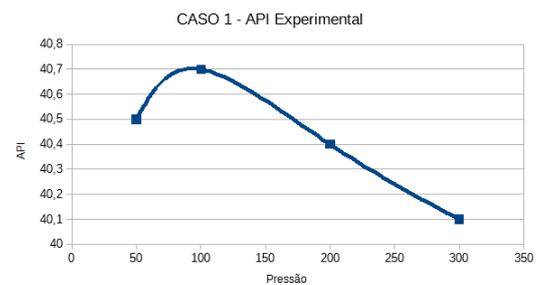
(a) FVF



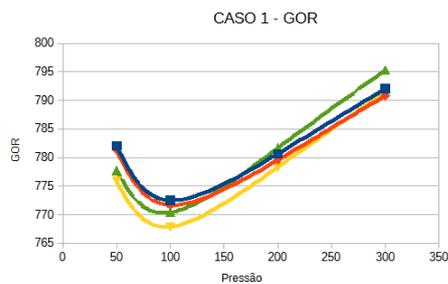
(b) FVF Experimental



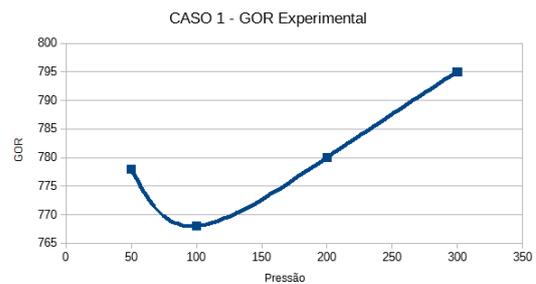
(c) API



(d) API Experimental



(e) GOR



(f) GOR Experimental

Fonte: Gráficos gerado no LibreOffice Calc pelo próprio autor

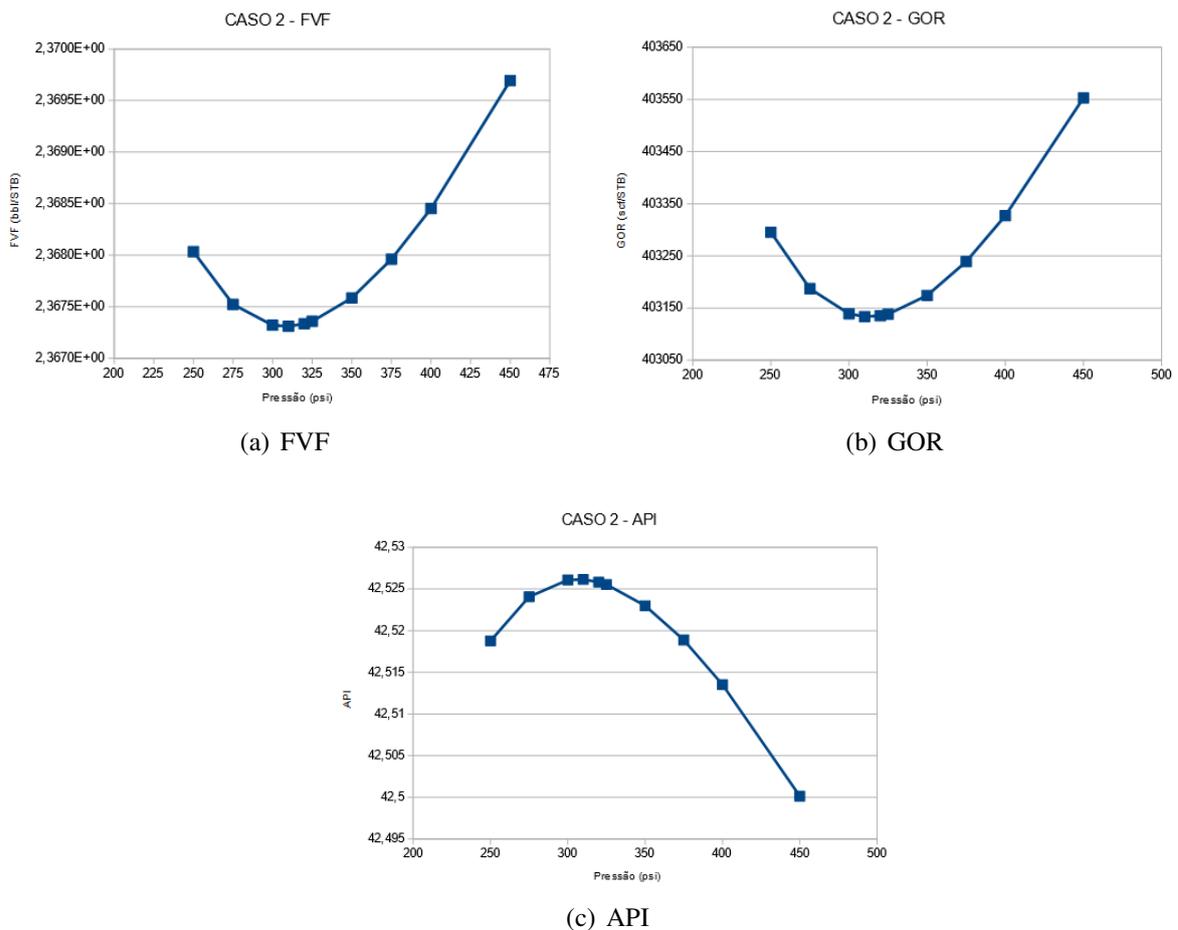
Nota-se que os quatro modelos se comportam de forma semelhante à realidade obtendo inclusive o mesmo ponto ótimo de separação. Isso nos leva a concluir que a utilização de um ou outro não influencia na escolha do ponto ótimo de separação, mas apenas nas vazões e composições previstas.

4.2 CASO 2 - GARDEN BANKS BLK 260 WELL OCS G07462 -A006S0B0

A Figura 24 a seguir mostra os resultados obtidos ao simular o Caso 2 utilizando o modelo termodinâmico de Grayson Streed.

De acordo com as simulações, o ponto ótimo de separação, ou seja, a pressão que minimiza FVF e GOR e maximiza a densidade API é 310 psi.

