

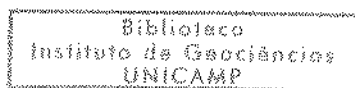
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

# **Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração**

**Autora: Carolina Teixeira da Silva**

**Orientador: Paulo Roberto Ribeiro**

02/2004



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

# **Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração**

**Autora: Carolina Teixeira da Silva**

**Orientador: Paulo Roberto Ribeiro**

**Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo**

Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2004

SP - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38e                      Silva, Carolina Teixeira da  
                                Estudo da solubilidade de metano em líquidos  
                                orgânicos utilizados na formulação de fluidos de  
                                perfuração / Carolina Teixeira da Silva. --Campinas, SP:  
                                [s.n.], 2004.

                                Orientador: Paulo Roberto Ribeiro.  
                                Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual  
                                de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

                                1. Solubilidade. 2. Gás. 3. Líquidos. 4. Poços  
                                de petróleo – Fluidos de perfuração. I. Ribeiro, Paulo  
                                Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas.  
                                Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Estudo da Solubilidade de Metano em  
Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação  
de Fluidos de Perfuração**

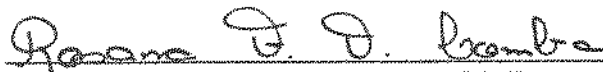
Autora: Carolina Teixeira da Silva

Orientador: Paulo Roberto Ribeiro

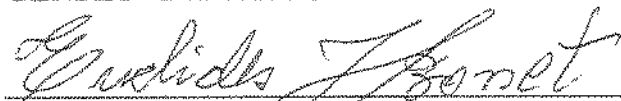
Banca Examinadora:



**Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas**



**Rosana Fátima Teixeira Lomba, Ph.D.  
CENPES - Petrobrás S.A.**



**Prof. Euclides José Bonet  
Universidade Estadual de Campinas**

Campinas, 13 de Fevereiro de 2004.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho ao meu noivo e companheiro, Jansen, e aos meus pais, Cléa e João, por todo o apoio e incentivo.

## Agradecimentos

Ao meu amado Jansen, que sempre esteve ao meu lado, apoiando e incentivando em todos os momentos desta importante etapa da minha vida.

Aos meus pais: Cléa e João e aos meus irmãos: Alexandre e Gabriela, pelo amor e carinho dispensado ao longo de minha vida.

Ao Professor Paulo Roberto Ribeiro, pela orientação, sugestões e incentivo essenciais para a realização deste trabalho.

Aos Professores Rahoma Sadeg Mohamed, Euclides José Bonet, Rosana Fátima Teixeira Lomba, ao engenheiro José Ricardo Lenzi Mariolani, pelas sugestões e contribuições oferecidas durante a execução deste trabalho.

A todos os meus colegas de mestrado, em especial aos meus amigos: Fernando, Victor, Rosivânia, Karina e Fátima, pela amizade e companheirismo dedicados neste período.

Aos colegas de laboratório e colaboradores: Luiz Benedicto Pompeo Neto e Leandro Augusto Fernandes (técnicos de laboratório) e alunos de iniciação científica, Marcos Alvarenga, Eduardo Monteiro e Tarcila Mantovani.

Aos professores, funcionários e estagiários do departamento de Engenharia de Petróleo e do CEPETRO, pela dedicação e auxílio prestado.

Ao suporte financeiro da FINEP/CTPETRO-PETROBRAS (Projeto Simuladores de *Kicks*) e CEPETRO/UNICAMP.

Ao Departamento de Engenharia de Petróleo (DEP/FEM/UNICAMP) pela infraestrutura laboratorial e computacional disponibilizada para o trabalho.

Para a vida ser bela é preciso que seja vivida.



## Resumo

SILVA, Carolina Teixeira. *Estudo da Solubilidade de Metano em Líquidos Orgânicos Utilizados na Formulação de Fluidos de Perfuração*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 110p. Dissertação (Mestrado)

A solubilidade de gás em fluido de perfuração base óleo é um dos aspectos fundamentais durante a perfuração de um poço, pois pode dificultar a detecção e circulação de um *kick*, particularmente em águas profundas e ultra-profundas. Nesse cenário, é importante conhecer o comportamento da base óleo utilizada durante a perfuração de um poço, já que o comportamento termodinâmico da mistura gás-óleo é dado de acordo com as características químicas e físicas do óleo utilizado. Este trabalho teve como objetivos principais o estudo da interação entre metano e líquidos orgânicos utilizados em fluidos de perfuração, e a medição e análise das propriedades termodinâmicas dessas misturas gás-líquido. Foram realizados experimentos com a mistura (metano/n-parafina) e (metano/éster), variando-se a porcentagem molar do gás na mistura. Foram medidos parâmetros como o fator volume de formação de óleo ( $B_o$ ), fator volume de formação de gás ( $B_g$ ), pressão de saturação, solubilidade ( $R_s$ ) e densidade do líquido saturado. Os resultados experimentais para pressão de saturação foram ajustados pela equação de Peng-Robinson, considerando-se as temperaturas em que foram realizados os experimentos. A análise dos resultados, à luz da equação de Peng-Robinson, mostrou uma pequena dependência da pressão de saturação da mistura em relação a temperatura, na faixa de frações molares de metano utilizadas.

Palavras Chaves: Solubilidade do Gás, Líquido Orgânico, Fluido de Perfuração Base Óleo.

## Abstract

SILVA, Carolina Teixeira. *Methane Solubility in Organic Fluids Used in Drilling Fluids Formulation*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 110p. Dissertação (Mestrado)

The gas-oil rate in oil base mud is one of the main concerns during drilling a well because it can become very hard to detect and circulate a kick, particularly in deep and ultradeep waters. In this scenario, it is important to know the behavior of the oil base used during drilling. The thermodynamic behavior of the gas-oil mixture is given by the chemical and physical characteristics of the oil. The goals of this work were to study the interaction between methane and organic fluids used in drilling fluids formulations, as well as the measurement of the thermodynamic properties of those gas-oil mixtures. Experiments with the mixture (methane/n-parafin) and (methane/ester) and varying molar concentration of gas were executed. The measured mixture properties and parameters: formation volume factor of oil ( $B_o$ ), formation volume factor of gas ( $B_g$ ), bubble pressure, solution gas-oil ratio and density of the saturated liquid. The experimental data for bubble pressure were fitted using Peng-Robinson equation, considering the temperatures of the experiments. The analysis of the results, considering Peng-Robinson data fitting, showed a small dependence of the bubble pressure with respect to temperature, in the range of methane molar fractions applied.

Key Words: Gas Solubility, Organic Liquids, Oil Based Mud.

# Índice

|                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Resumo.....                                                                          | viii |
| Abstract .....                                                                       | ix   |
| Lista de Tabelas.....                                                                | xii  |
| Lista de Figuras .....                                                               | xiii |
| Nomenclatura .....                                                                   | xvi  |
| 1 - Introdução .....                                                                 | 1    |
| 1.1 - Objetivos do Trabalho .....                                                    | 4    |
| 2 - Revisão da Literatura .....                                                      | 5    |
| 2.1 - Fluidos Sintéticos .....                                                       | 6    |
| 2.1.1 - Composição química .....                                                     | 6    |
| 2.1.2 - Propriedades especiais dos sintéticos .....                                  | 7    |
| 2.1.3 - Limites Operacionais .....                                                   | 7    |
| 2.2 - Solubilidade do gás .....                                                      | 8    |
| 2.3 - Principais Contribuições .....                                                 | 29   |
| 3 - Procedimento Experimental.....                                                   | 31   |
| 3.1 - Aparato Experimental da célula <i>Single Window PVT System COREXPORT</i> ..... | 31   |
| 3.1.1 - Admissão do Líquido.....                                                     | 33   |
| 3.1.2 - Admissão do Gás .....                                                        | 33   |
| 3.2 - Determinação do Ponto de Saturação.....                                        | 34   |
| 3.3 - Liberação Diferencial.....                                                     | 35   |
| 3.4 - Validação do Procedimento Experimental .....                                   | 36   |
| 4 - Resultados .....                                                                 | 38   |
| 4.1 - Análise Preliminar .....                                                       | 39   |
| 4.2 - Estudo Metano/N-Parafina .....                                                 | 40   |
| 4.3 - Estudo Comparativo Metano/N-Parafina (WinProp) .....                           | 44   |
| 4.4 - Estudo Metano/Éster .....                                                      | 47   |
| 4.5 - Estudo Comparativo Éster/N-Parafina .....                                      | 51   |

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5 - Conclusões e Recomendações .....                                                                                                       | 55 |
| 5.1 - Conclusões .....                                                                                                                     | 55 |
| 5.2 - Recomendações para Trabalhos Futuros.....                                                                                            | 57 |
| Referências .....                                                                                                                          | 58 |
| APÊNDICE A: Propriedades Termodinâmicas.....                                                                                               | 62 |
| Pressão de saturação.....                                                                                                                  | 63 |
| Solubilidade do Gás .....                                                                                                                  | 63 |
| Fator de Formação de Volume do óleo .....                                                                                                  | 64 |
| Fator Volume de Formação de Gás ( $B_g$ ).....                                                                                             | 64 |
| Massa Específica da Mistura.....                                                                                                           | 66 |
| APÊNDICE B: Equações Utilizadas na Revisão da Literatura .....                                                                             | 67 |
| Equação de Redlich-Kwong utilizada por Thomas et al. (1982) .....                                                                          | 68 |
| Equações obtidas por O'Bryan et al. (1988). .....                                                                                          | 69 |
| Equação de Krichevsky-Kasarnovsky (KK): .....                                                                                              | 71 |
| Equação de estado de Peng-Robinson (1976).....                                                                                             | 71 |
| Equação de Estado de Peng-Robinson (1978) .....                                                                                            | 72 |
| Correlações dos coeficientes de interação entre metano-éster e metano-moléculas<br>aromáticas desenvolvidas por Bureau et al. (2002) ..... | 76 |
| ANEXO A: Planilha dos dados experimentais e detalhamento do procedimento<br>experimental .....                                             | 78 |
| Planilha dos Dados de entrada .....                                                                                                        | 79 |
| Detalhamento Admissão do líquido.....                                                                                                      | 83 |
| Detalhamento da Admissão do gás .....                                                                                                      | 83 |
| ANEXO B: Aparato Experimental e Resultados Obtidos na Célula “Ruska 2370 Hg Free” ...                                                      | 84 |
| ANEXO C: Alguns Comentários sobre o WinProp .....                                                                                          | 92 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1: Medidas experimentais para o sistema metano-diesel [Thomas et al., 1982].                                               | 9  |
| Tabela 2.2: Constantes de correlação da solubilidade do gás na base óleo [O'Bryan et al., 1990].                                    | 18 |
| Tabela 2.3: Características principais das quatro bases óleo estudadas [Berthezene et al., 1999].                                   | 22 |
| Tabela 2.4: Resultados experimentais, usando o óleo éster, validando a hipótese de adição [Berthezene et al., 1999].                | 23 |
| Tabela 2.5: Dados da literatura do aumento da pressão crítica a 100 °C da cadeia de hidrocarboneto longa [Berthezene et al., 1999]. | 24 |
| Tabela 3.1: Dados experimentais comparativos da pressão de saturação do decano.                                                     | 36 |
| Tabela 4.1: Composição (% em massa) e propriedades da n-parafina [CENPES].                                                          | 38 |
| Tabela 4.2: Composição do éster utilizado (% em massa), [MIRACEMA].                                                                 | 39 |

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1: Trajetória do fluido de perfuração.....                                                                                                   | 2  |
| Figura 2.1: Pressão de saturação da mistura (metano - óleo Mentor 28) , nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C [O'Bryan, 1983]. ....            | 10 |
| Figura 2.2: Comparação do CH <sub>4</sub> dissolvido no óleo Diesel, Mentor 28 e Conoco LVT, a 37,77 °C [O'Bryan, 1983] .....                         | 11 |
| Figura 2.3: Comparação dos sistemas (metano/óleo) e (metano/fluido de perfuração), nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C [O'Bryan, 1983] ..... | 12 |
| Figura 2.4: Curvas de solubilidade do CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e do H <sub>2</sub> S no óleo diesel a 121 °C [Matthews, 1984]. ....          | 14 |
| Figura 2.5: Análise dos dados de solubilidade do CO <sub>2</sub> , utilizando a equação KK [Gasem e Robinson Jr, 1985]. ....                          | 15 |
| Figura 2.6: Solubilidade do gás no óleo Mentor 28 (T=37 °C) [O'Bryan et al., 1988]. ....                                                              | 16 |
| Figura 2.7: Solubilidade do CH <sub>4</sub> com 13, 15,5 e 18 lbm/gal em fluido base óleo (T=37,77 °C) [O'Bryan et al., 1988]. ....                   | 17 |
| Figura 2.8: Pressão de saturação para vários gases no óleo Diesel N ° 2 [O'Bryan, 1990]. ....                                                         | 18 |
| Figura 2.9: Fator volume do óleo em várias razões gás/óleo em função da pressão [Lázaro e Boas, 1990]. ....                                           | 20 |
| Figura 2.10: Variação do fator volume de óleo com e sem gás ao longo do poço, [Lázaro e Boas, 1990]. ....                                             | 21 |
| Figura 2.11: Envelope de fase do metano com 4 bases óleo, a 90°C [Berthezene et al., 1999]. ...                                                       | 24 |
| Figura 2.12: Pressão de saturação da mistura metano-metil laureato [Bureau et al.,2002]. ....                                                         | 26 |
| Figura 2.13: Comparação da solubilidade do metano em alcanos e ésteres a T= 90 °C [Bureau et al.,2002]. ....                                          | 26 |

|                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.14: Pressão de saturação da mistura fluido do reservatório- éster e sólidos [Bureau et al.,2002].                                             | 27 |
| Figura 2.15: Comparação do volume excedente de metano-metil estereato e metano- n-tetracosano a $T= 373\text{ }^{\circ}\text{K}$ [Bureau et al.,2002]. | 28 |
| Figura 3.1: Sistema Experimental.                                                                                                                      | 32 |
| Figura 3.2: Desenho Esquemático do Sistema Experimental.                                                                                               | 32 |
| Figura 3.3: Admissão do gás.                                                                                                                           | 34 |
| Figura 3.4: Obtenção do ponto de bolha da mistura.                                                                                                     | 35 |
| Figura 3.5: Desenho esquemático da Liberação Diferencial.                                                                                              | 36 |
| Figura 3.6: Estudo experimental para o sistema Metano/Decano.                                                                                          | 37 |
| Figura 3.7: Experimentos realizados em duplicata para o sistema Metano/Decano.                                                                         | 37 |
| Figura 4.1: Dados comparativos da solubilidade do metano na n-parafina.                                                                                | 39 |
| Figura 4.2: Dados comparativos da massa específica da mistura metano/n-parafina                                                                        | 40 |
| Figura 4.3: Dados experimentais da pressão de saturação, a 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$ .                                                                | 41 |
| Figura 4.4: Dados experimentais da massa específica da mistura na pressão de saturação, a 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$ .                                 | 41 |
| Figura 4.5: Dados experimentais do Bo na pressão de saturação, a 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$ .                                                          | 42 |
| Figura 4.6: Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação a 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$ .                                                 | 43 |
| Figura 4.7: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 70 $^{\circ}\text{C}$ .                                                           | 44 |
| Figura 4.8: Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação a 90 $^{\circ}\text{C}$ .                                                      | 44 |
| Figura 4.9: Dados obtidos pela equação de Peng-Robinson, nas temperaturas de 50,70,90, 110 e 150 $^{\circ}\text{C}$ .                                  | 45 |
| Figura 4.10: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente e pela equação de Peng-Robinson, a 70 $^{\circ}\text{C}$ .                            | 46 |
| Figura 4.11: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente e pela equação de Peng-Robinson, a 90 $^{\circ}\text{C}$ .                            | 47 |
| Figura 4.12: Dados experimentais da pressão de saturação da mistura (metano/éster).                                                                    | 48 |
| Figura 4.13: Dados experimentais da massa específica da mistura (metano/éster) na pressão de saturação.                                                | 48 |
| Figura 4.14: Dados experimentais do Bo para a mistura (metano/éster) na pressão de saturação.                                                          | 49 |

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.15: Dados experimentais da solubilidade do metano na pressão de saturação da mistura (metano/éster). ..... | 49 |
| Figura 4.16: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 70 °C, da mistura (metano/éster). .....       | 50 |
| Figura 4.17: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 90 °C, da mistura (metano/éster). .....       | 51 |
| Figura 4.18: Dados experimentais da pressão de saturação das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster). .....   | 51 |
| Figura 4.19: Dados experimentais da massa específica das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster). .....       | 52 |
| Figura 4.20: Dados experimentais da solubilidade das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster). .....           | 53 |
| Figura 4.21: Dados experimentais da solubilidade das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster). .....           | 53 |



## Nomenclatura

### Letras Latinas

|                                |                                                                            |                                             |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $B_o$                          | Fator volume de formação de óleo                                           | $(\text{cm}^3 / \text{cm}^3)$               |
| $B_g$                          | Fator volume de formação de gás                                            | $(\text{cm}^3 / \text{cm}^3)$               |
| $\rho$                         | massa específica da mistura                                                | $(\text{g}/\text{cm}^3)$                    |
| $f_{\text{CO}_2}$              | fração de volume do $\text{CO}_2$                                          |                                             |
| $G$                            | peso molecular ajustado                                                    |                                             |
| $H_{\text{CO}_2, \text{hc}}$   | constante de Henry para o $\text{CO}_2$ no solvente hidrocarboneto         |                                             |
| $K, n, M$                      | coeficientes de regressão                                                  |                                             |
| $P$                            | pressão                                                                    | Psia, (Mpa)                                 |
| $P_{\text{sat}}$               | pressão de saturação do sistema                                            | Psia, (Mpa)                                 |
| $R$                            | constante universal dos gases                                              | $(8,31 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K})$ |
| $R_s$                          | Solubilidade do gás na solução                                             | scf/STB $[\text{cm}^3 / \text{cm}^3]$       |
| $T$                            | temperatura                                                                | R, ( $^\circ\text{C}$ )                     |
| $V_{\text{sat}}$               | volume de saturação do sistema                                             | $\text{cm}^3$                               |
| $\bar{V}_{\text{CO}_2}^\infty$ | volume parcial molar na diluição infinita do $\text{CO}_2$ na fase líquida |                                             |
| $x$                            | fração molar do $\text{CO}_2$                                              |                                             |
| $\gamma_g$                     | densidade do gás                                                           |                                             |

## 1 - Introdução

A exploração marítima no Brasil teve início na década de 70, devido à necessidade de se descobrir novas reservas de petróleo no país, já que a produção em terra não supria o mercado consumidor. Essa exploração se deu com a Petrobrás que descobriu a primeira reserva marítima em 1974 e começou a produzir em 1977 em profundidade d'água rasa, pelo sistema antecipado de Enchova, na Bacia de Campos (Brasil Energy). Com a exploração dessas reservas e o descobrimento de novos campos, com profundidades d'água e graus de dificuldades crescentes, surgiu a necessidade de utilização de novos fluidos de perfuração bem mais elaborados, levando em consideração os fatores ambientais e operacionais em perfuração marítima.