Figura 24 – Resultados simulados do Caso 2

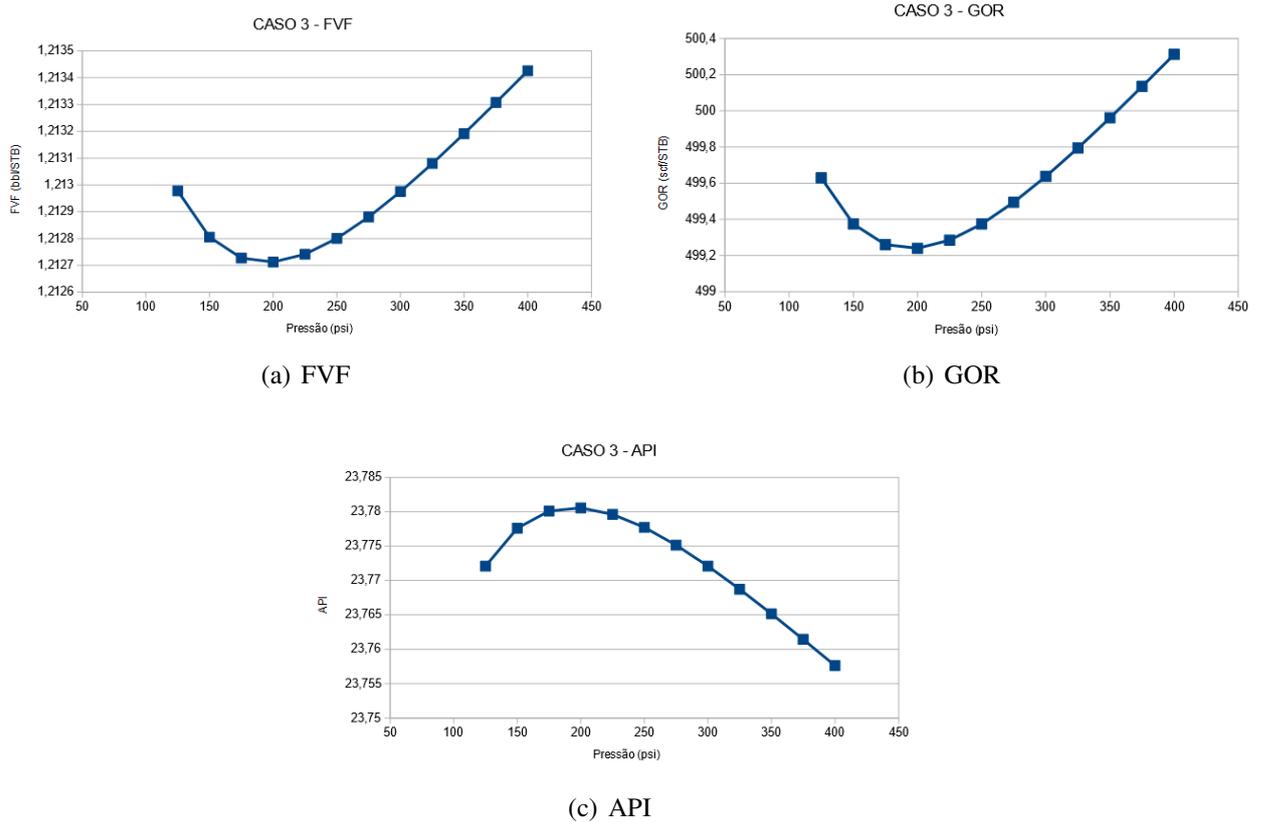


Fonte: Gráficos gerado no LibreOffice Calc pelo próprio autor

4.3 CASO 3 - WEST DELTA 27A WELL OCS G04773 - A009S0B0

A Figura 25 seguir mostra os resultados obtidos ao simular o caso 3 utilizando o modelo termodinâmico de Grayson Streed. Para esse caso a pressão ótima de separação encontrada foi de 200 psi.

Figura 25 – Resultados simulados do Caso 3

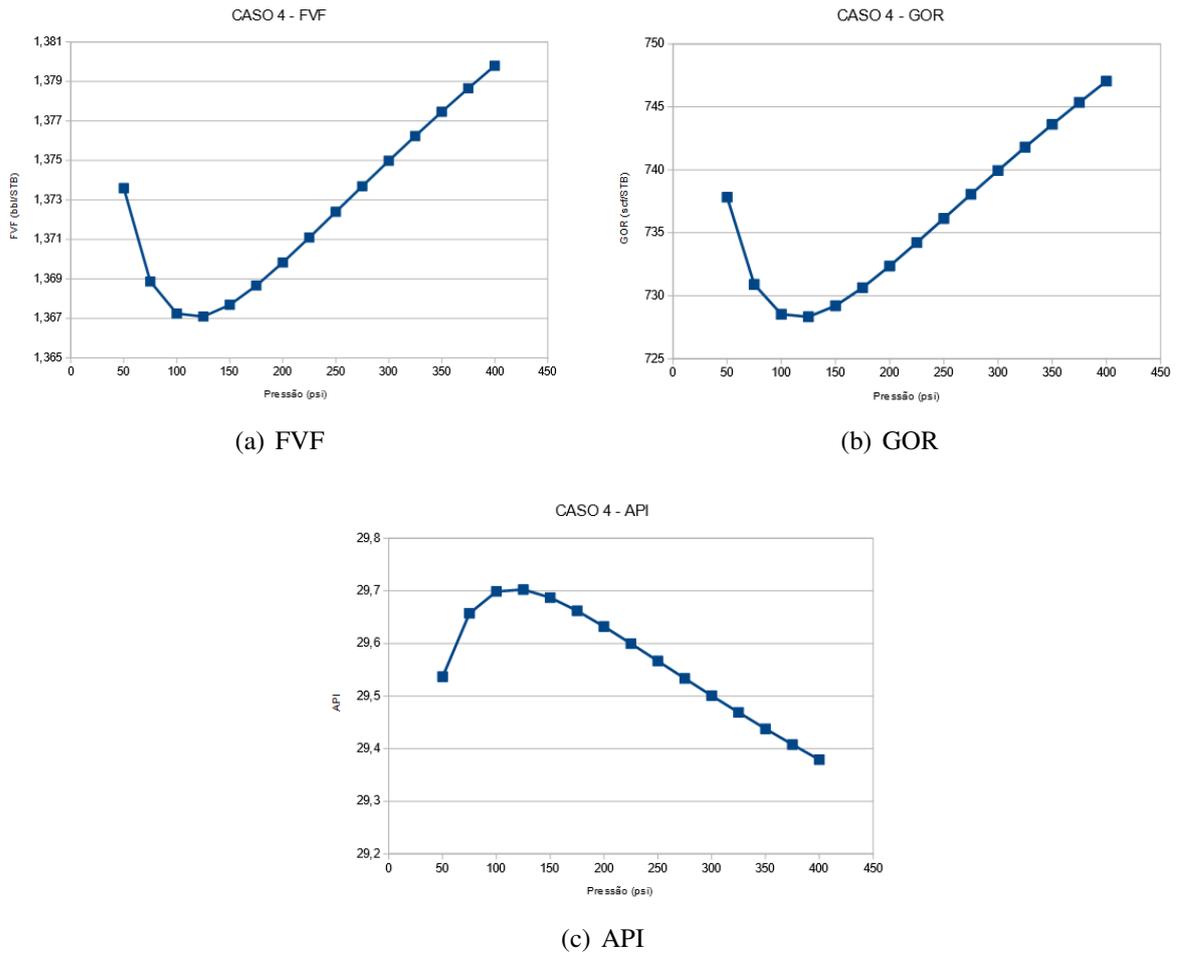


Fonte: Gráficos gerado no LibreOffice Calc pelo próprio autor

4.4 CASO 4 - FUJI WELL OCS G08879 - 001S0B0

A seguir estão os resultados obtidos nas simulações do caso 4, Figura 26, utilizando o modelo termodinâmico de Grayson-Streed. Para esse caso, a pressão ótima de separação encontrada foi de 125 psi.

Figura 26 – Resultados simulados do Caso 4



Fonte: Gráficos gerado no LibreOffice Calc pelo próprio autor

5 CONCLUSÕES

Como a precisão dos resultados das simulações de fluidos depende majoritariamente do pacote termodinâmico utilizado para a realização dos cálculos de equilíbrio de fases, balanços de massa e energia e cálculo de frações molares, procurou-se neste trabalho primeiramente definir que modelo termodinâmico geraria o menor erro quando comparados aos dados experimentais disponíveis utilizando para tal os dados do Caso 1.

Os resultados mostraram que os quatro pacotes estudados seguem o mesmo comportamento do dados experimentais não influenciando, portanto, na escolha da pressão ótima de separação. Os resultados das simulações para o Caso 1 também mostraram que os quatro pacotes geram erros diferentes a diferentes pressões, sendo assim necessário calcular o erro total para ser possível determinar o mais eficiente, sendo o modelo de Grayson-Streed aquele que obteve os menor erro relativo total.

Os resultados obtidos nas simulações dos Casos 2, 3 e 4 apresentaram o mesmo comportamento dos obtidos no Caso 1, tanto nas simulações como experimentalmente o que reafirma a conclusão anterior de que o modelo termodinâmico utilizado não influencia na escolha da pressão ótima de separação, mas sim nas composições e vazões das correntes de produto.

Tais resultados mostram também a viabilidade da utilização do simulador HYSYS para prever as condições de operação ótimas de uma planta de processamento primário e até mesmo as vazões e composições das correntes obtidas tendo em vista que o erro gerado pelo o simulador não é considerável, ficando sempre abaixo de 10%.

Por último, é importante observar que, para as simulações realizadas neste trabalho, considerou-se a temperatura do separador igual a temperatura de reservatórios, o que não condiz com a realidade já que tal temperatura é, geralmente, escolhida de forma a representar a temperatura média do campo, usualmente inferior a temperatura de reservatório. Assim, prevê-se que as pressões ótimas encontradas para os Casos 2, 3 e 4 são superiores àquelas que seriam encontradas em condições de operação reais.

REFERÊNCIAS

- ABDHAMID, M. K. Hysys: an introduction to chemical engineering simulation for utm degree++ program. Universiti Teknologi Malaysia, 2007.
- ASPENTECH. **HYSYS 2004.2 Simulation Basis**. 3. ed. Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201, USA, 2005. An optional note.
- CUNHA, V. M. B. **Modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões: aplicações com Aspen Hysys**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
- DANDEKAR, A. Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. [S.l.]: Nova York: Crc Press, 2006. 459 p.
- GRAYSON, H. G.; STREED, G. W. Vapour-liquid equilibria for high temperature, high pressure systems. **6th World Petroleum Congress**, 1963.
- MCCAIN, W. D. **The Properties of Reservoir Fluids**. 2. ed. [S.l.]: Tulsa: Pennwell Books, 1989. 548 p.
- PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids**. [S.l.]: Nova York: Crc Press, 2007. 406 p.
- PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemical Fundamental**, v. 15, p. 59–64, 1976.
- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, p. 233 – 244, 1949.
- ROSA, A. J. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1. ed. [S.l.]: Rio de Janeiro: Editora Interciência: Petrobras, 2006.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified redlich-kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1192 – 1203, 1972.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. [S.l.]: Editora Interciência: Petrobras, 2001. 271 p.

APÊNDICE A – DEFINIÇÕES MATEMÁTICAS

A.1 Pressão de Vapor de Uma Substância Pura

A pressão de vapor de uma substância pura a dada temperatura pode ser expressa pela a Equação de Clausius-Clapeyron que foi desenvolvida a partir da teoria termodinâmica e representa a curva de vaporização da substância.

Da teoria termodinâmica temos que:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{L_v}{T(V_{Mg} + V_{ML})} \quad (\text{A.1})$$

Onde $\frac{dp_v}{dT}$ representa a inclinação da curva de vaporização, L_v o calor de vaporização da substância, T a temperatura da substância e $V_{Mg} + V_{ML}$ a diferença de volume entre um mol de líquido e um mol de gás.

Assumindo que o volume de um mol de líquido é muito menor que o de um mol de gás e que $p_v V_{Mg} = RT$ obtemos a equação abaixo que é a equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{p_v L_v}{RT^2} \quad (\text{A.2})$$

Assumindo que L_v é constante e integrando a equação de Clausius-Clapeyron obtemos a equação da reta

$$\ln p_v = -\frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad (\text{A.3})$$

Portanto, a Equação de Clausius-Clapeyron fornece um método para plotar os dados de pressão de vapor de uma substância como uma reta.

ANEXO A – OUTRAS REGRAS DE MISTURA

A tabela anexada a seguir foi feita com base na Tabela 2 elaborada por CUNHA (2014) e traz outras regras de mistura ou regras combinadas com mais de um parâmetro, inclusive as regras utilizadas pelo simulador HYSYS.

Regras de Mistura/Combinadas	Equações
van der Walls (quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_{ij}	$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j b_{ij}$ $a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_i b_j}{2}$
Panagiotopoulos-Reid,(1987)(PR) 2 parâmetros: k_{ij}, k_{ji} 3 parâmetros: k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) z_i]$ $b_{ij} = 0,5(b_i + b_j)(1 - l_{ij})$
Kwak-Mansoori, (1986) (KM) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = 0,5(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$ $d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$
Modificação de Kwak-Mansoori 1, (1986)(KM1) 3 parâmetros: $k_{ij}, \lambda_{ij}, l_i$ (um soluto)	$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j(1 - l_j)]$ $d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$ $l_i \neq 0 \text{ para todos os solutos e } l_j = 0 \text{ para todos os solventes}$
Modificação de Kwak-Mansoori 2, (1986)(KM2) 3 parâmetros: $\delta_i, \delta_j, \beta_i$ (um soluto)	$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = 0,5[b_i(1 - \beta_i) + b_j(1 - \beta_j)]$ $d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 \quad k_{ij} = \delta_i z_i + \delta_j z_j$ $\beta_i \neq 0 \text{ para todos os solutos e } \beta_j = 0 \text{ para todos os solventes}$
Kurihara et al.,(1987) (KTK) 3 parâmetros: η_1, η_2, η_3	$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (a_i a_j)^{0,5} - (\tau - \Phi) G_{RES}^E / \ln[(b - \Phi)/(b - \tau)]$ $b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i b_j}{2}$ $G_{RES}^E = RT z_i z_j [\eta_1 + \eta_2(z_1 - z_2) + \eta_3(z_1 - z_2)^2]$
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (b - \frac{a}{RT})_{ij} / [1 - \sum_{i=1}^N \frac{z_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_{\infty}^E(z)}{\Omega RT}]$ $a = b [\sum_{i=1}^N \frac{z_i a_i}{b_i} - \frac{A_{\infty}^E(z)}{\Omega}]$ $(b - \frac{a}{RT})_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j] - \frac{(1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0,5}}{RT}$ $l_i \neq 0 \text{ para todos os solutos e } l_j = 0 \text{ para todos os solventes}$
Park et al., (1987) – Park 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \sqrt{\frac{a_i a_j}{b_i b_j}} (1 - k_{ij}) b_{ij}$

Regras de Mistura/Combinadas	Equações
Park et al., (1987) – Park 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}	$b_{ij} = 0,5(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$ $d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3(1 - \lambda_{ij})$
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} 2 parâmetros: k_{ij} , λ_{ij}	$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^N x_i (\sum_{j=1}^N x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij}))^{1/3}$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ $b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$
Adachi-Sugie, (1986) 2 parâmetros: k_{ij} , λ_{ij}	$a_{ij} = (1 - k_{ij} - \lambda_{ij}(z_i - z_j)) \sqrt{a_i a_j}$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$
Stryjek-Vera, (1986) 2 parâmetros: k_{ij} , λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{z_i k_{ij} + z_j k_{ji}}) \quad \lambda_{ij} = k_{ij} - k_{ji} = -\lambda_{ji}$
Aspen HYSYS 2 parâmetros: k_a , k_b	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_a + k_b T) \quad b_{ij} = 0,5(b_{ii} + b_{jj})$
Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros: k_{aij} , k_{bij} (funções da temperatura)	$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij})$ $b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{bij})$ <p>Onde $a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i)$ e $b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$</p> $k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000}$

ANEXO B – RELATÓRIOS GEOMARK

A seguir estão anexadas os relatórios disponibilizados no acesso demo da RFDbase, banco de dados geoquímicos online criado pela GeoMark, que foram utilizados nesse trabalho.