Os fluidos de perfuração utilizados em perfurações rotativas desempenham funções importantes, entre elas:

- Melhorar a taxa de penetração;
- Resfriar, limpar e lubrificar a broca;
- Controlar as pressões da formação;
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície.

A trajetória do fluido de perfuração no sistema de circulação de uma sonda pode ser observada na Figura 1.1.

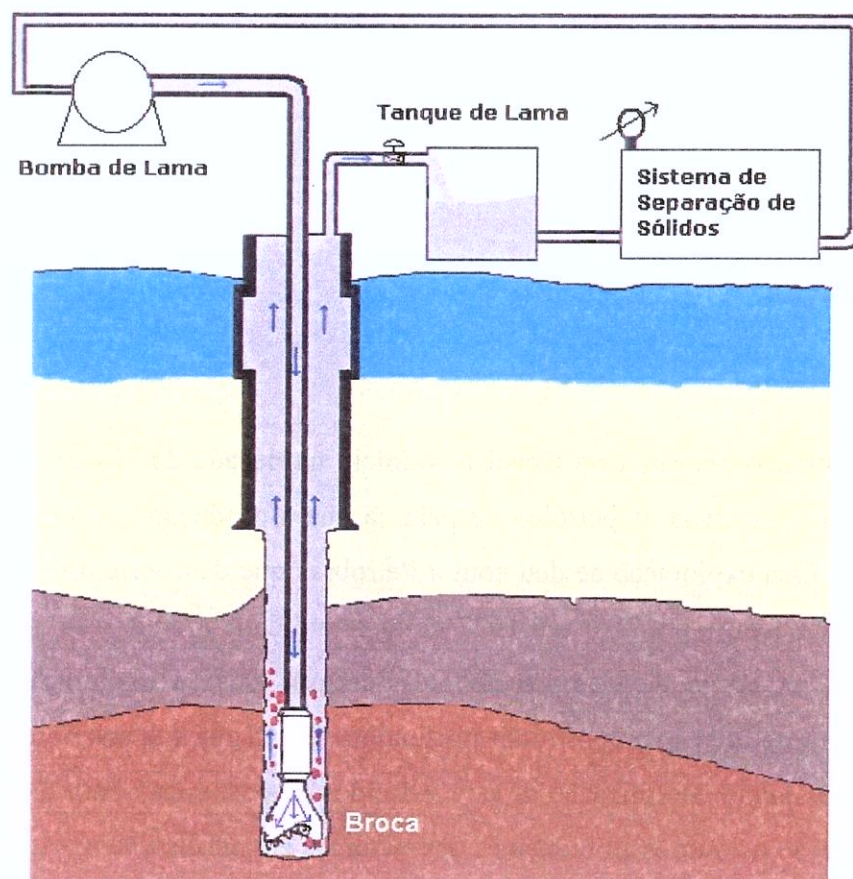


Figura 1.1. Trajetória do fluido de perfuração

Existem diferentes tipos de fluidos de perfuração que são classificados conforme sua base principal: água, óleo ou gás, e são conhecidos como fluidos base água, fluidos base óleo e fluidos base ar ou gás.

No fluido base água, o principal constituinte é a água misturada com aditivos químicos que promovem modificações desejadas nas propriedades químicas e físicas do fluido. A água utilizada pode ser doce, salgada ou dura (presença de cálcio ou magnésio dissolvidos). Em alguns casos, é necessário um pré-tratamento dessa água a fim de evitar baixo rendimento dos aditivos químicos utilizados.

No fluido de perfuração base óleo, a fase contínua é constituída principalmente de óleo, podendo ocorrer a presença de alguns sólidos, e a descontínua é composta por gotículas de água ou de solução aquosa. Os fluidos podem ser classificados por emulsões água/óleo, quando o teor

de água é inferior a 10 %, ou emulsão inversa quando o teor de água está entre 10 e 45 % (Thomas 2001).

O termo fluido base ar ou gás é aplicado quando ar ou gás é utilizado durante a perfuração, que pode ser realizada com:

- Ar puro (utiliza ar comprimido ou nitrogênio);
- Névoa (uma mistura de água dispersa no ar);
- Espuma (uma dispersão de gás em líquido);
- Fluidos aerados (injeção de ar, nitrogênio ou gás natural no fluxo contínuo do fluido de perfuração convencional).

Os fluidos base óleo são empregados com menor frequência do que os fluidos base água, devido ao alto custo inicial e potencial de poluição. Os fluidos base óleo apresentam bons resultados em perfurações a alta pressão e alta temperatura, em poços direcionais, delgados e de longo afastamento, como também, em formações de argilas produtores danificáveis por fluidos base água.

A preocupação com a saúde, segurança e o impacto ambiental devido à utilização de fluidos de perfuração base óleo diesel, tem proporcionado pesquisa para descoberta de fluidos menos agressivos. Existem dois critérios a serem considerados na elaboração de novos fluidos de perfuração, que são: satisfazer as necessidades técnicas e diminuir os riscos ambientais.

Outro fator importante observado durante a perfuração de um poço, além do tipo de fluido a ser utilizado, é a necessidade de prever e controlar regiões altamente pressurizadas, pois, ao se perfurar nestas regiões, pode ocorrer um *kick*, se a pressão da formação for maior que a do poço, permitindo a entrada de fluidos indesejáveis da formação para o poço. Se não controlado, este *kick* pode se tornar um *blowout*, gerando danos ambientais, em equipamentos e perdas de vidas humanas.

Em uma perfuração utilizando fluidos base óleo, o cuidado deve ser maior, devido à solubilidade do gás no fluido, que pode dificultar a detecção de um *kick*. Nesse cenário, é importante conhecer o comportamento da base óleo utilizada durante a perfuração de um poço, já que o comportamento termodinâmico da mistura gás-óleo é dado de acordo com as características químicas e físicas do óleo utilizado. Este trabalho aborda a solubilidade do CH<sub>4</sub> na n-parafina e no éster que são bases orgânicas atualmente utilizadas em fluidos de perfuração base óleo no Brasil.

Em alguns estudos desenvolvidos recentemente em fluidos de perfuração, verificou-se que a interação desse tipo de fluido com o gás natural pode ocasionar modificações nas propriedades do fluido de perfuração e aumentar o risco de um *kick* de gás, causado pelo aumento da solubilidade do gás no fluido de perfuração.

## 1.1 - Objetivos do Trabalho

Baseando-se nos aspectos mencionados, os objetivos básicos do trabalho são:

- Estudar a interação entre metano e base de fluidos de perfuração sintéticos utilizados no Brasil;
- Medir as propriedades termodinâmicas de misturas gás-líquido em equipamento PVT;
- Levantar correlações que possam ser utilizadas em simuladores de *kick*, para se contemplar a solubilidade do gás da formação em fluidos de perfuração base sintética.

## 2 - Revisão da Literatura

A solubilidade do gás e do gás condensado no óleo é um tópico que deve ser estudado e entendido com clareza por engenheiros de petróleo, pois estando o gás dissolvido no fluido de perfuração, provavelmente o volume do *kick* ficará mascarado até atingir-se as condições de saturação da mistura gás/óleo, onde parte do gás sairá de solução, aumentando assim, o volume de gás livre no poço. O aumento repentino do volume de gás pode acarretar um aumento nas pressões do poço, comprometendo a segurança da operação. Por isso, é importante a obtenção de correlações termodinâmicas que possam ser utilizadas em simuladores de *kick*, aumentando a confiabilidade destes.

De forma a se entender o processo de dissolução do gás no fluido de perfuração, particularmente nas condições de pressão e temperatura dentro do poço, vários modelos foram desenvolvidos e estão apresentados na literatura.

A presente revisão da literatura está organizada nas seguintes seções:

- Fluidos Sintéticos;
- Solubilidade do Gás;
- Principais contribuições.

## 2.1 - Fluidos Sintéticos

Devido aos fatores operacionais em perfurações *offshore* e às exigências ambientais, os fluidos de perfuração base óleo derivados do petróleo, OBM (oil-based mud), têm sido gradativamente trocados por fluidos de perfuração com baixa toxicidade ou por fluido de base sintética, SBM (synthetic-based mud). Os fluidos base óleo utilizam compostos de estruturas de hidrocarboneto complexo e contém componentes tóxicos, prejudiciais ao meio ambiente, e os fluidos sintéticos utilizam compostos orgânicos sintéticos que são mais biodegradáveis e mais dispersivos em águas oceânicas, sendo menos agressivos ao meio ambiente.

De acordo com Friedheim e Conn (1996), no início dos anos 90, três tipos de óleos sintéticos foram introduzidos no mercado (ésteres, éteres e poli- $\alpha$ -olefinas). Depois da metade da década de 90, uma nova geração de sintéticos começou a ganhar popularidade ( $\alpha$ -olefina linear e isômeros de olefinas). As parafinas lineares também entraram no mercado nesta época e podem ser consideradas tanto como pseudo-óleo quanto como sintético.

### 2.1.1 - Composição química

Growcock et al (1994) afirmaram que, ao contrário da base óleo em OBM (diesel e óleo mineral), os quais são refinados do óleo cru, os fluidos sintéticos são compostos orgânicos sintetizados que atuam de maneira semelhante aos óleos derivados de petróleo com relação à perfuração, mas são biodegradáveis.

Semelhantes aos OBM, os SBM são emulsões inversas, com a base sintética sendo a fase externa, ou contínua, e a salmoura a fase interna.

De acordo com Friedheim e Conn (1996), existem duas gerações de fluidos sintéticos. Os ésteres, éteres e as poli- $\alpha$ -olefinas são considerados da primeira geração, enquanto as olefinas internas, as linear- $\alpha$ -olefinas e as parafinas lineares são consideradas da segunda geração. O desenvolvimento dos fluidos sintéticos da segunda geração representou um compromisso

ambiental e econômico. As principais diferenças entre os fluidos da primeira e da segunda geração são:

- O custo dos sintéticos da segunda geração são menores.
- A menor viscosidade dos sintéticos da segunda geração geralmente resulta em pressões de circulação menores.
- Exceto para os ésteres, os sintéticos da segunda geração são mais biodegradáveis.

### 2.1.2 - Propriedades especiais dos sintéticos

Segundo Growcock et al (1994), algumas diferenças significativas podem ser observadas entre SBM e OBM.

- Impacto ambiental: Fluidos de perfuração necessitam de regulamentações governamentais para que o seu uso seja aprovado. Isto inclui passar por sérios testes de toxicidade dentre outros testes ambientais. O SBM é menos tóxico que o OBM para os humanos.
- Reologia: Fluidos sintéticos são mais viscosos a temperatura ambiente do que OBM convencional, porém afinam mais com o aumento da temperatura.
- Estabilidade térmica: Os fluidos sintéticos são mais estáveis a temperaturas menores que 218 °C. Outros componentes do fluido podem não tolerar as altas temperaturas no poço. O fator limitante da estabilidade térmica nestes fluidos é provavelmente o emulsificante, que confere boa estabilidade na emulsão até 176 °C.
- Potencial de desidratação da argila: Os fluidos sintéticos não desidrata as argilas tão bem quanto os convencionais OBM, mas o transporte de água pode ser melhorado pelo ajuste da quantidade de emulsificante.

### 2.1.3 - Limites Operacionais

As propriedades especiais dos fluidos sintéticos são devidas a algumas características químicas destas bases sintéticas, que podem conduzir a algumas diferenças operacionais. Duas



propriedades que podem afetar estes limites operacionais são a viscosidade e a estabilidade da emulsão.

Como foi dito anteriormente, a temperatura tem um forte efeito na reologia dos sintéticos, pois estes afinam com o aumento da temperatura. Isto levanta a questão da capacidade de carregamento dos sólidos sob altas temperaturas e o bombeamento a baixas temperaturas.

Outro fator importante a ser comentado é que os fluidos sintéticos permitem uma maior quantidade de água emulsificada em sua composição, diminuindo assim os custos operacionais e conferindo as propriedades desejadas. Porém, é importante lembrar que os emulsificantes e modificadores de reologia são mais susceptíveis a degradação térmica em temperaturas menores que 218 °C, sendo os limitadores na estabilidade dos fluidos de perfuração sintéticos.

## **2.2 - Solubilidade do gás**

O estudo da solubilidade do gás em fluidos de perfuração base óleo teve início na década de 80. O'Brien (1981) foi o primeiro autor a reportar resultados de um estudo sobre controle de poço relacionado a influxo de gás em fluidos de perfuração base óleo. O autor abordou a diferença da solubilidade do gás em fluidos de perfuração base óleo e base água. Mesmo não tendo realizado medidas experimentais, ele concluiu que a solubilidade do gás natural em um fluido de perfuração base óleo poderia ser 10 a 100 vezes maior do que em fluido base água e que, ocorrendo um influxo de gás no poço, o aumento de volume nos tanques de fluido de perfuração deve passar despercebido. A entrada de gás provavelmente só será detectada quando a pressão hidrostática diminuir o suficiente para que o gás saia de solução. Isso ocorre normalmente durante a perfuração. Para que a solução desse problema seja rápida e eficiente, é necessário um bom controle dos equipamentos e uma boa supervisão das condições do poço.

No ano seguinte, foi apresentado um estudo para calcular a solubilidade do gás em misturas de hidrocarbonetos complexos a alta temperatura e alta pressão, por Thomas et al. (1982) que utilizaram a equação de estado de Redlich-Kwong, apresentada no apêndice B.

O uso da equação de estado para os dados do sistema (metano – fluido de perfuração base óleo diesel) foi dificultada pela solubilidade nos surfactantes e componentes sólidos presentes no sistema. Foi necessário estimar os efeitos destes componentes por uma equação empírica para combinar os dados medidos. Para pares de componentes de (não-hidrocarboneto – hidrocarboneto) e (não-hidrocarboneto – não-hidrocarboneto), foram utilizados parâmetros de interação com valores diferentes de zero para diminuir o erro na predição do equilíbrio, já que estes parâmetros são utilizados para misturas chamadas assimétricas, ou seja, de natureza química diferente ou de tamanho diferente.

As medidas experimentais da pressão de saturação foram realizadas com nove sistemas (metano - óleo diesel N° 2) e (metano – fluido de perfuração base óleo diesel), a temperatura de 37,77 °C. A quantidade de metano foi variada de 19 a 66 em porcentagem molar, conforme mostrado na Tabela 2.1. Essas medidas foram realizadas com volume variável. A pressão de saturação foi determinada pelos dados experimentais de pressão e volume.

Tabela 2.1: Medidas experimentais para o sistema metano-diesel [Thomas et al., 1982].

| % em mol de metano                                                                          | Pressão de saturação a 37,77 °C<br>(psia) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 19,08                                                                                       | 805                                       |
| 23,92                                                                                       | 1000                                      |
| 28,76                                                                                       | 1320                                      |
| 34,28                                                                                       | 1682                                      |
| 39,01                                                                                       | 2065                                      |
| 44,24                                                                                       | 2405                                      |
| 54,26                                                                                       | 3635                                      |
| 61,23                                                                                       | 4820                                      |
| 66,45                                                                                       | 5790                                      |
| Densidade da mistura a 66,445 % mol CH <sub>4</sub> a 7010 psia e 37,77 °C<br>= 0,7162 g/cc |                                           |
| Densidade do óleo Diesel a 14,7 psia e 37,77 °C = 0,8246 g/cc                               |                                           |

Os autores atribuíram as dificuldades de detecção de *kick* de gás durante o uso de fluido de perfuração base óleo pelo aumento da solubilidade do gás na fase óleo durante a perfuração.

Mostraram também que a solubilidade do  $\text{CH}_4$  no fluido de perfuração base óleo foi menor que no óleo diesel N°2 puro. Foi verificado que essa diferença de solubilidade foi causada pela presença de salmoura, emulsificante e sólidos no fluido de perfuração.

Aprimorando o estudo realizado por Thomas et al. (1982), O'Bryan (1983) realizou experimentos para obter a pressão de saturação com os óleos Diesel, Conoco LVT e Mentor 28, utilizando como gás o  $\text{CH}_4$ . Os experimentos realizados com a mistura (metano/óleo diesel), na temperatura de 37,77 °C, permitiu comparar com os resultados obtidos por Thomas et al. (1982). Os resultados comparativos foram excelentes, permitindo concluir que o método e os procedimentos utilizados por O'Bryan (1983) em seu estudo estavam coerentes.

O óleo Mentor 28 foi escolhido para ser estudado por O'Bryan (1983) por ser um dos óleos mais utilizados na época para fabricação dos fluidos de perfuração. Cinco experimentos foram realizados com a mistura (metano - óleo Mentor 28) a cada temperatura. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C. A porcentagem molar do metano no sistema foi variável, sendo a máxima de 50 %. Os dados experimentais obtidos estão apresentados na Figura 2.1.

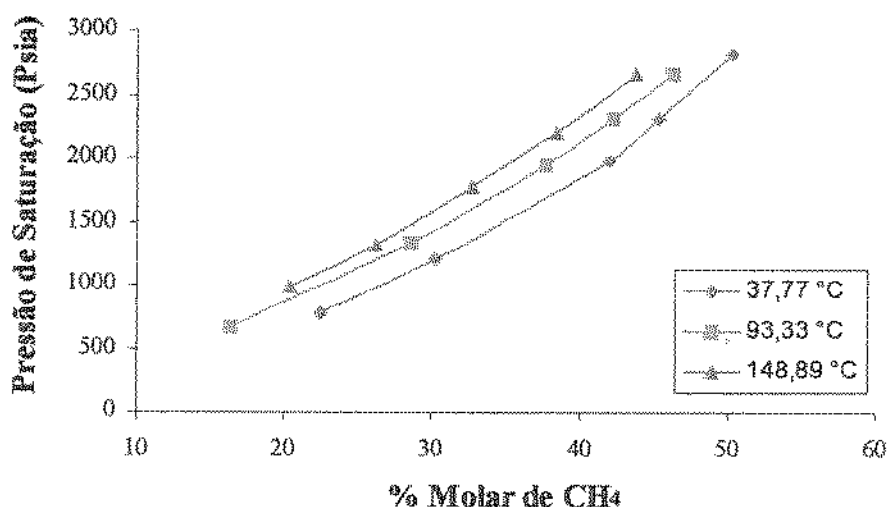


Figura 2.1: Pressão de saturação da mistura (metano - óleo Mentor 28) , nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C [O'Bryan, 1983].

O autor utilizou o óleo Conoco LVT, que possuía o menor peso molecular quando comparado com os outros dois óleos, e criou uma composição de um novo óleo, para que pudesse abranger a composição dos óleos utilizados em campo. Quatro experimentos foram realizados para a mistura (metano - óleo Conoco) a 37,77 °C, variando-se a porcentagem molar do metano.

No estudo da mistura (metano - fluido de perfuração base óleo) foi utilizado um fluido com 80 % em volume de óleo e 20 % em volume de salmoura, e densidade de 1,56 Kg/m<sup>3</sup> (13 lbm/gal). O óleo utilizado foi o Mentor 28 e a salmoura foi preparada com 300.000 ppm de cloreto de cálcio em solução.

Na Figura 2.2, o autor mostra a pressão de saturação versus a solubilidade da porcentagem molar do metano nas misturas (metano - Diesel), (metano - Mentor 28) e (metano - Conoco LVT) estudados a 37,77 °C. A mistura (metano - Conoco LVT) apresentou um leve aumento na pressão de saturação.

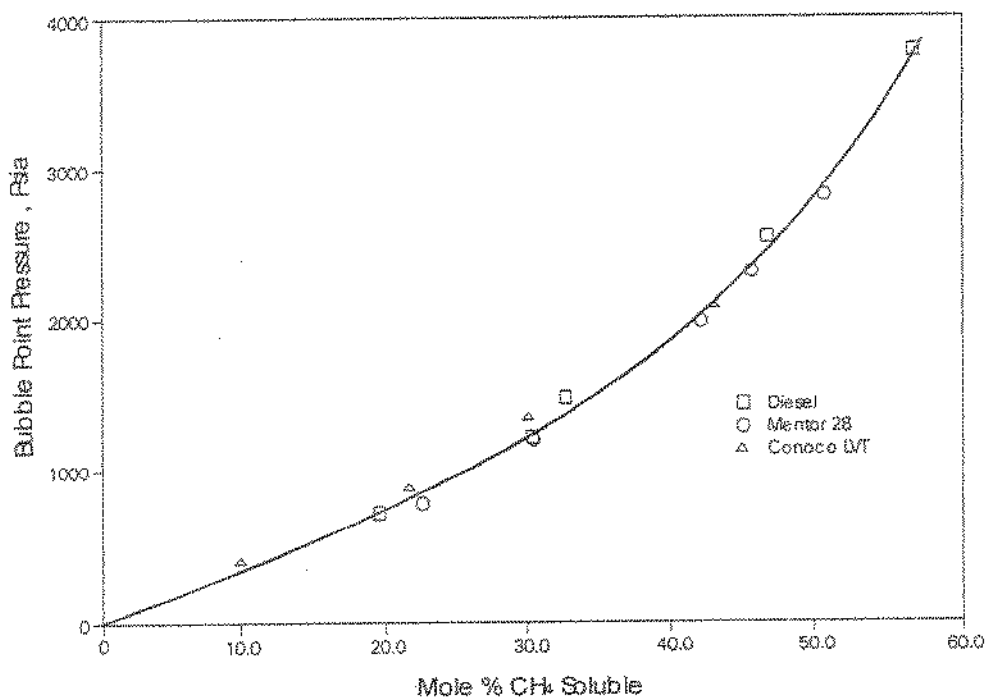


Figura 2.2: Comparação do CH<sub>4</sub> dissolvido no óleo Diesel, Mentor 28 e Conoco LVT, a 37,77 °C  
[O'Bryan, 1983]

Observando a Figura 2.3, O'Bryan (1983) verificou que a pressão de saturação para a mistura (metano - fluido de perfuração) é bem maior do que para o sistema (metano - óleo). A pressão de saturação maior significa que o metano é menos solúvel no fluido de perfuração do que no óleo. Neste trabalho, o autor observou que, se a quantidade de metano dissolvido em cada fase é conhecida, elas podem ser somadas e subtraídas da quantidade total do metano dissolvido no fluido de perfuração. Se algum metano restar, então pode-se assumir seguramente que esta quantidade foi adsorvida nos sólidos do fluido de perfuração. Por outro lado, se nenhum metano restar, então os sólidos poderão afetar a pressão de saturação da mistura (metano - fluido de perfuração) somente diluindo os componentes líquidos do fluido de perfuração, sendo todo o  $\text{CH}_4$  dissolvido nos três principais componentes líquidos do fluido de perfuração.

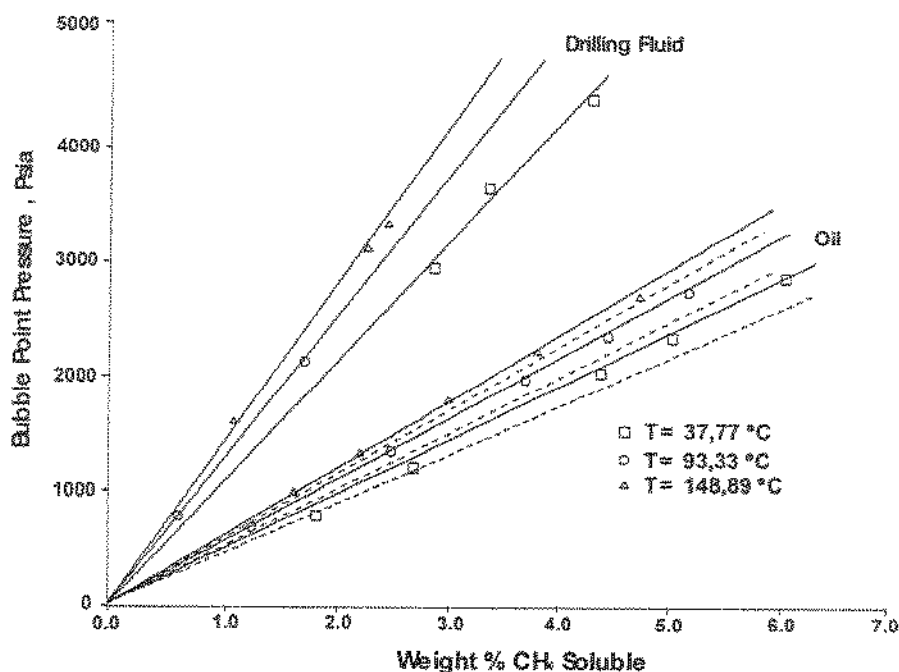


Figura 2.3: Comparação dos sistemas (metano/óleo) e (metano/fluido de perfuração), nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C [O'Bryan, 1983]

Esta análise foi feita com 1, 2 e 3 % em peso do metano dissolvido no fluido de perfuração nas temperaturas de 37,77; 93,33 e 148,89 °C. Ele concluiu que os sólidos agem, aparentemente, como ingredientes inertes na solubilidade do metano. Foi verificado que 95 % do metano dissolvido no fluido de perfuração ocorre na fase óleo, sendo 4,5 % dissolvido no emulsificante e 0,5 % na salmoura. O estudo concluiu que a salmoura e o emulsificante no fluido de perfuração

base óleo reduzem a solubilidade do metano no fluido de perfuração, via diluição do óleo. Concluiu também que o aumento da temperatura implica na redução da solubilidade do metano no óleo e no fluido de perfuração.

Na busca por um aprimoramento no estudo da solubilidade dos gases ácidos no controle de poços, Matthews (1984) realizou um estudo abordando o aspecto de tratamento de *kicks* contendo gás sulfídrico e dióxido de carbono. O autor verificou que perfurações de poços em áreas onde a formação contém grandes quantidades destes gases podem acarretar problemas durante a perfuração, pois o  $H_2S$  e  $CO_2$  geralmente vêm acompanhados de  $CH_4$  e  $C_2H_6$ . Como esses gases ácidos são muito corrosivos quando combinados com água, normalmente utiliza-se fluidos de perfuração base óleo quando eles estão presentes. O fluido de perfuração base óleo pode absorver grandes volumes desses gases quando há um influxo no poço e essa entrada é dificilmente detectada.

O propósito do estudo foi determinar como estes gases ácidos entram no fundo do poço e são circulados em fluidos de perfuração base óleo. Estes gases entram em solução na fase líquida do fluido base óleo porque eles normalmente não entram no poço em quantidade suficiente para formar gás livre, para saturar o fluido, em condições de fundo do poço.

Como podemos observar na Figura 2.4, o primeiro gás que sai de solução, reaparecendo como uma bolha de gás no fluido base óleo poderá ser o gás de hidrocarboneto. Com a redução da pressão, o  $CO_2$  é o próximo a sair de solução e o  $H_2S$  o último.

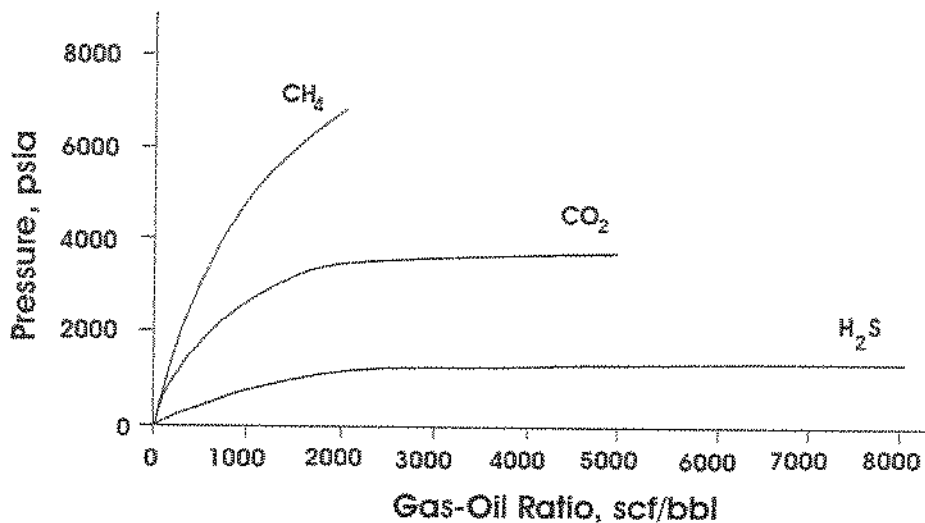


Figura 2.4: Curvas de solubilidade do CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>S no óleo diesel a 121 °C [Matthews, 1984].

O perigo especial com os *kicks* de gases ácidos se deve à dificuldade de se controlar a saída desses gases, pois quando são detectados, já estão bem próximos da superfície.

Gasem e Robinson Jr. (1985) realizaram um estudo sobre a solubilidade do dióxido de carbono em n-parafinas. O estudo foi desenvolvido para obter mais dados para moléculas pesadas de parafina, a fim de desenvolver posteriormente métodos de predição. Foram obtidos resultados da solubilidade do CO<sub>2</sub> para as seguintes n-parafinas: n-eicosano (n-C<sub>20</sub>), n-octacosano (n-C<sub>28</sub>), n-hexatricosano (n-C<sub>36</sub>), n-tetratetracontano (n-C<sub>44</sub>).

A verificação do aparato experimental e procedimentos utilizados no estudo foram realizados por medidas em três sistemas encontrados na literatura (etano - n-dodecano), (dióxido de carbono - benzeno) e (dióxido de carbono - n-eicosano).

Os autores concluíram que para frações molares de CO<sub>2</sub> abaixo de 0,45, as solubilidades nas n-parafinas podem ser representadas excelentemente pela equação de Krichevsky-Kasarnovsky (KK), mostrada no apêndice B.

A Figura 2.5 mostra os dados obtidos pela equação KK. O modelo ajusta dados de solubilidade com erros menores que 0,002 em fração molar de  $\text{CO}_2$ , correspondendo a desvios de menos de 0,5 % nas medidas de solubilidade.

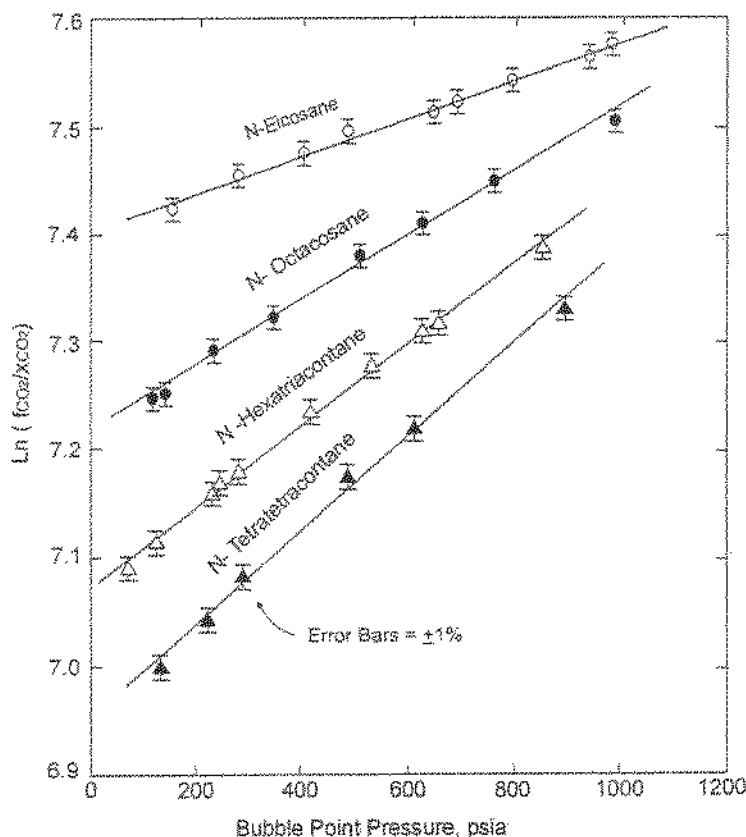


Figura 2.5: Análise dos dados de solubilidade do  $\text{CO}_2$ , utilizando a equação KK [Gasem e Robinson Jr, 1985].

Completando o estudo de O'Bryan (1983) sobre o estudo experimental e teórico da solubilidade do metano em fluidos de perfuração base óleo, O'Bryan et al. (1988) reafirmaram que, conhecendo-se o volume da base óleo, da salmoura e do emulsificante, a solubilidade do gás no fluido de perfuração base óleo pode ser estimada e desenvolveram algumas equações para obter a solubilidade do gás nos principais constituintes do fluido de perfuração. As equações desenvolvidas podem ser vistas no apêndice B. As medidas experimentais de solubilidade foram realizadas com  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ , uma mistura de gás natural, e  $\text{CO}_2$  em base óleo, emulsificante e fluidos de perfuração base óleo. A primeira medida experimental foi para estimar o efeito da composição da base óleo na solubilidade do gás no fluido de perfuração base óleo. O metano foi



o gás escolhido para este estudo e as bases óleo utilizadas foram: óleo Diesel N° 2, Mentor 28 e Conoco LVT, com ensaios a 37,77 °C.

A Figura 2.6 mostra a comparação da solubilidade do  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  e uma mistura de gás natural no Mentor 28, a 37,77 °C. Pode-se perceber que o  $\text{CH}_4$  é o menos solúvel e o  $\text{C}_2\text{H}_6$  é o mais solúvel.

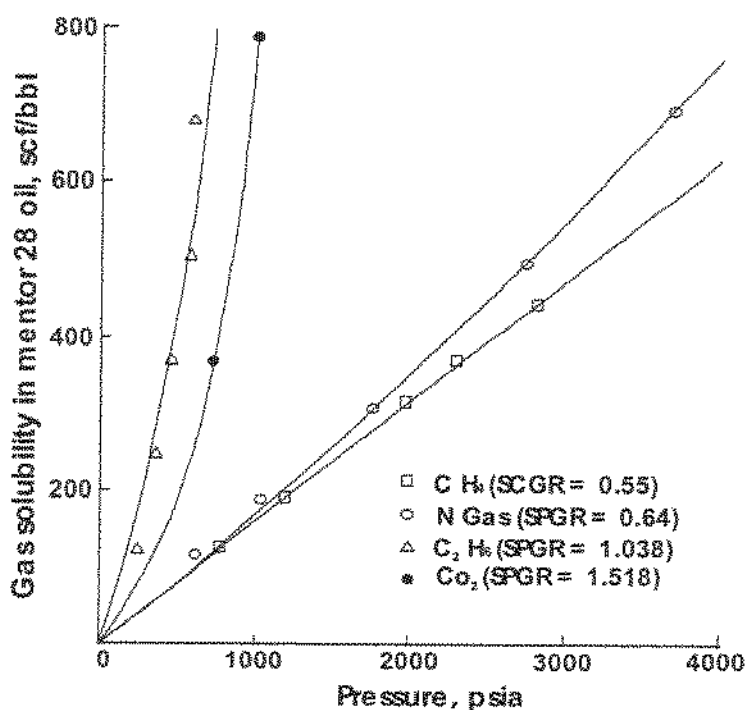


Figura 2.6: Solubilidade do gás no óleo Mentor 28 (T=37 °C) [O'Bryan et al., 1988].