PVT Summary Report

Tel: (281) 856-9333
 info@geomarkresearch.com
 www.geomarkresearch.com

Sample ID:**017-001802**
 Report ID:**AMH-LA-990501**
 Data ID:**060-PVT-000376**
 API/UWI Number:**60807401770000**
 Well:**OCS G07462 - A006S0B0**

Country:**United States**
 Basin:**Deep Water Gulf of Mexico**
 State/Province:**Northern Gulf of Mexico**
 County/Block:**Garden Banks Blk 260**
 Field:**Baldpate**

USGS Province:**Gulf Cenozoic OCS**
 Formation:
 MD (null):**16933.0**
 OBM Present:**No**
 OBM Content:

PEDIGREE INFORMATION

Sample ID:**017-001802**
 Report ID:**AMH-LA-990501**
 Client ID:
 Report Name:**15136-25286**
 Report Date:**28-May-1999**
 Country:**United States**
 State/Province:**Northern Gulf of**
 Basin:**Deep Water Gulf of**
 Block/County:**Garden Banks Blk 260**
 Field:**Baldpate**
 API / UWI Well Number:**60807401770000**
 Well:**OCS G07462 -**
 Formation:
 Measured Depth (null):**16933.0**
 TVD (SS) (null):
 Latitude:**27.73334**
 Longitude:**-91.99360**
 Datum:**WGS84**

SAMPLING INFORMATION

Sample Type:**Separator**
 Sampling Company:**PENCOR**

FLASH COMPARISON

Flash Comparison Experimental Procedure	Gas Oil Ratio null	Saturated FVF Psat bbl/stb	Vapor Gravity Air = 1.0	API Gravity °API
Multi-Stage Separator Test	2933			37.6

COMPANY INFORMATION

Operating Company:**Amerada Hess**
 Analytical Laboratory:**PENCOR**
 Laboratory Information:
 Laboratory Type:

RESERVOIR INFORMATION

Reservoir Temperature:**187** °null
 Reservoir Pressure:**13374** °null
 Reservoir Age:**Tertiary**
 Reservoir Fluid Type:**Gas**

RESERVOIR CONDITION PROPERTIES

Density:**0.589** null
 Viscosity:**0.178** null
 Compressibility: null
 Separator FVF: null

SATURATION CONDITION PROPERTIES

Sat. Pressure:**10500** null
 Density:**0.570** null
 Viscosity:**0.157** null
 Compressibility: null

RESERVOIR FLUID ANALYSIS

N2:**0.19** mole%
 CO2:**0.09** mole%
 H2S:**0.00** mole%
 C1:**73.78** mole%
 C2:**5.45** mole%
 C3:**3.29** mole%
 iC4:**0.75** mole%
 nC4:**1.47** mole%
 iC5:**0.66** mole%
 nC5:**0.77** mole%
 C6:**1.23** mole%
 C7 +:**12.32** mole%
 C7 + MW:**240.50** null
 C7 + SG:**0.818** null
 Res. Fluid MW:**48.10** null

STOCK TANK OIL PROPERTIES

OBM Present:**No**
 OBM Type:
 OBM Content: wt%
 API Gravity:**37.6** °API
 Sulfur Content:**0.8** wt%
 Wax Content: wt%
 Asph. Content: wt%
 Cloud Point:**107.0** °null
 Pour Point:**7.00** °null

MUD FREE ESTIMATE PROPERTIES

Single-Stage GOR: null
 API Gravity: °API

NOTES



PVT Summary Report

Tel: (281) 856-9333
 info@geomarkresearch.com
 www.geomarkresearch.com

Sample ID:**017-009628**
 Report ID:**CHT-LA-930201**
 Data ID:**017-PVT-000147**
 API/UWI Number:**177024075900**
 Well:**OCS G04773 - A009S0B0**

Country:**United States**
 Basin:**Gulf Coast Basin**
 State/Province:**Louisiana**
 County/Block:**West Cameron Area, South**
 Field:**West Delta 27A**

USGS Province:**Gulf Cenozoic OCS**
 Formation:
 MD (null):**9840.0**
 OBM Present:**No**
 OBM Content:

PEDIGREE INFORMATION

Sample ID:**017-009628**
 Report ID:**CHT-LA-930201**
 Client ID:
 Report Name:**6270-6753**
 Report Date:**18-Feb-1993**
 Country:**United States**
 State/Province:**Louisiana**
 Basin:**Gulf Coast Basin**
 Block/County:**West Cameron Area,**
 Field:**West Delta 27A**
 API / UWI Well Number:**177024075900**
 Well:**OCS G04773 -**
 Formation:
 Measured Depth (null):**9840.0**
 TVD (SS) (null):
 Latitude:**28.33171**
 Longitude:**-93.16288**
 Datum:**WGS84**

SAMPLING INFORMATION

Sample Type:**Separator**
 Sampling Company:**PENCOR**

FLASH COMPARISON

Flash Comparison Experimental Procedure	Gas Oil Ratio null	Saturated FVF Psat bbl/stb	Vapor Gravity Air = 1.0	API Gravity °API
Single-Stage Flash	490	1.230	0.614	23.2
Differential Liberation	499	1.235	0.636	23.1
Multi-Stage Separator Test	481	1.225	0.608	23.5

COMPANY INFORMATION

Operating Company:**Chevron**
 Analytical Laboratory:**PENCOR**
 Laboratory Information:
 Laboratory Type:

RESERVOIR INFORMATION

Reservoir Temperature:**180** °null
 Reservoir Pressure:**4736** °null
 Reservoir Age:**Tertiary**
 Reservoir Fluid Type:**Oil**

RESERVOIR CONDITION PROPERTIES

Density:**0.800** null
 Viscosity:**2.149** null
 Compressibility:**7.31E-06** null
 Separator FVF:**1.221** null

SATURATION CONDITION PROPERTIES

Sat. Pressure:**4335** null
 Density:**0.798** null
 Viscosity:**2.036** null
 Compressibility:**7.72E-06** null

RESERVOIR FLUID ANALYSIS

N2:**0.07** mole%
 CO2:**0.02** mole%
 H2S:**0.00** mole%
 C1:**53.29** mole%
 C2:**1.61** mole%
 C3:**1.27** mole%
 iC4:**0.35** mole%
 nC4:**0.65** mole%
 iC5:**0.26** mole%
 nC5:**0.30** mole%
 C6:**0.68** mole%
 C7 +:**41.50** mole%
 C7 + MW:**330.60** null
 C7 + SG:**0.914** null
 Res. Fluid MW:**148.40** null

STOCK TANK OIL PROPERTIES

OBM Present:**No**
 OBM Type:
 OBM Content: wt%
 API Gravity:**23.2** °API
 Sulfur Content: wt%
 Wax Content: wt%
 Asph. Content: wt%
 Cloud Point: °null
 Pour Point: °null

MUD FREE ESTIMATE PROPERTIES

Single-Stage GOR: null
 API Gravity: °API

NOTES



PVT Summary Report

Tel: (281) 856-9333
 info@geomarkresearch.com
 www.geomarkresearch.com

Sample ID:**017-007854**
 Report ID:**CHT-LA-971001**
 Data ID:**060-PVT-000420**
 API/UWI Number:**60811402157000**
 Well:**OCS G08879 - 001S0B0**

Country:**United States**
 Basin:**Deep Water Gulf of Mexico**
 State/Province:**Northern Gulf of Mexico**
 County/Block:**Green Canyon Blk 505**
 Field:**Fuji**

USGS Province:**Gulf Cenozoic OCS**
 Formation:
 MD (null):**17612.0**
 OBM Present:**No**
 OBM Content:

PEDIGREE INFORMATION

Sample ID:**017-007854**
 Report ID:**CHT-LA-971001**
 Client ID:
 Report Name:
 Report Date:**01-Oct-1997**
 Country:**United States**
 State/Province:**Northern Gulf of**
 Basin:**Deep Water Gulf of**
 Block/County:**Green Canyon Blk 505**
 Field:**Fuji**
 API / UWI Well Number:**60811402157000**
 Well:**OCS G08879 - 001S0B0**
 Formation:
 Measured Depth (null):**17612.0**
 TVD (SS) (null):
 Latitude:**27.45987**
 Longitude:**-90.88490**
 Datum:**WGS84**

SAMPLING INFORMATION

Sample Type:**Open Hole**
 Sampling Company:**Schlumberger**

FLASH COMPARISON

Flash Comparison Experimental Procedure	Gas Oil Ratio null	Saturated FVF Psat bbl/stb	Vapor Gravity Air = 1.0	API Gravity °API
Single-Stage Flash	759	1.370	0.902	29.4
Differential Liberation	699	1.369		29.6
Multi-Stage Separator Test	625	1.348		30.7

COMPANY INFORMATION

Operating Company:**Texaco**
 Analytical Laboratory:**DBR**
 Laboratory Information:
 Laboratory Type:

RESERVOIR INFORMATION

Reservoir Temperature:**145** °null
 Reservoir Pressure:**11700** °null
 Reservoir Age:**Tertiary**
 Reservoir Fluid Type:**Oil**

RESERVOIR CONDITION PROPERTIES

Density:**0.800** null
 Viscosity:**1.500** null
 Compressibility:**4.50E-06** null
 Separator FVF:**1.249** null

SATURATION CONDITION PROPERTIES

Sat. Pressure:**2735** null
 Density:**0.741** null
 Viscosity:**0.700** null
 Compressibility:**1.72E-05** null

RESERVOIR FLUID ANALYSIS

N2:**0.60** mole%
 CO2:**0.14** mole%
 H2S:**0.00** mole%
 C1:**39.21** mole%
 C2:**7.15** mole%
 C3:**6.02** mole%
 iC4:**1.23** mole%
 nC4:**3.49** mole%
 iC5:**1.46** mole%
 nC5:**1.95** mole%
 C6:**3.02** mole%
 C7 +:**35.73** mole%
 C7 + MW:**247.40** null
 C7 + SG:**0.890** null
 Res. Fluid MW:**106.17** null

STOCK TANK OIL PROPERTIES

OBM Present:**No**
 OBM Type:
 OBM Content: wt%
 API Gravity:**29.4** °API
 Sulfur Content: wt%
 Wax Content: wt%
 Asph. Content: wt%
 Cloud Point: °null
 Pour Point: °null

MUD FREE ESTIMATE PROPERTIES

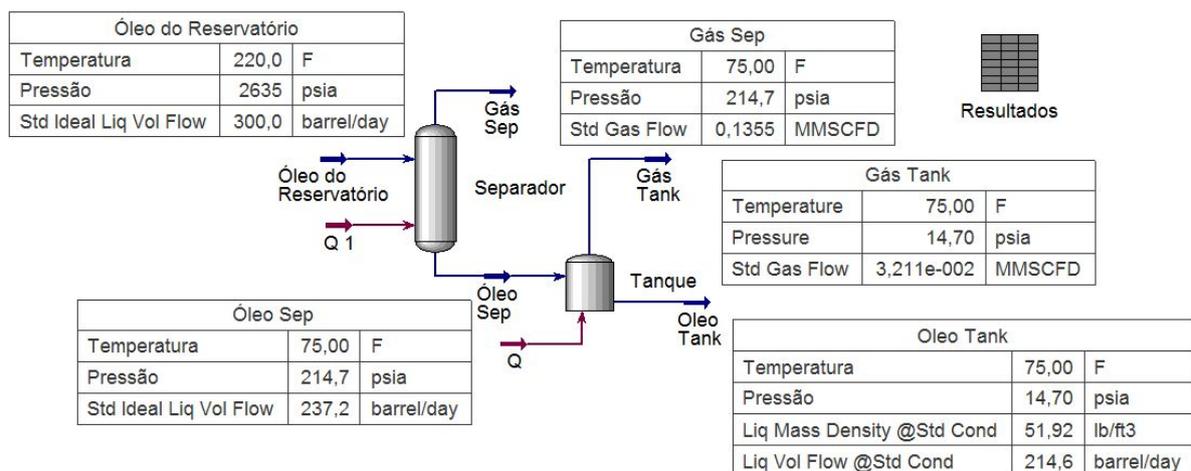
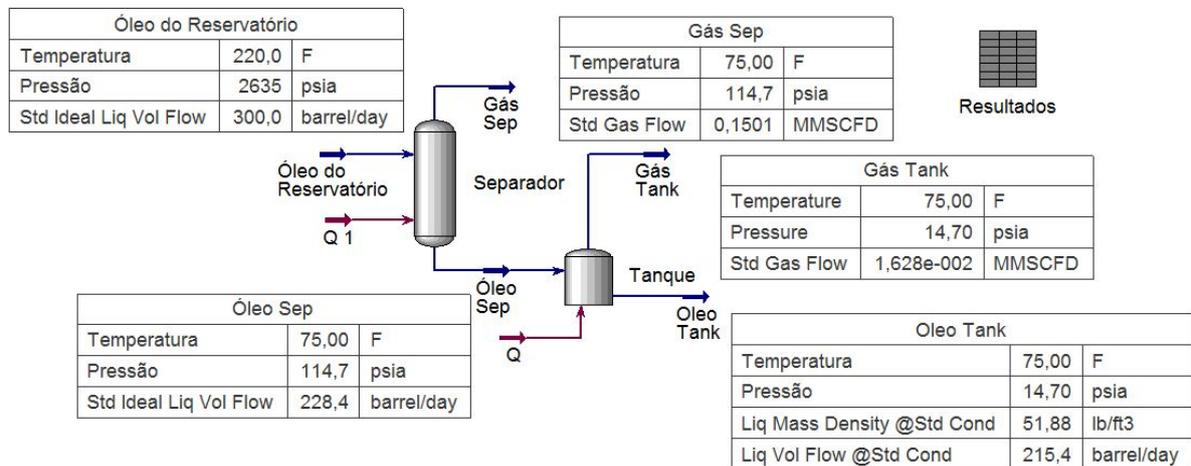
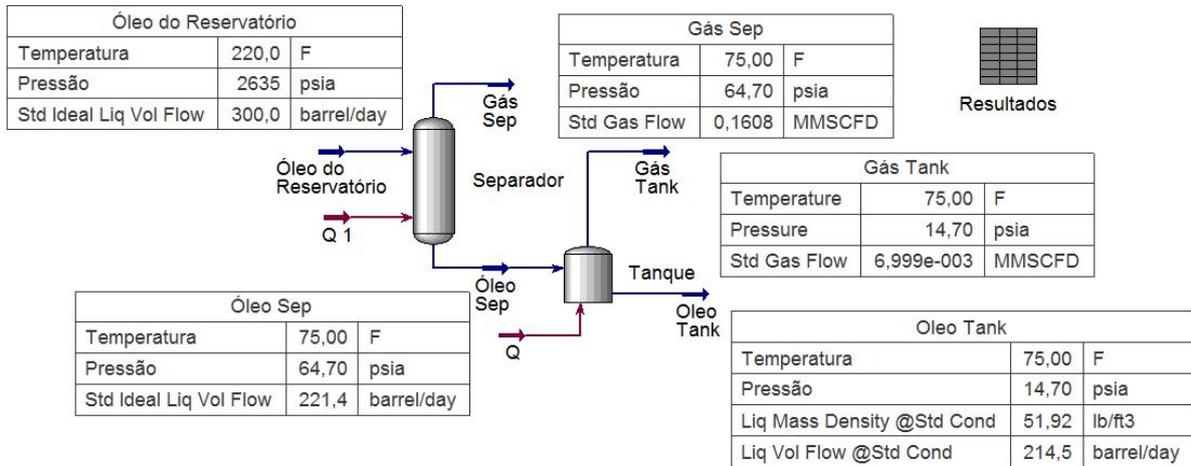
Single-Stage GOR: null
 API Gravity: °API