Outras medidas foram realizadas variando-se a densidade do fluido de perfuração, (1,86 e 2,16  $\text{Kg/m}^3$  [15,5 e 18 lbm/gal]) a 37 °C, para determinar o efeito da quantidade de sólidos na solubilidade do gás em fluido de perfuração base óleo. Verificaram que, quando a quantidade de sólidos aumenta, a solubilidade do gás diminui, de acordo com a Figura 2.7.

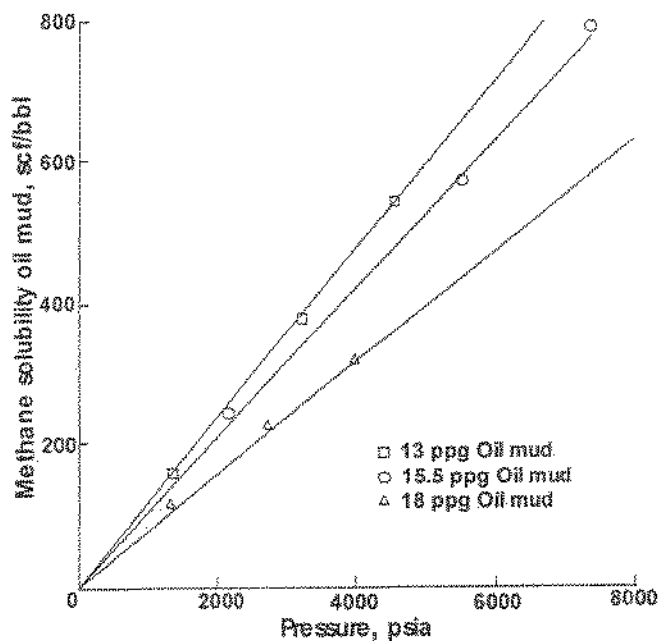


Figura 2.7: Solubilidade do  $\text{CH}_4$  com 13, 15,5 e 18 lbm/gal em fluido base óleo ( $T=37,77^\circ\text{C}$ ) [O'Bryan et al., 1988].

Aprimorando ainda mais seu estudo, O'Bryan et al. (1990) calcularam o aumento de volume da base óleo causado pela dissolução do gás,  $B_o$ , pela equação de Peng- Robinson (1976), apresentada no apêndice B. O peso molecular do gás livre da base óleo precisou ser ajustado para prever a expansão do volume de fluido de perfuração causado pelo gás dissolvido. O termo de ajuste do peso molecular,  $G$ , foi adicionado ao peso molecular médio do gás livre da base óleo, sendo modelado e calculado de acordo com a Equação 2.1:

$$G = 26,4 - 0,001607R_s + (1,641 \times 10^{-7}) \times R_s^2 \quad (2.1)$$

Essa expressão foi obtida, empiricamente, pela expansão do diesel N° 2 causado pela dissolução do  $\text{CH}_4$ . As medidas foram realizadas em laboratório com uma célula PVT. O uso do termo de ajuste ao peso molecular para a base óleo diminuiu o erro no cálculo da expansão da fase óleo de 10 para 1%.

Para determinar a pressão de saturação, os autores utilizaram a correlação empírica para a solubilidade do gás em base óleo, onde  $R_s$  é dada de acordo com a Equação 2.2. As constantes de correlação usadas estão mostradas na Tabela 2.2.

$$R_s = \left[ P / K T^M \right]^n \quad (2.2)$$

Tabela 2.2: Constantes de correlação da solubilidade do gás na base óleo [O'Bryan et al., 1990].

| Gás                   | K     | M      | n                                                                                                                     |
|-----------------------|-------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gás de Hidrocarboneto | 1,922 | 0,2552 | $0,3576 + 1,168 \gamma_g + (0,0027 - 0,00492 \gamma_g) T - (4,51 \times 10^{-6} - 8,198 \times 10^{-6} \gamma_g) T^2$ |
| Dióxido de Carbono    | 0,059 | 0,7134 | 1,0                                                                                                                   |

O método de cálculo foi verificado por experimentos conduzidos em um poço teste de 1828,8 m. A Figura 2.8 mostra as pressões de saturação do metano, etano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio no óleo Diesel N° 2.

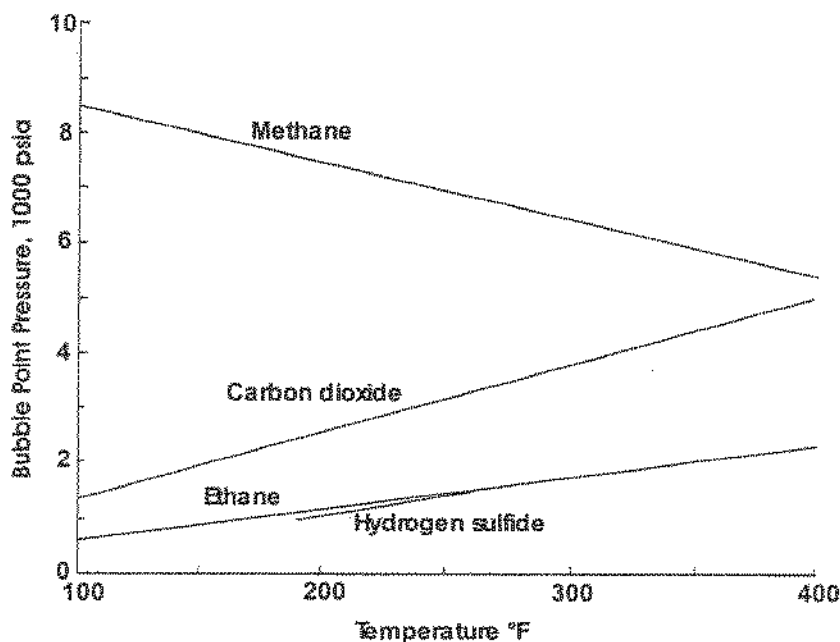


Figura 2.8: Pressão de saturação para vários gases no óleo Diesel N° 2 [O'Bryan, 1990].

Os autores concluíram que, para misturas gasosas complexas, a solubilidade da mistura na fase óleo ou na fase água do fluido de perfuração pode ser estimada pela soma da fração do volume de cada componente multiplicado pela solubilidade de cada componente. Também, a solubilidade global do gás no fluido é a soma da fração de volume de cada fase líquida do fluido de perfuração multiplicado pela solubilidade da mistura do gás em cada fase. Os sólidos do fluido de perfuração não contribuem para a solubilidade do gás.

O volume de gás no poço, quando um dado ganho de volume é observado na superfície, tende a ser maior no fluido base óleo do que em fluido base água. Este tende a aumentar quando o gás é misturado em grandes volumes de fluido base óleo, podendo ser maior que 400% em relação ao fluido base água. Isso se deve ao fato de que o gás em solução ocupa um volume menor que o gás livre, associado ao fato dele ser mais solúvel no óleo do que na água, pois, quando em solução, as moléculas do gás estão sujeitas às forças de atração características da fase líquida que são muito maiores que as da fase gás, permitindo maior aproximação.

Uma revisão bibliográfica sobre a solubilidade do gás em fluidos de perfuração foi realizada por Lázaro e Boas (1990), consistindo no primeiro levantamento bibliográfico sobre o tema no Brasil. Posteriormente, utilizaram o Programa Hysim, para determinar as densidades das diversas misturas gás-óleo em diferentes pressões e temperaturas. A relação entre as densidades e a densidade do óleo diesel puro, em condições-padrão, permitiu calcular o fator volume de formação ( $Bo$ ). A Figura 2.9 mostra a variação do  $Bo$  com a pressão a diversas concentrações de gás a 37 °C.

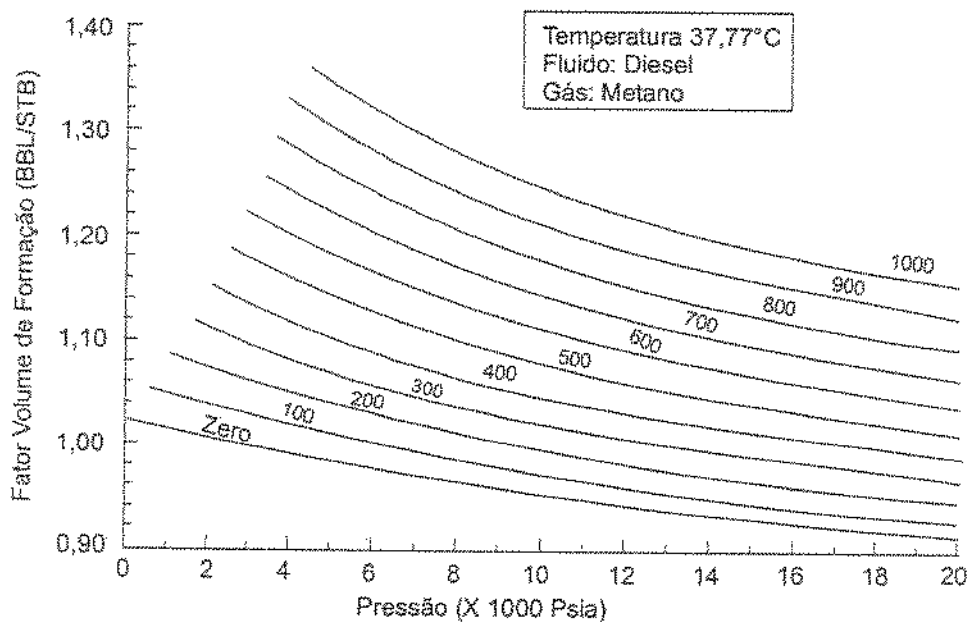


Figura 2.9: Fator volume do óleo em várias razões gás/óleo em função da pressão [Lázaro e Boas, 1990].

A Figura 2.10 mostra a variação do  $B_o$  na fase óleo do fluido de perfuração a temperatura constante de 200 °F. A diferença entre os dois  $B_o$  (com gás e sem gás) mostra a variação de volume do fluido devido a entrada do gás. Neste exemplo considerou-se um poço com 5000m de profundidade, revestimento de 9 5/8" assentado a 4000m de profundidade, sendo perfurado com broca de 8 1/2". Considerou-se ainda a vazão do fluido de 420 gpm e um gradiente geotérmico de 23,7 °C/Km. Nesta profundidade foi encontrada uma zona de gás pressurizado que provocou um influxo de gás de 3500 SCF/min.

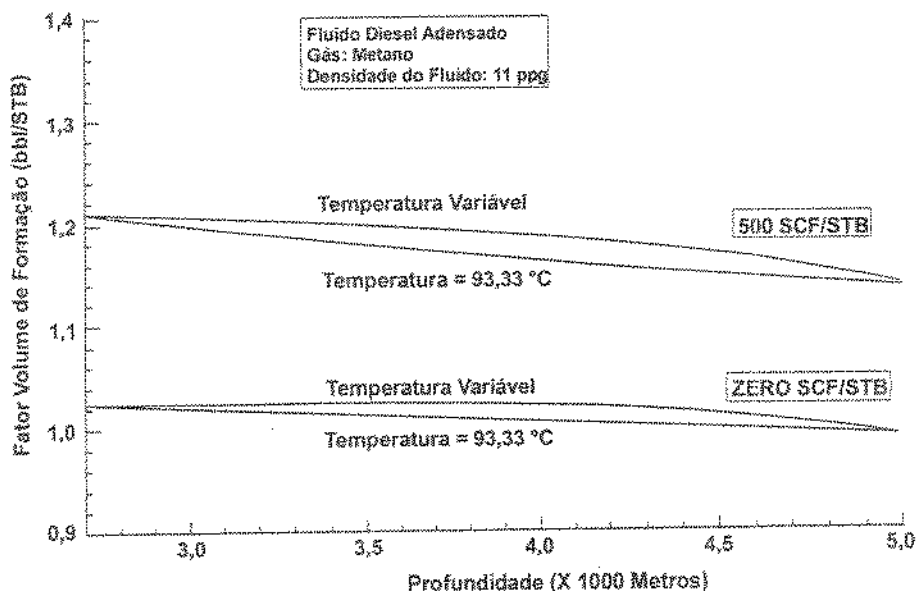


Figura 2.10: Variação do fator volume de óleo com e sem gás ao longo do poço, [Lázaro e Boas, 1990].

Os autores concluíram que um fluido a base óleo pode incorporar grande quantidade de gás sem alterar muito seu volume. Deve-se, portanto, ter atenção redobrada quanto à possibilidade de *kick* quando se trabalha com este tipo de fluido. Sempre que possível, ao trabalhar-se com fluido de perfuração base óleo deve-se usar tanques pequenos que possam detectar pequenas variações de volume.

A solubilidade gás-líquido sob altas pressões e temperaturas foi estudada por Berthezene et al.(1999), utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (1978), conforme mostrado no apêndice B. Os dados experimentais foram ajustados na equação, utilizando-se o coeficiente de interação binária diferente de zero, já que os componentes são bastante diferentes.

O óleo diesel foi considerado um pseudo-componente simples, onde os parâmetros característicos foram deduzidos das correlações existentes (Lee e Kesler, 1975). Os parâmetros de interação foram pequenos, exceto para o óleo éster. Isso indica que a equação de Peng-Robinson é um bom modelo para descrever esse comportamento de solubilidade.

Foram realizados experimentos com quatro bases óleo, a 90 °C com a pressão variando de 15 a 35 MPa. Algumas características dos óleos estudados estão mostradas na Tabela 2.3 e a descrição dos óleos estudados está mostrada a seguir:

- Óleo diesel - é um petróleo fracionado, contendo geralmente hidrocarboneto saturado;
- Óleo mineral - contém essencialmente n-alcanos;
- Óleo olefinico - contém apenas normal e iso-olefinas, principalmente C14 e C16;
- Éster - contém componentes de cadeias de comprimentos diferentes, no mínimo 90% do peso molecular é de "hexil-etil-oleato".

Tabela 2.3: Características principais das quatro bases óleo estudadas [Berthezene et al.,1999].

|                | Densidade | Massa molar (g/mol) | Número de carbono |
|----------------|-----------|---------------------|-------------------|
| Óleo Diesel    | 0,8215    | 221,6               | 15,8              |
| Óleo Mineral   | 0,7606    | 184,8               | 13,0              |
| Óleo Olefinico | 0,7757    | 204,8               | 14,6              |
| Ester          | 0,8701    | 396                 | 26                |

Conforme concluído por O'Bryan (1983, 1988 e 1990) em estudos anteriores, Berthezene et al. (1999) observaram que a solubilidade do gás no fluido é, geralmente, considerada a soma da solubilidade em cada fase independente. A Tabela 2.4 mostra a solubilidade do gás dissolvido nos três maiores constituintes do fluido. Em todos os casos foi observado que a solubilidade é maior que a calculada pela adição dos contribuintes individualmente. Mas a diferença é menor que o erro experimental (não mencionado) podendo-se concluir que a regra de adição simples pode ser aplicada.

Tabela 2.4: Resultados experimentais, usando o óleo éster, validando a hipótese de adição [Berthezene et al.,1999].

|                                                    | Constituintes básicos |               |       | Mistura Parcial      |                      | Emulsão                     |
|----------------------------------------------------|-----------------------|---------------|-------|----------------------|----------------------|-----------------------------|
|                                                    | Água                  | Emulsificante | Óleo  | Água + Emulsificante | Óleo + Emulsificante | Água + Óleo + Emulsificante |
| Quantidade de Líquido<br>( por 729 g de emulsão)   | 120                   | 13            | 596   | 133                  | 609                  | 729                         |
| Quantidade total absorvida (g)                     | 0,38                  | 0,93          | 53,16 | 1,42                 | 54,44                | 55,7                        |
| Quantidade total absorvida (g), assumindo aditivos |                       |               |       | 1,31                 | 54,09                | 54,5                        |
| Diferença (%)                                      |                       |               |       | + 8,9 %              | + 0,7 %              | + 2,3 %                     |

A Figura 2.11 prediz pontos críticos do óleo mineral, olefinicos e óleo diesel entre 50 e 70 MPa. As condições de altas pressões são extrapoladas e as predições nestas regiões podem ser tomadas como indicações, mas não como predições reais. Percebe-se que a altas pressões o metano e o óleo são completamente miscíveis, podendo significar que o metano em um poço pode ter um efeito significativo nas propriedades físicas do óleo e na visibilidade de um *kick* de gás. As três bases óleo clássicas (Diesel, Mineral, Olefinico) possuem somente moléculas de hidrocarboneto, de natureza similar as moléculas de  $\text{CH}_4$ . A presença de um grupo éster na base éster resulta em um aumento polar que pode reduzir a solubilidade total, especialmente a altas pressões.



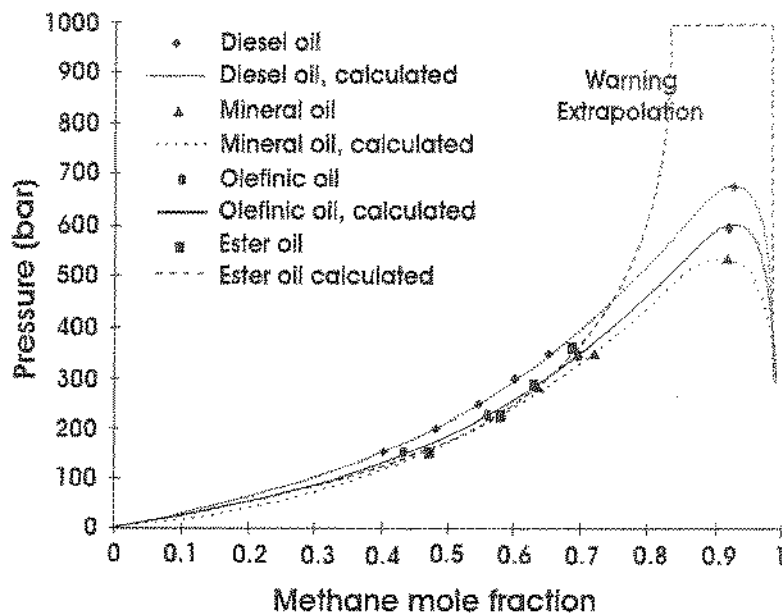


Figura 2.11: Envelope de fase do metano com 4 bases óleo, a 90°C [Berthezene et al., 1999].

Na Figura 2.11, na faixa de pressões moderadas, até em torno de 300 bar, o comportamento da solubilidade de todos os hidrocarbonetos é comparável. A ordem de crescimento da pressão crítica de cada mistura corresponde ao aumento do número de carbonos do óleo utilizado. É interessante notar a correspondência entre as pressões críticas, extrapoladas nesta figura, com as observadas para os n-alcenos de número de carbono similar de acordo com a Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Dados da literatura do aumento da pressão crítica a 100 °C da cadeia de hidrocarboneto longa [Berthezene et al., 1999].

| Mistura binária de metano + | Pressão Crítica observada (bar) | Referência         |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------|
| n - C12                     | 420                             | Arnaud, 1995       |
| n - C16                     | 600                             | Glaser et al.,1985 |
| n - C20                     | 710                             | Van der Kooi, 1981 |
| n - C24                     | 850                             | Arnaud et al.,1996 |

Novos dados experimentais com os sistemas (metano - ésteres pesados), duas misturas contendo tolueno e o estudo com (fluido do reservatório real – com uma mistura de éster e sólidos), com e sem água, foram obtidos por Bureau et al.(2002) em seu estudo. O CH<sub>4</sub> foi

escolhido porque nos reservatórios de hidrocarbonetos, ele é o principal componente e o tolueno por ser representativo entre as moléculas aromáticas dos fluidos do reservatório.

Neste estudo, os autores basearam-se na equação de estado de Elliott-Suresh-Donohue (ESD), para descrever o comportamento da fase e as propriedades volumétricas das misturas estudadas. Para melhorar a equação, eles desenvolveram correlações para os coeficientes de interação entre (metano e éster), e entre (metano e moléculas aromáticas). Estas correlações foram determinadas pelo ajuste da curva de pressão de saturação de diferentes misturas e testados com outras misturas. A correlação obtida depende da temperatura e do peso molecular, como pode ser observado no apêndice B.

Quatro diferentes modelos foram estudados: (metano-metil laureato), (metano-metil estereato), (metano-metil laureato-tolueno (1)) e (metano-metil laureato-tolueno (2)). Os sistemas (metano-metil laureato-tolueno (1)) e (metano-metil laureato-tolueno (2)) são diferentes pela quantidade relativa de metil-laureato e tolueno na fase líquida: a fase líquida do metano-metil laureato-tolueno mistura (1) contém 17,1 % molar de tolueno e o segundo, 70,7 % molar.

De acordo com a Figura 2.12, os autores observaram que com baixa concentração de  $\text{CH}_4$ , a pressão de saturação aumenta com a temperatura. Este comportamento é observado para as quatro misturas estudadas. Para uma dada temperatura, a pressão de saturação aumenta quando a fração molar do metano aumenta.

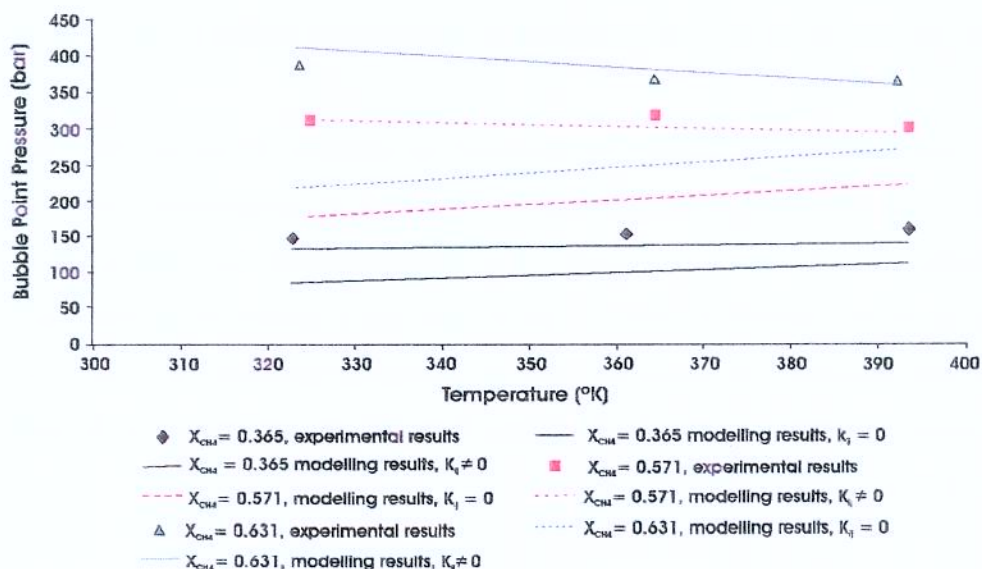


Figura 2.12: Pressão de saturação da mistura metano-metil laureato [Bureau et al.,2002].

Os autores perceberam que o fator importante para pressão de saturação é o peso molecular, comparando-se alcanos e ésteres. A Figura 2.13 mostra a solubilidade do metano em n-heneicosano ( $n-C_{21}$ , M.M. = 296,58 kg/kmol) e metil estearato (M.M. = 298,51 kg/kmol): pode-se observar que a curva da pressão de saturação da mistura metano- $n-C_{21}$  é menor do que da mistura metano-metil estearato. Nas mesmas condições de pressão e temperatura, o uso de éster ao invés de alcano, diminui o risco de explosão na superfície, pois o  $CH_4$  contido no éster é menor.

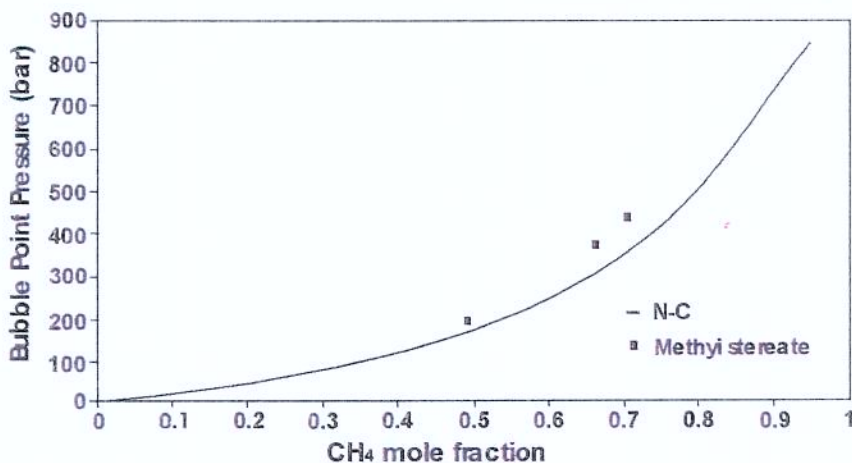


Figura 2.13: Comparação da solubilidade do metano em alcanos e ésteres a  $T = 90\text{ °C}$  [Bureau et al.,2002].

Na Figura 2.14 observa-se que aumentando a porcentagem de éster e sólidos no sistema real (fluido do reservatório - éster e sólidos), a pressão de saturação diminui e para uma dada mistura, a pressão de saturação aumenta quando a temperatura aumenta.

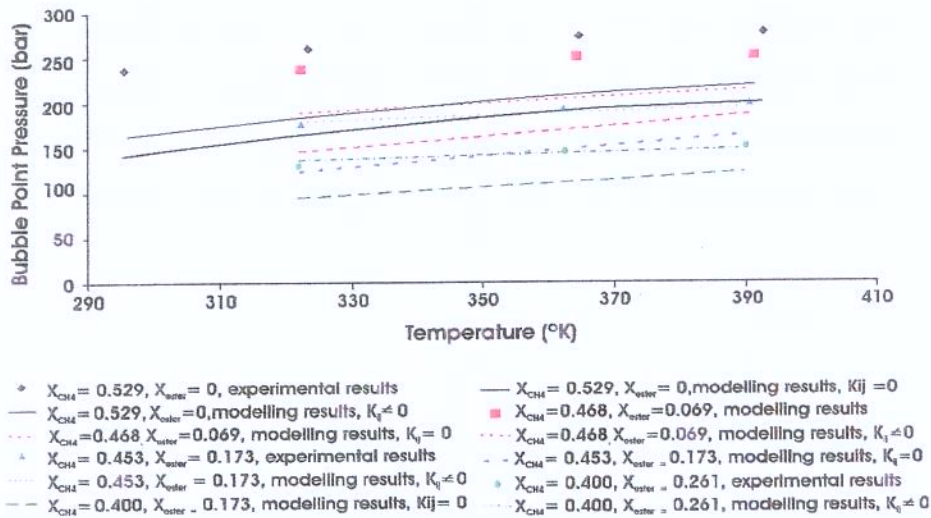


Figura 2.14: Pressão de saturação da mistura fluido do reservatório- éster e sólidos [Bureau et al.,2002].

Em relação às propriedades volumétricas, os autores observaram que :

- Para uma dada mistura, o volume molar aumenta quando a temperatura aumenta.
- Para uma dada temperatura, o volume molar diminui quando a fração molar do metano aumenta.
- O volume molar aumenta quando o peso molecular da fase líquida aumenta.

Para a mistura (fluido do reservatório real-éster e sólidos): o volume molar aumenta com o aumento da concentração do éster na fase líquida.

Considerando o volume excedente, que é a diferença entre os volumes real e ideal, os autores observaram que:



Na Figura 2.15, em condições de baixa pressão, o volume excedente é negativo. Isto acontece quando o  $\text{CH}_4$  e o éster são misturados juntos. Esta contração na mistura também foi observada por Arnaud et al. (1996) para misturas de metano-alcano.

O autor também observou que na Figura 2.15 o volume excedente é maior em misturas que contêm alceno. Isto implica dizer que, nas mesmas condições de pressão e temperatura, há uma maior quantidade de  $\text{CH}_4$  contido em alcanos do que em ésteres. Isto reafirma que o uso do éster diminui o risco de explosão na superfície, já que a quantidade de gás solubilizado é menor.

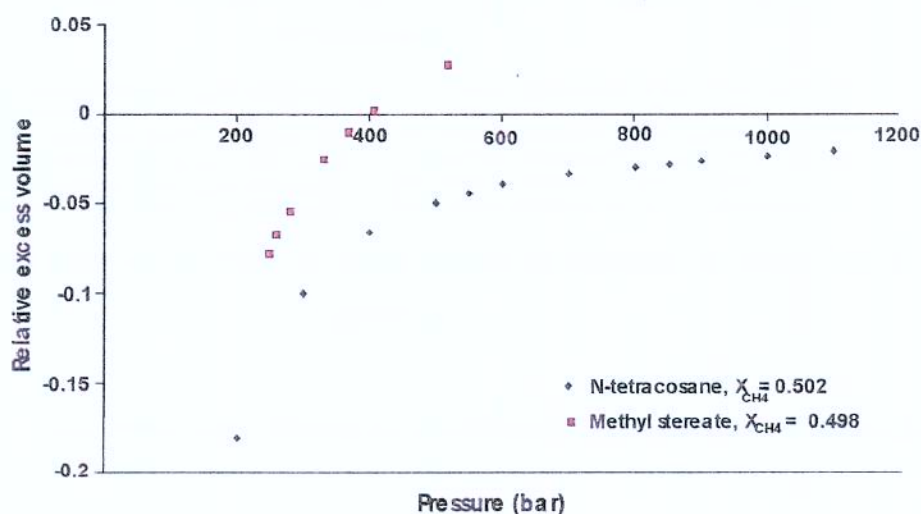


Figura 2.15: Comparação do volume excedente de metano-metil estereato e metano- n-tetracosano a  $T = 373 \text{ °K}$  [Bureau et al., 2002].

A evolução do volume excedente com a temperatura é caracterizado por duas zonas:

- Em zonas de baixa pressão, o volume excedente aumenta com o aumento da temperatura.
- Em zonas de alta pressão, o volume excedente diminui com o aumento da temperatura.

## 2.3 - Principais Contribuições

O estudo da solubilidade do gás em fluido de perfuração base óleo teve início na década de 80, quando os gases estudados foram  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Os primeiros óleos estudados foram o Diesel, Conoco LVT e Mentor 28, que eram os óleos utilizados na época, para produção dos fluidos de perfuração. Estes óleos tem sido gradativamente substituídos por bases de baixa toxicidade ou por de base sintética, devido às exigências ambientais.

De acordo com O'Bryan (1983), que estudou a solubilidade do  $\text{CH}_4$  nos óleos Diesel, Conoco LVT e Mentor 28 em diversos experimentos, a pressão de saturação para a mistura (metano/fluido de perfuração) foi bem maior do que para o sistema (metano/óleo puro), concluindo que o  $\text{CH}_4$  é menos solúvel no fluido de perfuração. Observou também que mais de 90 % do gás dissolvido no fluido de perfuração ocorre na fase óleo, sendo uma pequena parcela, inferior a 1 %, dissolvida na salmoura e o restante no emulsificante, sendo os sólidos geralmente considerados inertes.

No trabalho posterior de O'Bryan et al. (1988), os autores desenvolveram algumas equações para obter a solubilidade do gás no emulsificante, salmoura e no fluido de perfuração. Aprimorando este estudo, O'Bryan et al.(1990) calcularam o aumento do volume da base óleo causado pela dissolução do gás,  $B_o$ , pela equação de Peng-Robinson (1976).

Nos artigos de O'Bryan (1983, 1988, 1990) e Berthezene et al. (1999), os autores concluíram que a solubilidade do gás na mistura pode ser calculada conhecendo-se o volume e a solubilidade nos três principais constituintes do fluido (óleo, água e emulsificante).

Lázaro e Boas (1990) calcularam o fator volume de formação do óleo,  $B_o$ , através do programa Hysim e concluíram que um fluido base óleo pode incorporar grande quantidade de gás sem alterar muito o seu volume, requisitando um maior cuidado durante a perfuração para evitar um *kick*.

No estudo realizado por Berthezene et al. (1999), os autores concluíram que a equação de Peng-Robinson (1978) era um bom modelo para descrever o comportamento da solubilidade do gás em óleo. Observaram ainda que a partir da extrapolação da solubilidade do  $\text{CH}_4$  nos óleos estudados (Diesel, Mineral, Olefínico e Éster), o éster apresentou uma menor solubilidade, especialmente a altas pressões.

Bureau et al. (2002) realizaram trabalhos experimentais bastante complexos com diversas misturas. Eles observaram que, para as misturas estudadas com baixa concentração de  $\text{CH}_4$ , a pressão de saturação aumenta com a temperatura. Comparando os alcanos e ésteres, os autores observaram que um fator importante para a pressão de saturação da mistura é o peso molecular do óleo, onde a pressão de saturação para o alcano é menor, assim como o seu peso molecular. Então, considerando as mesmas condições de pressão e temperatura, o uso do éster diminui o risco de explosão, já que possui menos gás em solução. Esta afirmação foi confirmada pelo estudo do volume excedente entre os dois óleos, o qual foi maior para o alcano, implicando dizer que o mesmo, contém mais gás em solução nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Mediante as medidas experimentais das propriedades termodinâmicas, os autores utilizaram equações de estado existentes para prever o comportamento da solubilidade do gás em fluido de perfuração em outras condições. Porém, para ajustar os dados experimentais obtidos, é necessário utilizar parâmetros de interação binária entre as moléculas assimétricas estudadas. Nestes casos a equação de Peng-Robinson (1978) pode ser utilizada, apresentando resultados satisfatórios.

Os artigos mencionados neste capítulo expressam a importância de se conhecer a solubilidade do gás em cada base óleo específica, já que a composição destes óleos exerce influência na solubilidade do gás. Este trabalho aborda a solubilidade do  $\text{CH}_4$ , na n-parafina e no éster que são bases óleo atualmente utilizadas na composição de fluidos de perfuração base óleo no Brasil.



### 3 - Procedimento Experimental

Neste capítulo estão descritos o aparato experimental utilizado na célula PVT “Single Window PVT System COREXPORT”, as técnicas e o procedimento utilizados na execução dos ensaios. O procedimento experimental inclui a admissão do líquido e do gás para o sistema, a determinação do ponto de bolha e a liberação diferencial.

Antes de realizar os experimentos foi necessário uma etapa de calibração do equipamento e do procedimento experimental. Esta etapa foi realizada reproduzindo os dados de ponto de bolha para o sistema metano-decano, obtidos da literatura.

É importante ressaltar que alguns experimentos foram realizados na célula PVT “Ruska 2370 Hg Free”. Devido a alguns problemas operacionais, não foi possível continuar utilizando este equipamento neste estudo, porém, o aparato experimental utilizado e alguns resultados estão descritos no anexo B.

#### 3.1 - Aparato Experimental da célula *Single Window PVT System COREXPORT*

O aparato experimental é constituído de um sistema PVT denominado *Single Window PVT System COREXPORT*, bomba manual de mercúrio e gasômetro. Uma visão geral do aparato é apresentada na Figura 3.1.