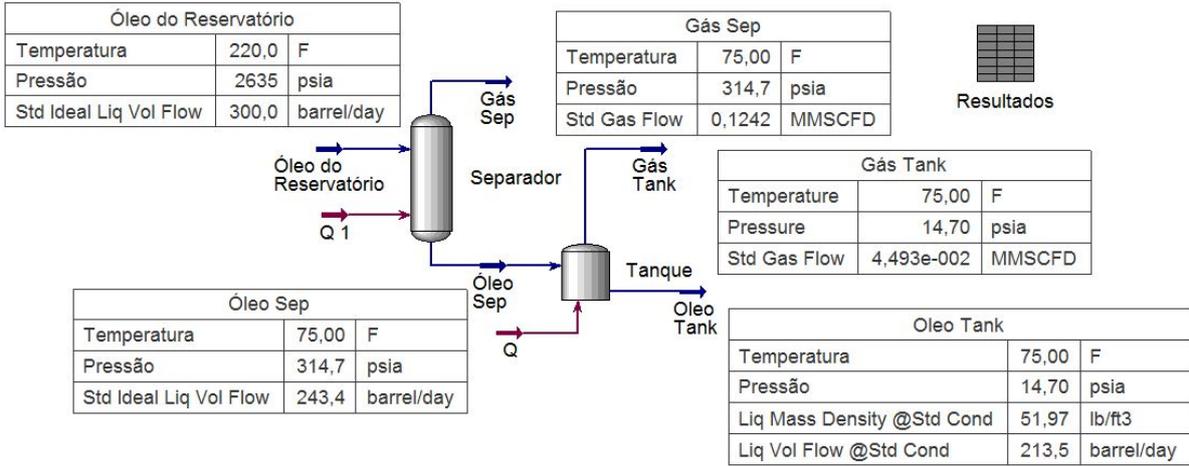
NOTES

ANEXO C – FLOWSHEETS DAS SEPARAÇÕES SIMULADAS

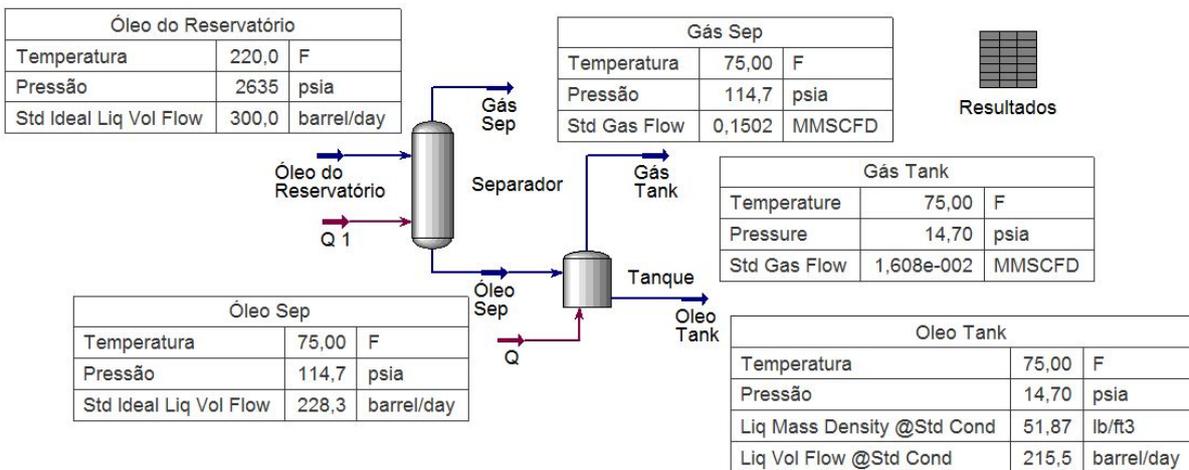
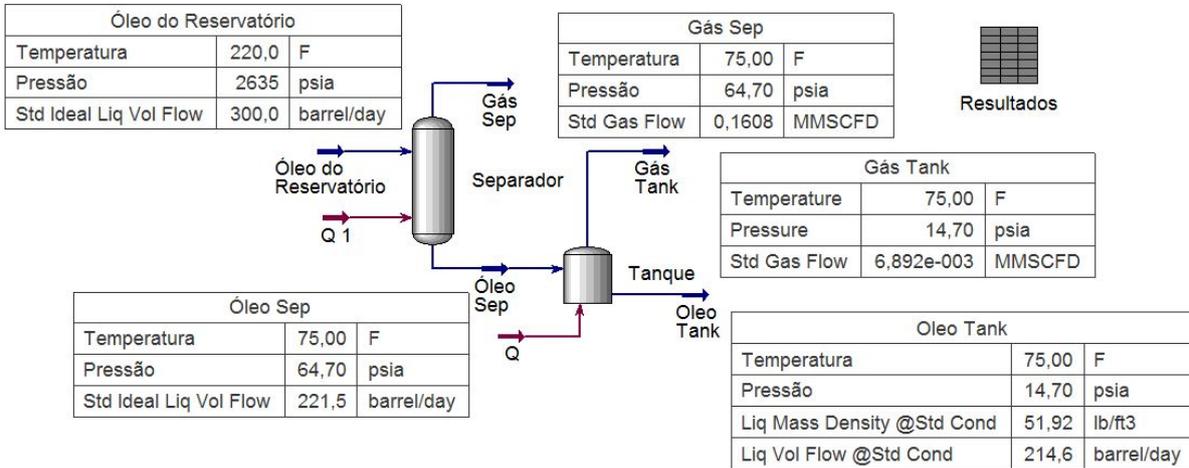
A seguir estão anexadas as *flowsheets* dos processos simulados para o Caso 1 com os modelos termoninâmicos de Peng-Robing, Soave-Redlich-Kwong, Chao-Seader e Grayson-Streed para pressões de separação de 50psi, 100psi, 200psi e 300 psi.

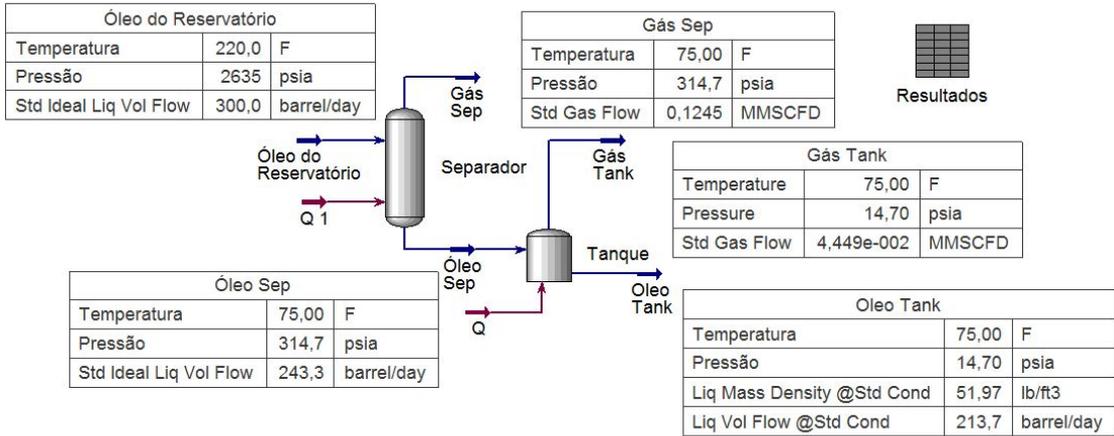
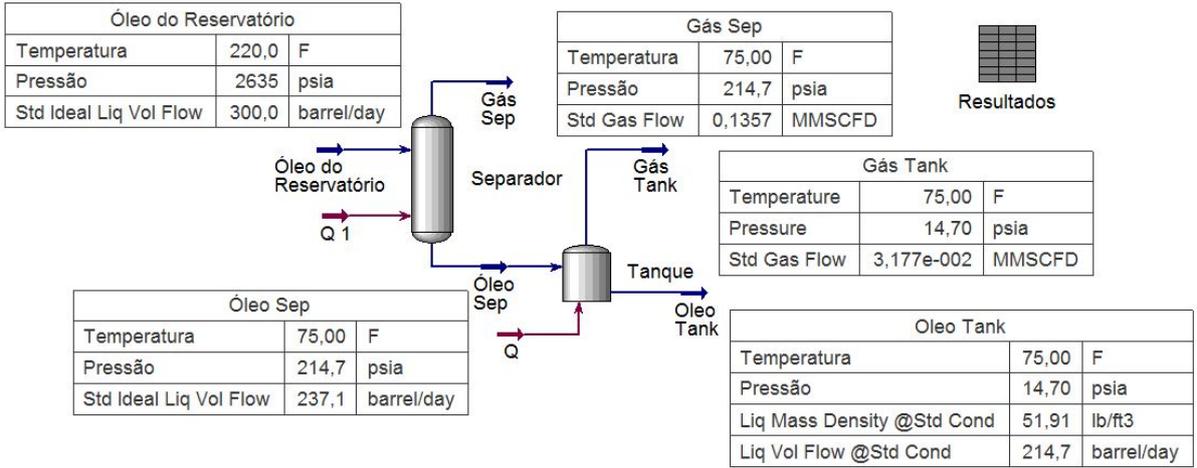
Peng-Robinson