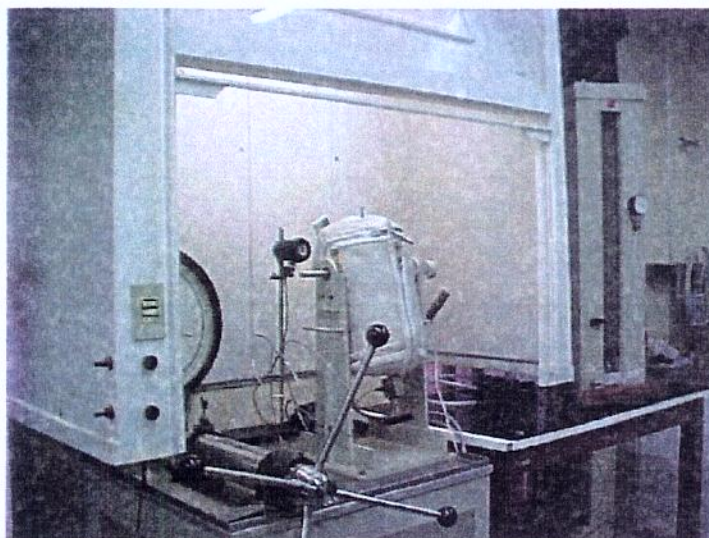


Figura 3.1: Sistema Experimental.

A Figura 3.2 mostra o desenho esquemático do sistema experimental utilizado.

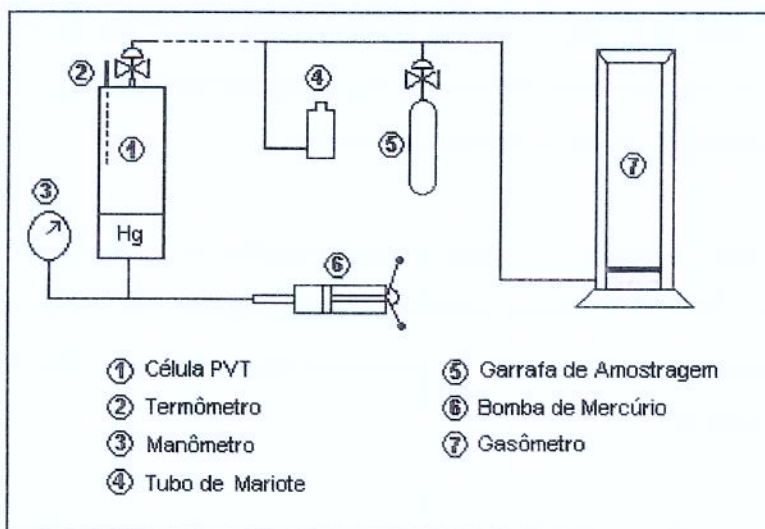


Figura 3.2: Desenho Esquemático do Sistema Experimental.

O equipamento “Single Window PVT System” é constituído de uma célula de aço inoxidável, mostrado como (1) na Figura 3.2, montada em uma capela. A temperatura no interior da célula é mantida por resistências elétricas localizadas no interior de uma manta aquecedora, a qual envolve a célula. A célula possui uma janela de vidro resistente a alta pressão e temperatura que permite a visualização indireta do comportamento de fases através de um espelho. A célula

tem a capacidade de  $600 \text{ cm}^3$  e uma pressão máxima de operação de 69 MPa. A pressurização da célula é obtida por meio de uma bomba manual que injeta mercúrio no sistema.

A agitação do fluido dentro da célula é obtida por um sistema mecânico, permitindo que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico mais rapidamente. A temperatura no interior da célula é monitorada através de um termômetro externo, com faixa de trabalho de 20 até 177 °C.

### **3.1.1 - Admissão do Líquido**

Para iniciar o procedimento de admissão do líquido, é necessário abrir a válvula do topo da célula. Estando a célula cheia de mercúrio, coloca-se o nível de mercúrio no ponto mais alto da janela da célula, anotando o valor da escala da bomba, que neste momento indica o volume de mercúrio no sistema. É necessário verificar também, a temperatura da célula e a ambiente. Estes dados são anotados em uma planilha para sabermos, com precisão, os volumes de mercúrio no sistema e, posteriormente, os volumes de líquido e gás presentes na célula.

Pesa-se a massa de líquido a ser admitido na célula, transfere-se para um tubo de Mariote que em seguida é conectado ao sistema. A entrada do líquido na célula é feita mediante o recuo da bomba de mercúrio, ou seja, parte do mercúrio é retirada do sistema para permitir a entrada do líquido (ver detalhamento do procedimento no anexo A). Por último, calcula-se o volume de líquido que entrou no sistema e anota-se os dados em uma planilha, mostrada no anexo A.

Após a entrada de todo o líquido, é necessário verificar a interface líquido-ar no topo da janela e anotar esta leitura, que no momento indica o volume de mercúrio e líquido no sistema.

### **3.1.2 - Admissão do Gás**

Em uma garrafa de amostragem de gás evacuada, de volume conhecido e pesada, admite-se gás a uma pressão pré-estabelecida. A garrafa de amostragem, estando cheia de gás, é conectada na célula PVT (ver Figura 3.3). Recua-se a bomba para permitir a entrada do gás por expansão.



Em seguida, calcula-se o número de moles de gás presente na célula (ver planilha de cálculo e detalhamento do procedimento no anexo A).

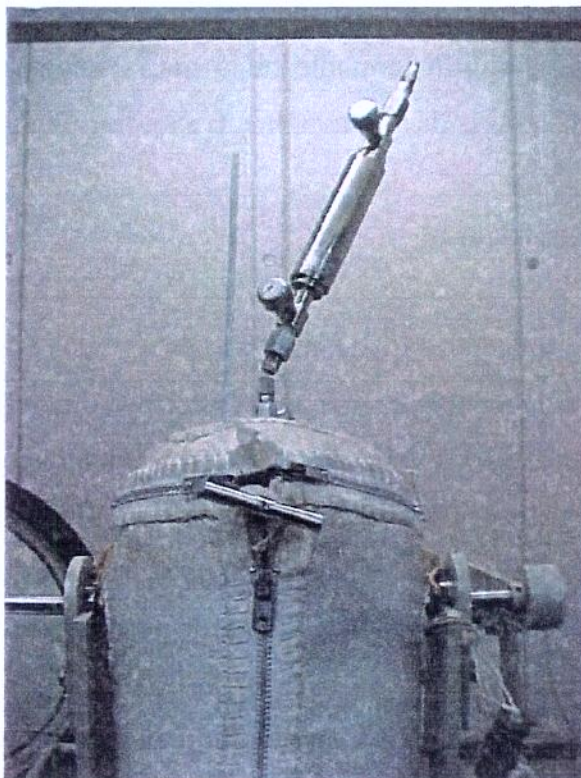


Figura 3.3: Admissão do gás.

### 3.2 - Determinação do Ponto de Saturação

O conteúdo da célula, composto de óleo e gás, é pressurizado a temperatura constante e agitado para acelerar a dissolução do gás.

O primeiro ponto da curva de saturação é obtido após a estabilização da pressão e da temperatura. Esta estabilização do sistema é alcançada em, aproximadamente, 20 min. Em seguida, eleva-se a pressão a temperatura constante, verifica-se a estabilização e anota-se os dados de interesse. De acordo com Darwish (1991), este procedimento deve ser seguido até que seja possível obter-se uma curva  $P \times V$ , e calcular o ponto de bolha, ou seja, o ponto onde muda a inclinação da curva. Esta mudança de inclinação da curva se deve à compressibilidade do gás.

Para calcular a pressão de saturação, é necessário fazer-se a intersecção de uma reta, obtida pelos pontos acima da pressão de saturação, com um polinômio do 2º grau, mostrado na Figura 3.4. A região onde utilizamos uma reta como linha de tendência desses pontos, é composta somente por líquido, estando todo o gás solubilizado; na outra região do gráfico, temos líquido e gás.

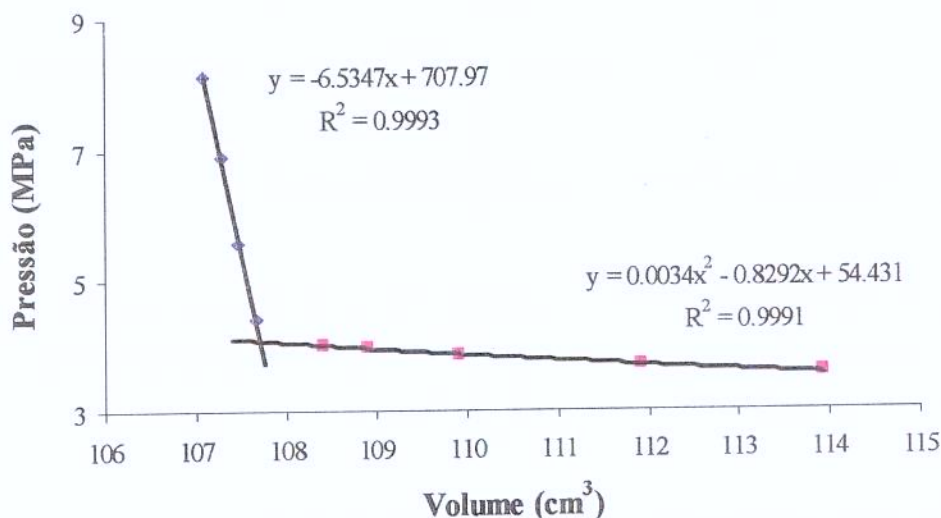


Figura 3.4: Obtenção do ponto de bolha da mistura.

### 3.3 - Liberação Diferencial

Após obter-se o ponto de bolha da mistura, realiza-se o ensaio de liberação diferencial. Mantendo-se a temperatura constante e reduzindo-se a pressão abaixo da pressão de saturação, obtêm-se duas fases: gás e óleo. Após o equilíbrio termodinâmico, a fase gasosa é liberada e medida no gasômetro nas condições ambientes de pressão e temperatura, sendo a líquida mantida na célula principal a pressão constante. Este processo de estabilização do sistema e liberação do gás consome, aproximadamente, 50 min. Em seguida, a pressão é reduzida novamente e o mesmo procedimento é seguido até atingir-se a pressão ambiente, removendo-se todo o gás em solução.

Algumas propriedades como massa específica da mistura, fator volume de formação, compressibilidade do gás e a solubilidade do gás no óleo, podem ser calculados em cada etapa. A Figura 3.5 é uma representação esquemática do processo de liberação diferencial.

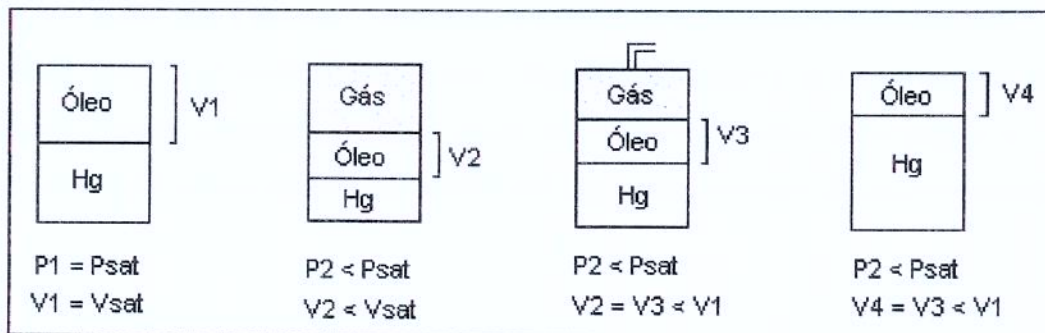


Figura 3.5: Desenho esquemático da Liberação Diferencial.

### 3.4 - Validação do Procedimento Experimental

Esta etapa de verificação do sistema e do procedimento experimental foi realizada por experimentos com o sistema (metano/decano) em sete composições e comparados com os dados obtidos por Darwish (1991) e Srisvastan et al.(1992).

Os dados experimentais obtidos neste estudo estão mostrados na Tabela 3.1, na Figura 3.6 e na Figura 3.7, onde as incertezas nas medidas experimentais são de  $\pm 1$  °C na temperatura e de  $\pm 0,0689$  MPa na pressão.

Tabela 3.1: Dados experimentais comparativos da pressão de saturação do decano.

| Fração molar de metano | Literatura (MPa) | Este estudo (MPa) | Erro Médio (%) |
|------------------------|------------------|-------------------|----------------|
| 0,1347                 | 3,4147           | 3,4868            | 2,1115         |
| 0,1383                 | 3,5154           | 3,4955            | -0,5639        |
| 0,1594                 | 4,1168           | 4,1598            | 1,0428         |
| 0,1641                 | 4,2534           | 4,2714            | 0,4233         |
| 0,207                  | 5,5441           | 5,5340            | -0,1837        |
| 0,2229                 | 6,0461           | 6,0457            | -0,0065        |

A Figura 3.6 mostra os dados obtidos neste estudo, comparados com os dados obtidos na literatura. Podemos observar que os dados deste estudo foram bem próximos dos valores encontrados na literatura, o que nos permite concluir que o sistema experimental e o



procedimento utilizados estão confiáveis. Os experimentos foram realizados em duplicata, permitindo conferir os resultados obtidos, ver Figura 3.7.

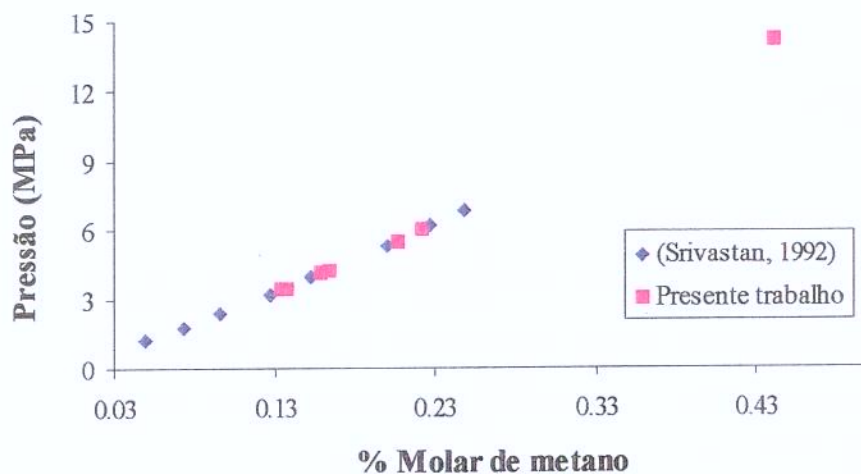


Figura 3.6: Estudo experimental para o sistema Metano/Decano.

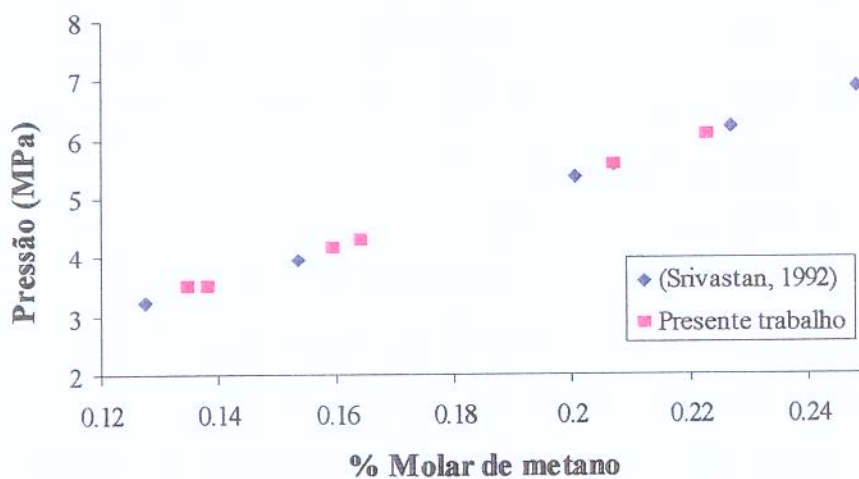


Figura 3.7: Experimentos realizados em duplicata para o sistema Metano/Decano.

## 4 - Resultados

Na primeira fase do trabalho, os experimentos foram realizados com uma n-parafina e o gás  $\text{CH}_4$ . A Tabela 4.1 mostra algumas propriedades da n-parafina utilizada, constituída por alcanos,  $M = 207,35 \text{ g/mol}$ . O estudo do sistema (metano/n-parafina) foi realizado nas temperaturas de 70 e 90 °C, variando-se a concentração molar do  $\text{CH}_4$  de 16 a 73 %.

Tabela 4.1: Composição (% em massa) e propriedades da n-parafina [CENPES].

| C7                            | C8        | C9        | C10  | C11  | C12  | C13  | C14   | C15   | C16   | C17  | C18  | C19  | C20  | C21  | C22       | C23       |
|-------------------------------|-----------|-----------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|-----------|-----------|
| <<br>0,01                     | <<br>0,01 | <<br>0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 3,32 | 65,04 | 19,76 | 4,23  | 1,04 | 0,32 | 0,13 | 0,05 | 0,02 | <<br>0,01 | <<br>0,01 |
| Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) |           |           |      |      |      |      |       |       | 0,78  |      |      |      |      |      |           |           |
| Ponto de Fulgor (°C)          |           |           |      |      |      |      |       |       | 90    |      |      |      |      |      |           |           |
| Ponto de Auto-Ignição (°C)    |           |           |      |      |      |      |       |       | > 249 |      |      |      |      |      |           |           |

Em seguida, utilizou-se a equação de Peng-Robinson (1978), a partir do simulador *WinProp* (Phase Property Program, Version 2001) do pacote computacional *CMG* (Computer Modelling Group Ltd.), para estudar o comportamento da mistura (metano/n-parafina), comparado-se com os resultados experimentais obtidos. Alguns comentários sobre o *WinProp* estão no Anexo C.

Na segunda fase do trabalho, alguns experimentos foram realizados com um éster e o gás  $\text{CH}_4$ . A composição do éster pode ser observada na Tabela 4.2,  $M = 325,92 \text{ g/mol}$ . O sistema (metano/éster) foi estudado nas temperaturas de 70 e 90 °C, variando-se a concentração molar do  $\text{CH}_4$ .

Tabela 4.2: Composição do éster utilizado (% em massa), [MIRACEMA].

| Componente                       | % em massa |
|----------------------------------|------------|
| Miristato de Metila              | 1          |
| Palmitato de Metila              | 10 - 13    |
| Estearato de Metila              | < 5        |
| Oleato de Metila                 | < 20       |
| Linoleato de Metila              | 50 - 60    |
| Linolenato de Metila             | < 5        |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )   | 0,85       |
| Ponto de Fulgor (°C)             | 170        |
| Temperatura de decomposição (°C) | >110       |

#### 4.1 - Análise Preliminar

A Figura 4.1 compara os resultados experimentais obtidos para a solubilidade do CH<sub>4</sub> na n-parafina, com 56,51 % molar de CH<sub>4</sub> no experimento publicado pelo CENPES (Relatório Interno) e 57,47 % de CH<sub>4</sub> no experimento realizado neste estudo, ambos a 20 °C.

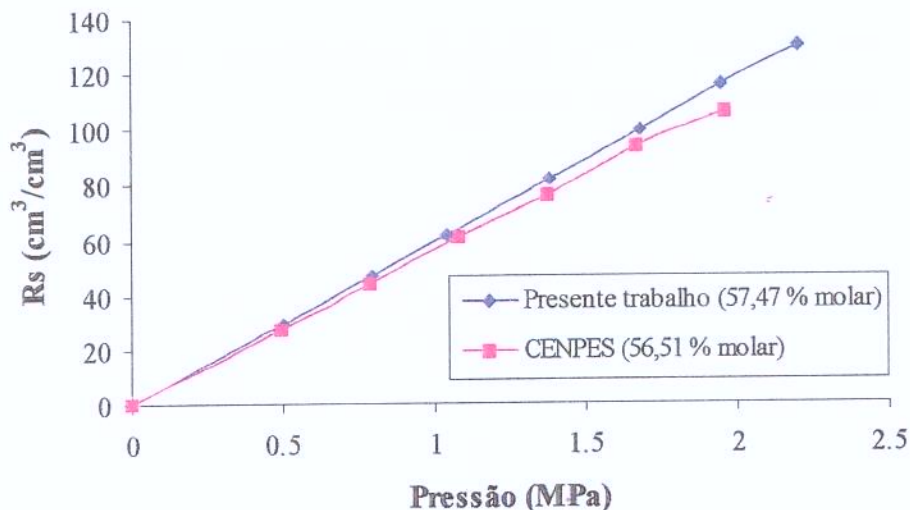


Figura 4.1: Dados comparativos da solubilidade do metano na n-parafina.



A Figura 4.2 compara os resultados obtidos para a massa específica da mistura, nas mesmas condições da Figura 4.1.

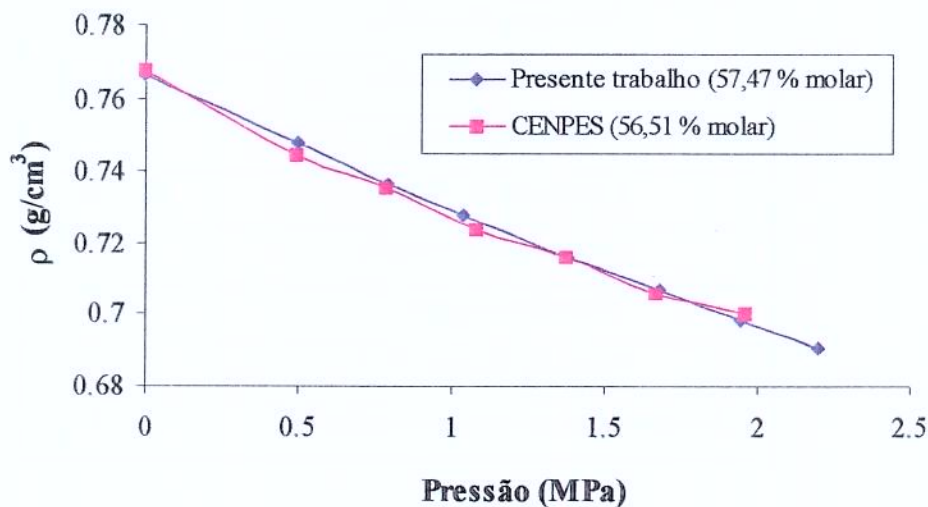


Figura 4.2: Dados comparativos da massa específica da mistura metano/n-parafina

A partir da Figura 4.1 e da Figura 4.2, podemos observar que os dados encontrados foram bem próximos, garantindo a confiabilidade do experimento.

## 4.2 - Estudo Metano/N-Parafina

A Figura 4.3 mostra, a partir dos dados experimentais, a pressão de saturação da mistura (metano/n-parafina), nas temperaturas de 70 e 90°C.

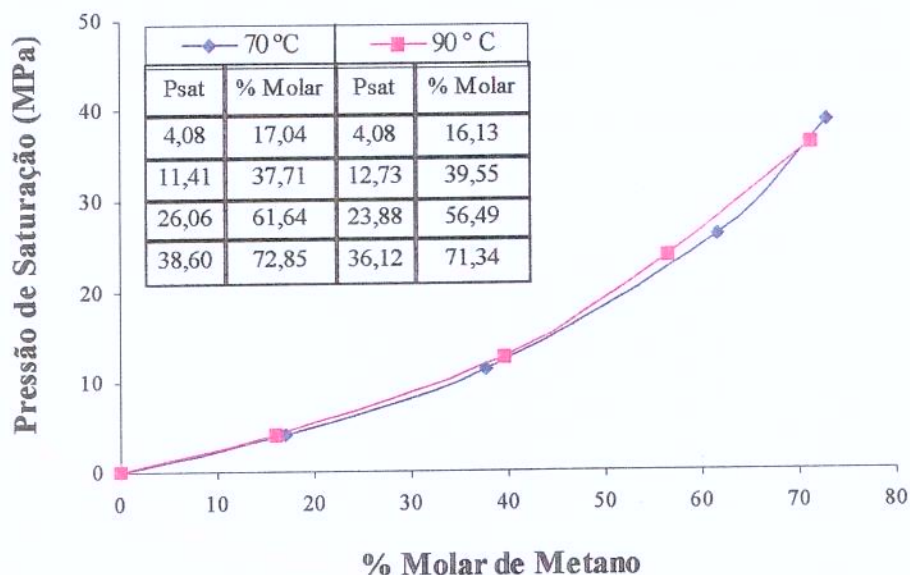


Figura 4.3: Dados experimentais da pressão de saturação, a 70 e 90 °C.

A partir da Figura 4.3, observa-se que a pressão de saturação aumenta com o aumento da fração molar de  $\text{CH}_4$  e que, na faixa de temperatura estudada, não ocorrem grandes variações na pressão de saturação com a variação de temperatura. A Figura 4.4 representa, a massa específica da mistura em relação a fração molar.

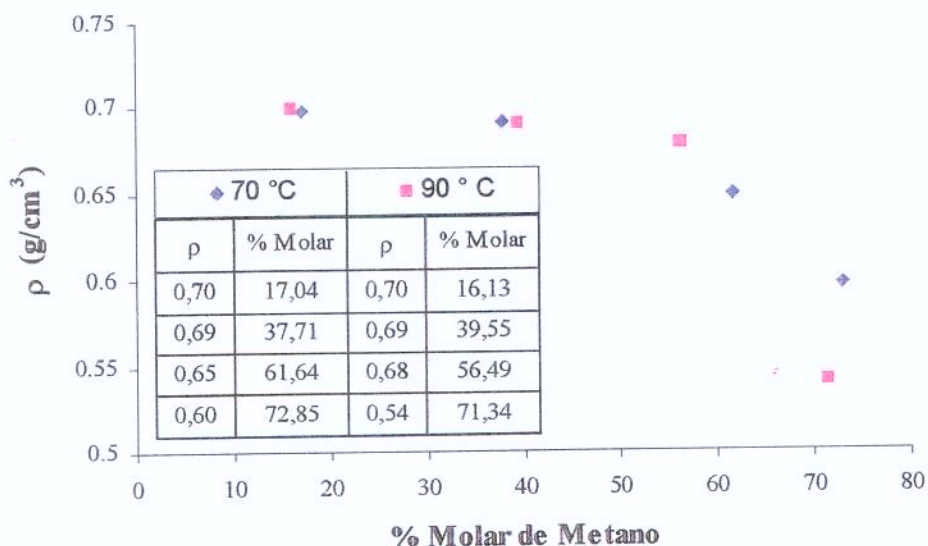


Figura 4.4: Dados experimentais da massa específica da mistura na pressão de saturação, a 70 e 90 °C.

Na Figura 4.4, observa-se o decréscimo da massa específica da mistura, à medida que a fração molar de  $\text{CH}_4$  na mistura aumenta. Na Figura 4.5 temos o fator volume de formação do óleo em relação a % molar de  $\text{CH}_4$  na mistura.

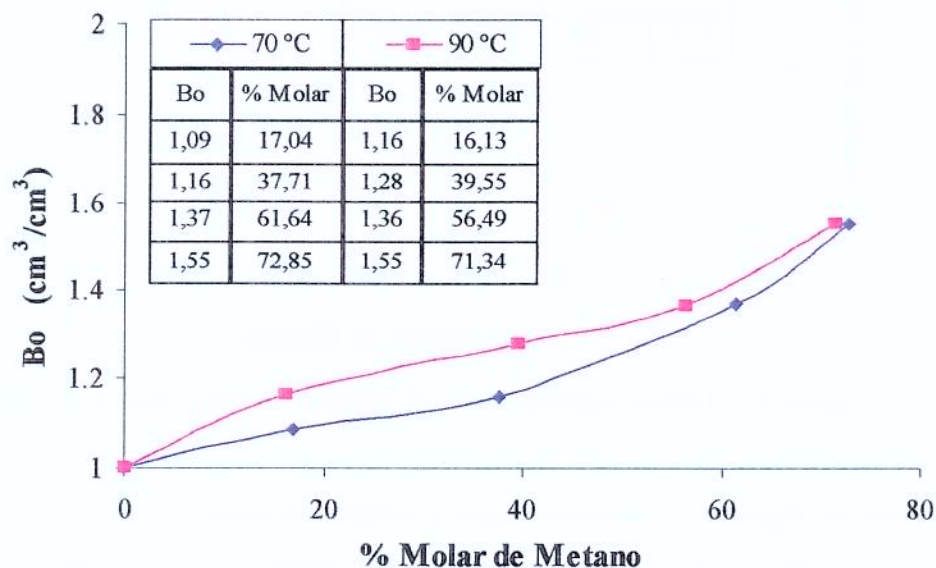


Figura 4.5: Dados experimentais do  $B_o$  na pressão de saturação, a 70 e 90 °C.

Na Figura 4.5 observa-se que o fator volume de formação do óleo aumenta com o aumento da temperatura, isto implica dizer que quanto maior a temperatura, maior será o encolhimento do líquido.

A Figura 4.6 mostra a solubilidade do gás no óleo, na pressão de saturação a 70 e 90 °C, variando-se a % molar de  $\text{CH}_4$  na mistura.

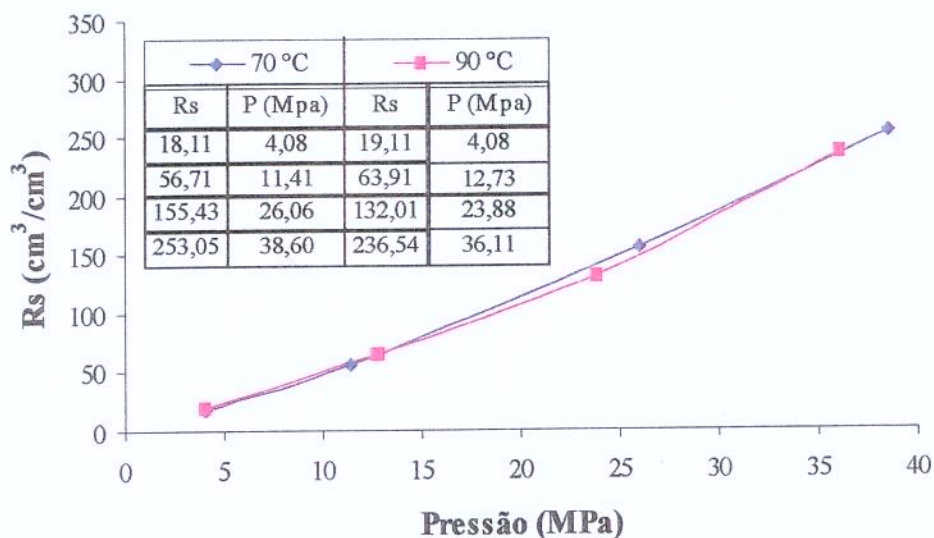


Figura 4.6: Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação a 70 e 90 °C.

A solubilidade do CH<sub>4</sub> na mistura é praticamente a mesma nas duas temperaturas estudadas. As Equações 4.1 e 4.2 representam um ajuste da solubilidade do CH<sub>4</sub> na n-parafina, a 70 e 90 °C, respectivamente.

$$R_s = 3,3902 P^{1,1744} \quad (4.1)$$

$$R_s = 3,7247 P^{1,139} \quad (4.2)$$

A Figura 4.7 e a Figura 4.8 mostram o fator volume de formação do gás, nas quatro porcentagens estudadas de CH<sub>4</sub> na n-parafina, a 70 e 90 °C. As figuras mostram que quanto maior a pressão, ou seja, maior quantidade de gás pressurizado, menor será o fator de formação do gás.

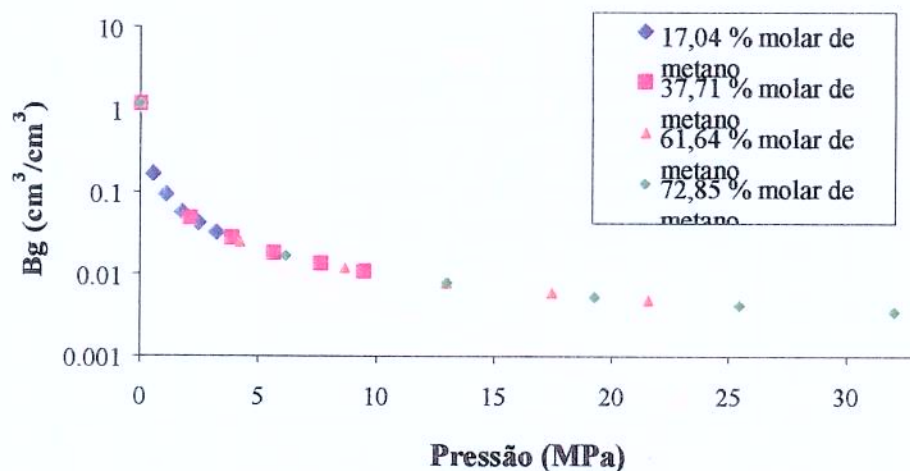


Figura 4.7: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 70 °C.

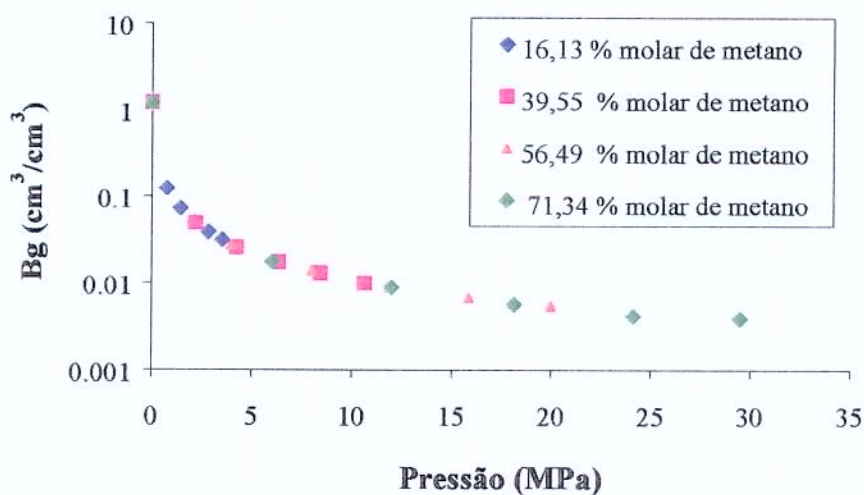


Figura 4.8: Dados experimentais da solubilidade na pressão de saturação a 90 °C.

### 4.3 - Estudo Comparativo Metano/N-Parafina (WinProp)

Para verificar a influência da temperatura na pressão de saturação, utilizou-se a equação de Peng-Robinson (1978). Este estudo foi realizado utilizando-se o programa WinProp, variando-se a temperatura entre 50 e 150 °C. A Figura 4.9 mostra a pressão de saturação da mistura (metano/n-parafina) obtida pela equação de Peng-Robinson (1978) em relação a % molar de CH<sub>4</sub>, a várias temperaturas.