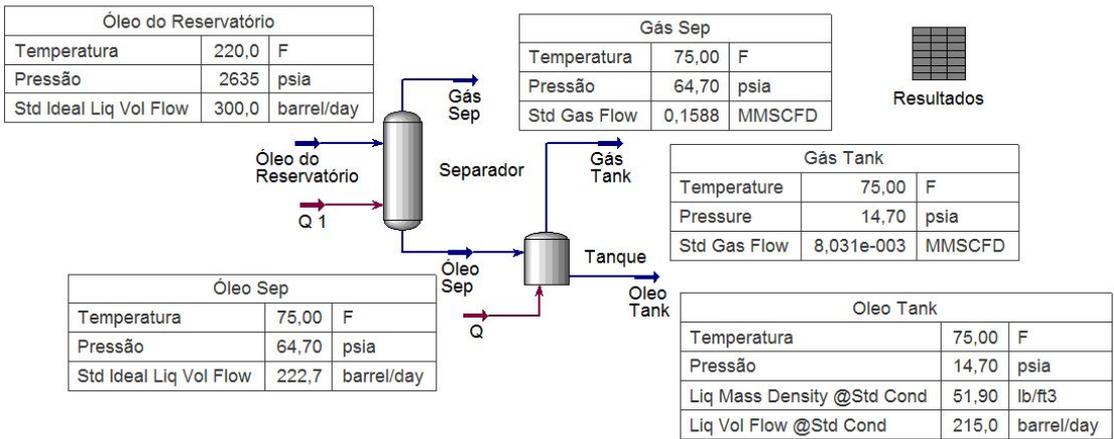


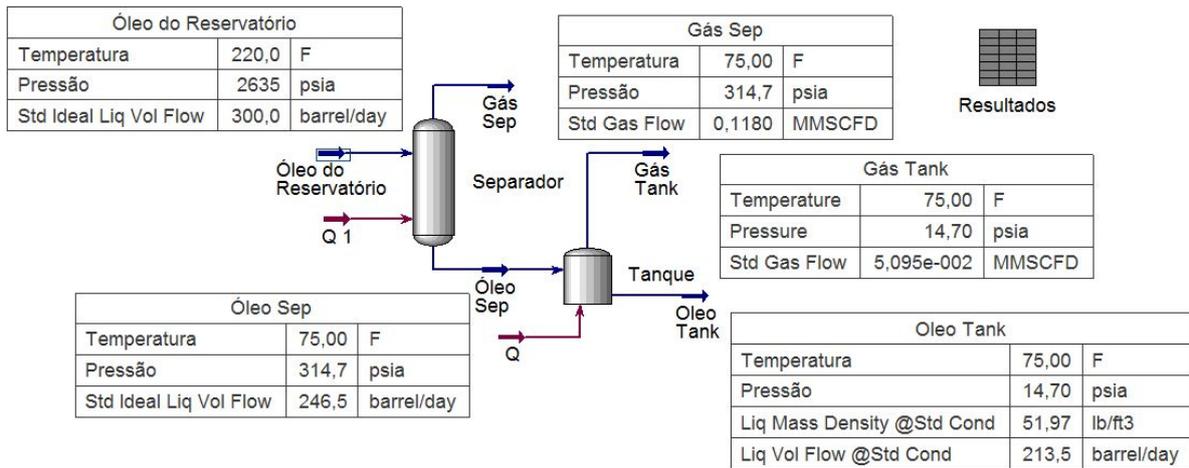
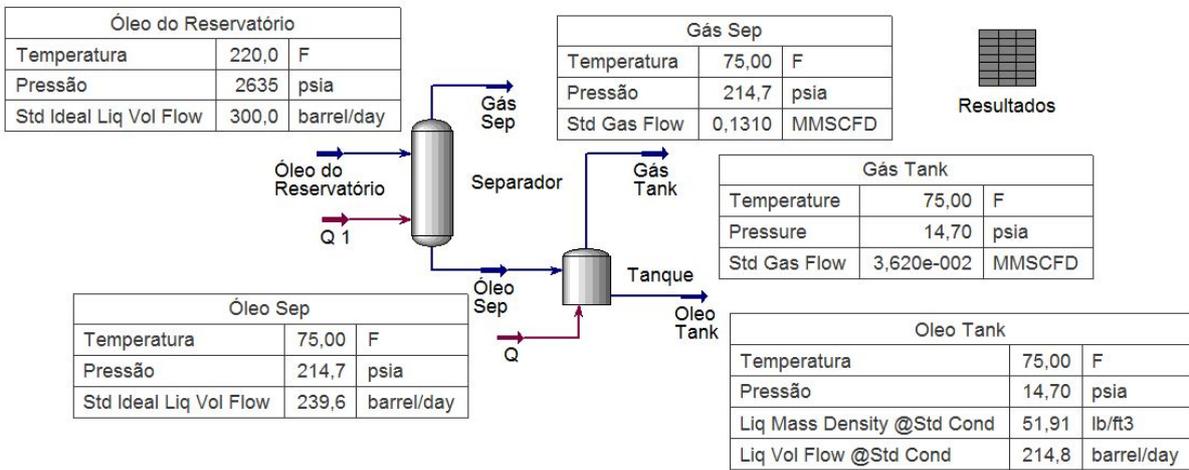
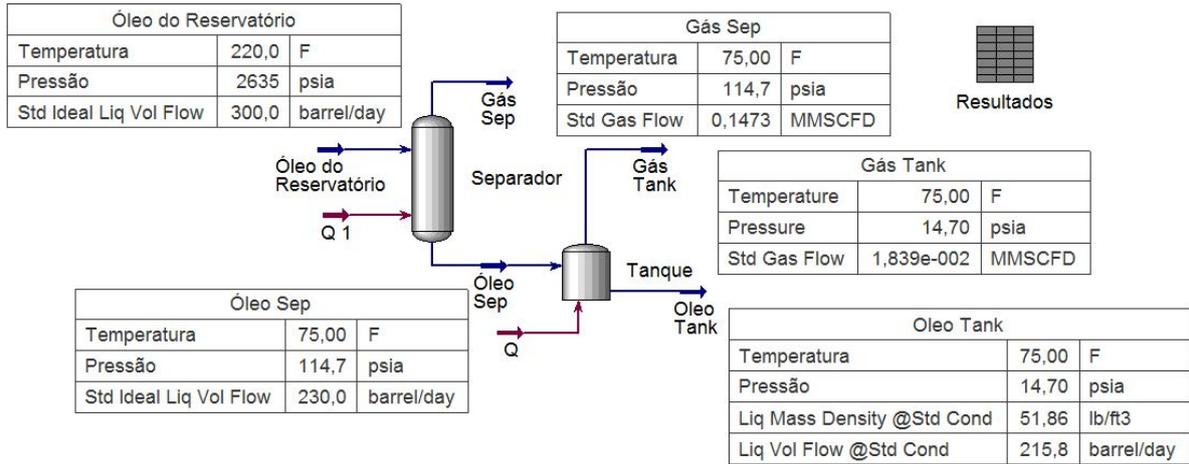
Soave-Redlich-Kwong



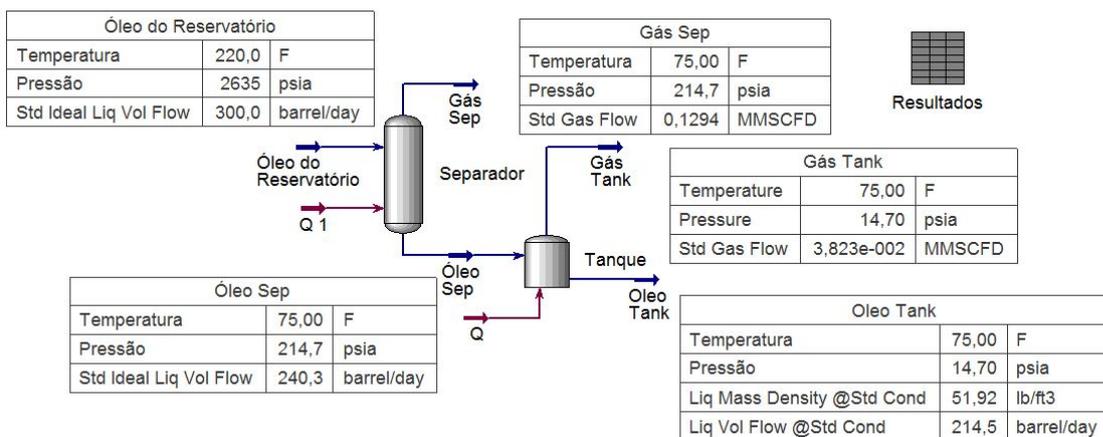
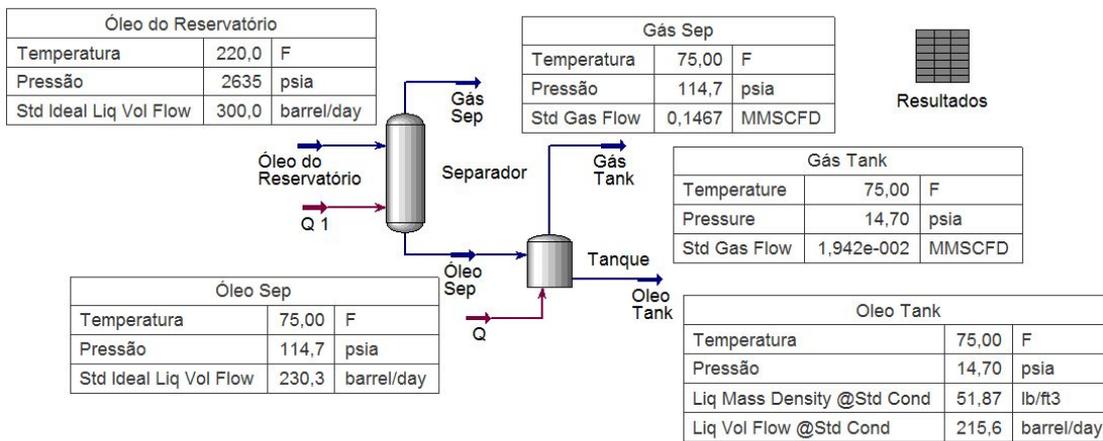
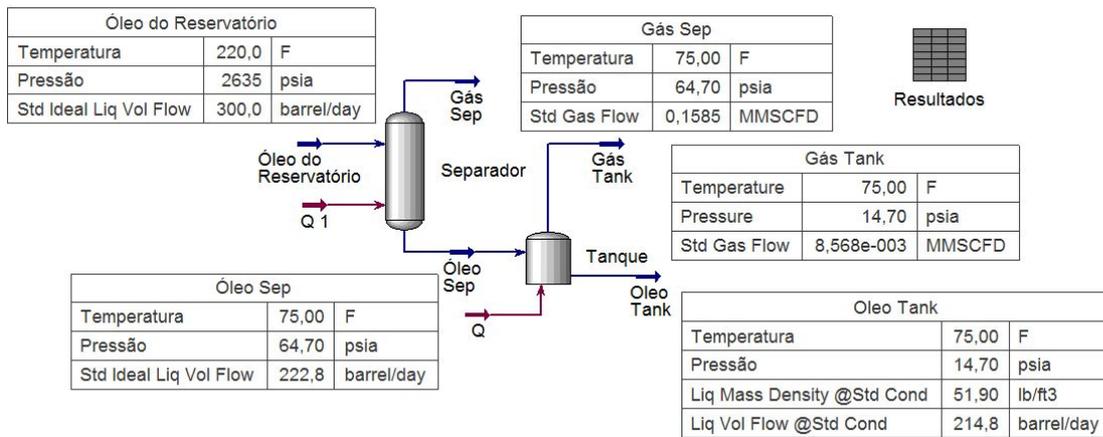


Chao-Seader



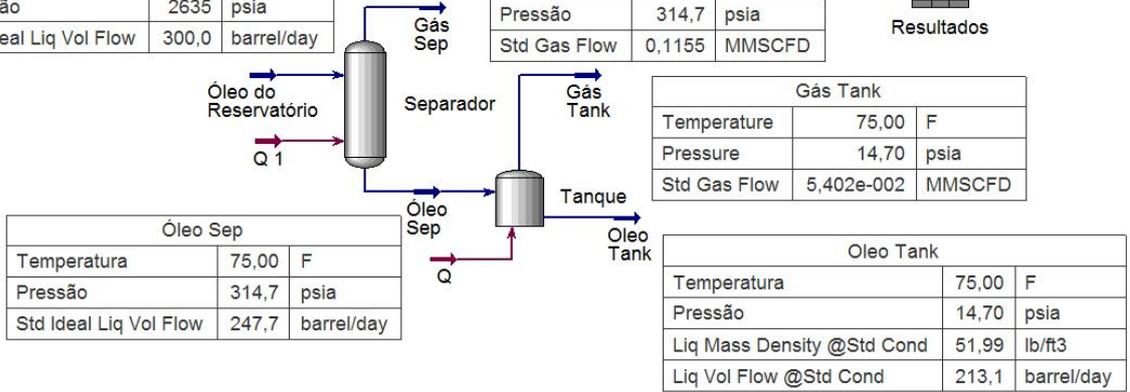


Grayson-Streed



Óleo do Reservatório		
Temperatura	220,0	F
Pressão	2635	psia
Std Ideal Liq Vol Flow	300,0	barrel/day

Gás Sep		
Temperatura	75,00	F
Pressão	314,7	psia
Std Gas Flow	0,1155	MMSCFD



Óleo Sep		
Temperatura	75,00	F
Pressão	314,7	psia
Std Ideal Liq Vol Flow	247,7	barrel/day

Gás Tank		
Temperature	75,00	F
Pressure	14,70	psia
Std Gas Flow	5,402e-002	MMSCFD

Oleo Tank		
Temperatura	75,00	F
Pressão	14,70	psia
Liq Mass Density @Std Cond	51,99	lb/ft3
Liq Vol Flow @Std Cond	213,1	barrel/day