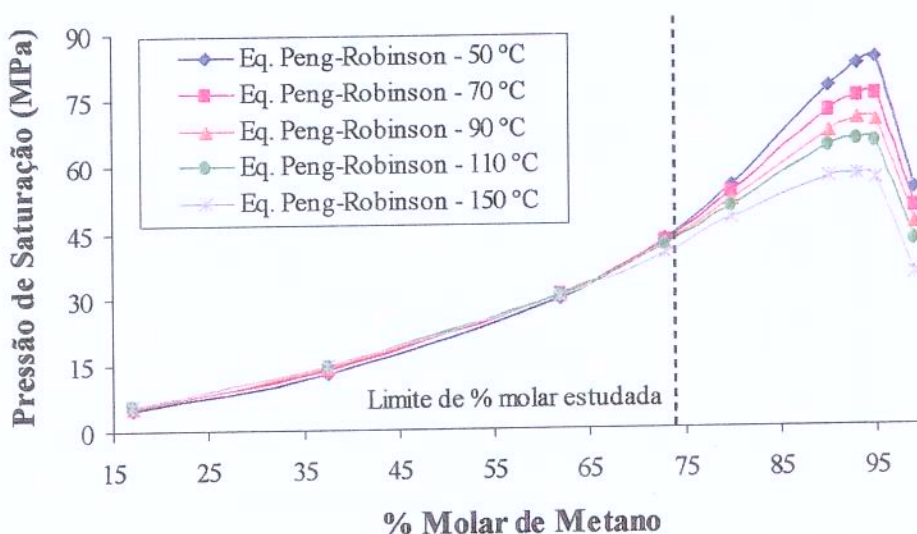


Figura 4.9: Dados obtidos pela equação de Peng-Robinson, nas temperaturas de 50,70,90, 110 e 150 °C.

Através da Figura 4.9, observa-se que na faixa de % molar de  $\text{CH}_4$  estudada experimentalmente, entre 15 e 75 %, não ocorre uma variação significativa na pressão de saturação em função da temperatura. A altas % molar de  $\text{CH}_4$ , observa-se uma variação significativa na pressão de saturação em função da temperatura, porém as afirmações devem ser cuidadosas nesta região próxima ao ponto crítico.

Comparando-se os dados experimentais com os obtidos pela equação de Peng-Robinson (1978), observou-se a necessidade de um ajuste nas propriedades críticas para melhorar a representação dos dados experimentais. Os ajustes das propriedades críticas foram realizados de acordo com os estudos desenvolvidos por Campagnolo (1992) e Cardoso (1992). Esses estudos afirmam que a temperatura crítica do  $\text{CH}_4$ , e a pressão crítica, temperatura crítica e fator acêntrico do pseudo-componente mais pesado têm os maiores pesos de influência em relação a pressão de saturação da mistura para a equação de Peng-Robinson (1978).

A Figura 4.10, mostra a comparação dos dados experimentais com os obtidos pela equação de Peng-Robinson (1978), a 70 °C.

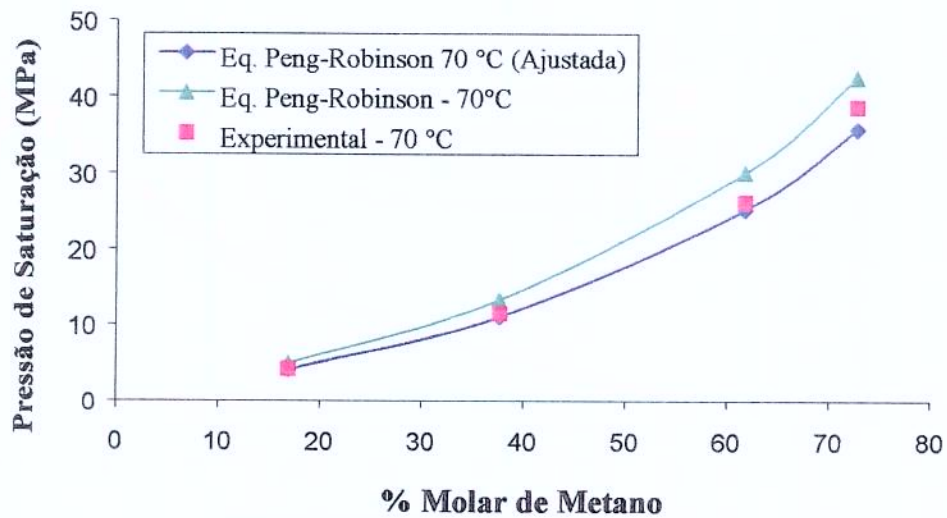


Figura 4.10: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente e pela equação de Peng-Robinson, a 70 ° C.

Através da equação ajustada de Peng-Robinson (1978) para a n-parafina, obteve-se um polinômio da pressão de saturação em função da % molar de  $\text{CH}_4$ , representado pela Equação 4.3.

$$P = 0,0001 x^3 - 0,0058 x^2 + 0,4305 x - 1,9571 \quad (4.3)$$

A Figura 4.11 compara os resultados obtidos experimentalmente e pela equação de Peng-Robinson (1978), a 90°C.

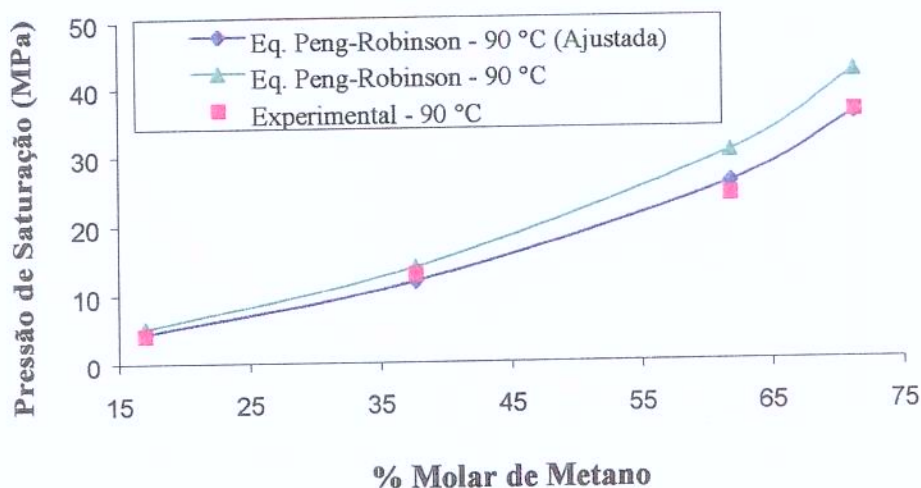


Figura 4.11: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente e pela equação de Peng-Robinson, a 90 ° C.

A Equação 4.4 representa um polinômio da pressão de saturação em função da % molar de CH<sub>4</sub>, obtido pela equação de Peng-Robinson (1978) ajustada para a n-parafina, a 90°C.

$$P = 0,0002 x^3 - 0,0147 x^2 + 0,7616 x - 5,0961 \quad (4.4)$$

A partir da Figura 4.10 e da Figura 4.11, observa-se que a equação de Peng-Robinson (1978) com as propriedades críticas ajustadas, representou melhor os dados obtidos experimentalmente.

#### 4.4 - Estudo Metano/Éster

A Figura 4.12 mostra, a partir dos dados experimentais, a pressão de saturação da mistura (metano/éster), nas temperaturas de 70 e 90 °C.



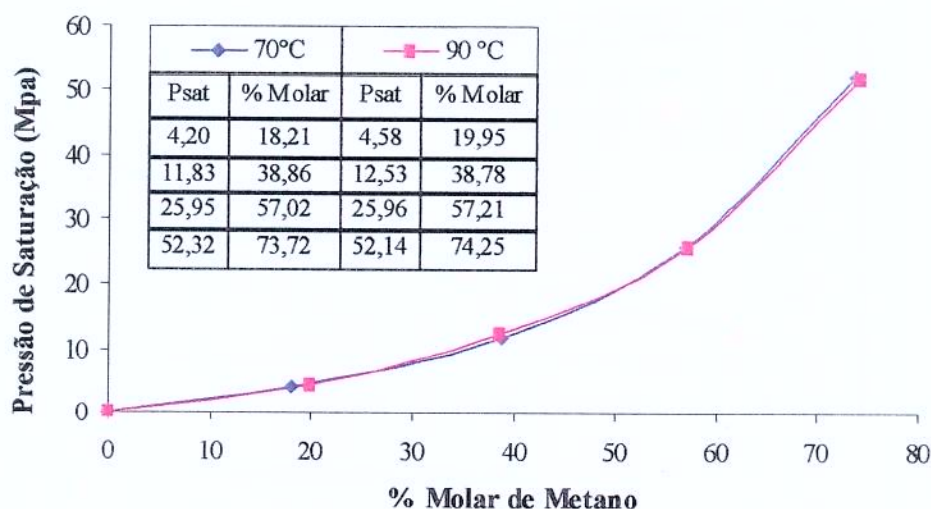


Figura 4.12: Dados experimentais da pressão de saturação da mistura (metano/éster).

A partir da Figura 4.12, observa-se que nas duas temperaturas estudadas as variações nas pressões de saturação são pequenas. Na Figura 4.13, temos a massa específica da mistura em relação a fração molar de  $\text{CH}_4$ , a 70 e 90 °C.

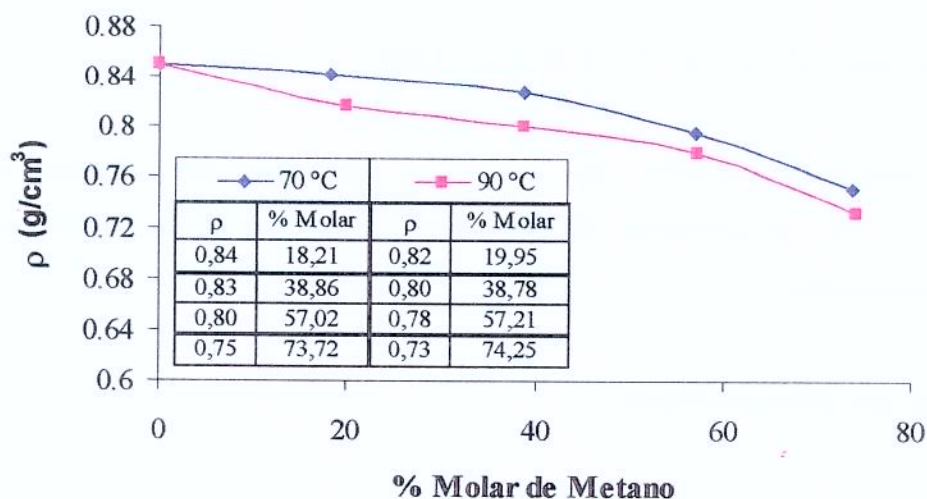


Figura 4.13: Dados experimentais da massa específica da mistura (metano/éster) na pressão de saturação.

Na Figura 4.13, observa-se que a densidade diminui com o aumento da temperatura para as misturas (metano/éster) estudadas. A Figura 4.14 mostra o fator de formação de volume do óleo na pressão de saturação, a 70 e 90 °C.

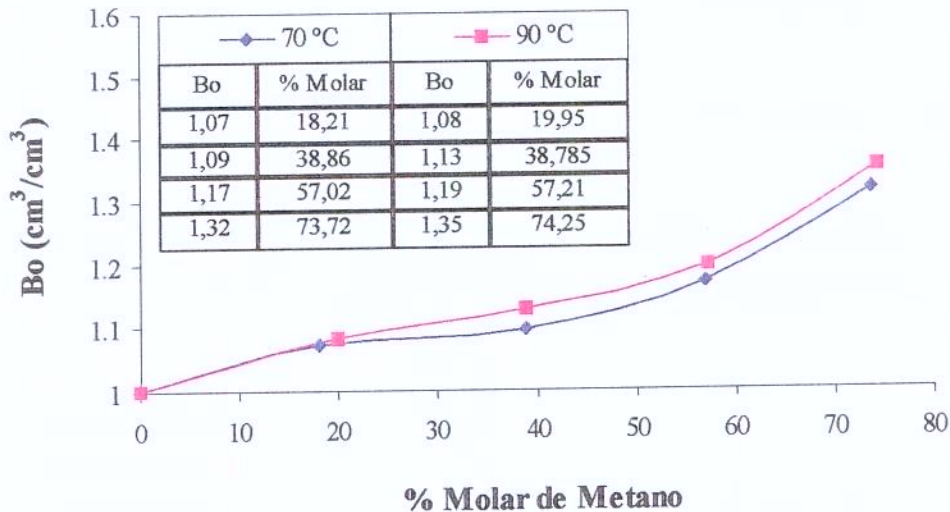


Figura 4.14: Dados experimentais do Bo para a mistura (metano/éster) na pressão de saturação.

Na Figura 4.14, observa-se o aumento do fator volume de formação do óleo com a temperatura. A Figura 4.15 mostra a solubilidade do gás no óleo, na pressão de saturação a 70 e 90 °C, variando-se as frações molares de CH<sub>4</sub> na mistura.

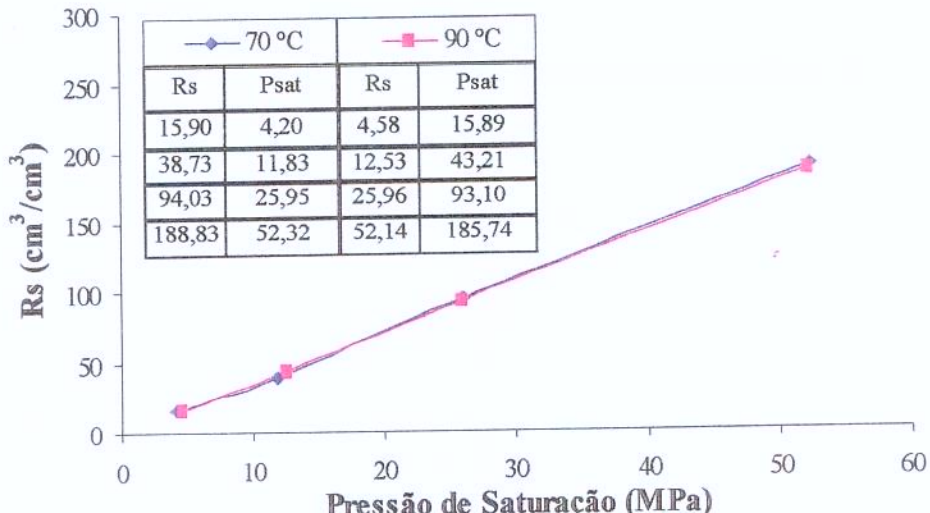


Figura 4.15: Dados experimentais da solubilidade do metano na pressão de saturação da mistura (metano/éster).

A solubilidade do  $\text{CH}_4$  na mistura é praticamente a mesma nas duas temperaturas estudadas. As Equações 4.5 e 4.6 representam um ajuste da solubilidade do  $\text{CH}_4$  no éster, a 70 e 90 °C, respectivamente.

$$R_s = 3,6553 P^{0,9912} \quad (4.5)$$

$$R_s = 3,2938 P^{1,0216} \quad (4.6)$$

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 mostram o fator volume de formação do gás, nas quatro porcentagens estudadas de  $\text{CH}_4$  no éster, a 70 e 90 °C.

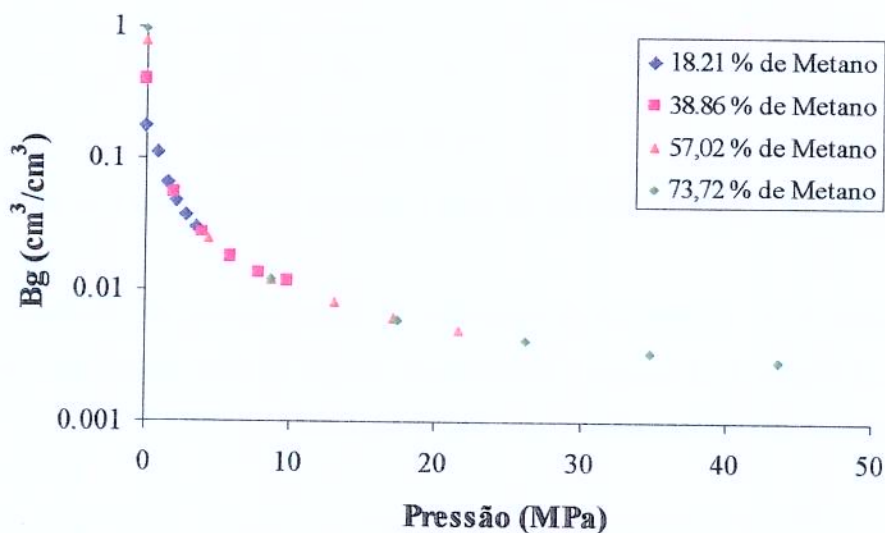


Figura 4.16: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 70 °C, da mistura (metano/éster).

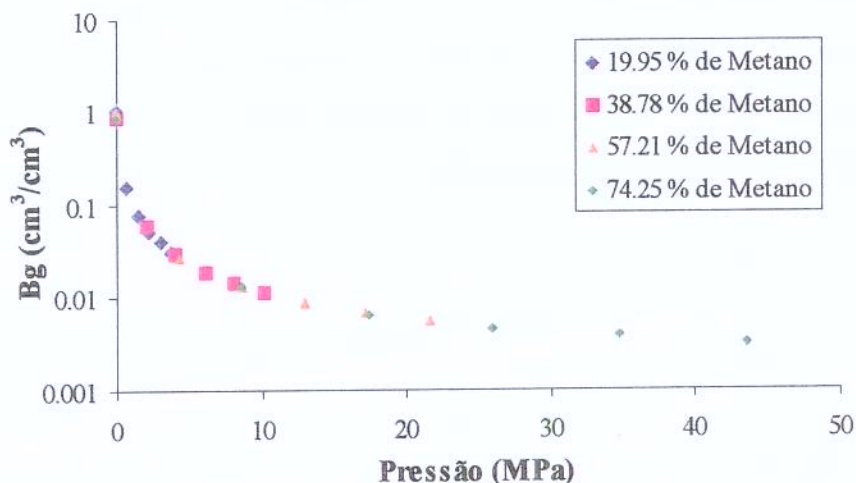


Figura 4.17: Dados experimentais do fator volume de formação do gás a 90 °C, da mistura (metano/éster).

#### 4.5 - Estudo Comparativo Éster/N-Parafina

Nesta seção temos uma comparação dos dados experimentais realizados para as misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster), realizados nas temperaturas de 70 e 90 °C. A Figura 4.18 mostra a pressão de saturação para as duas misturas estudadas.

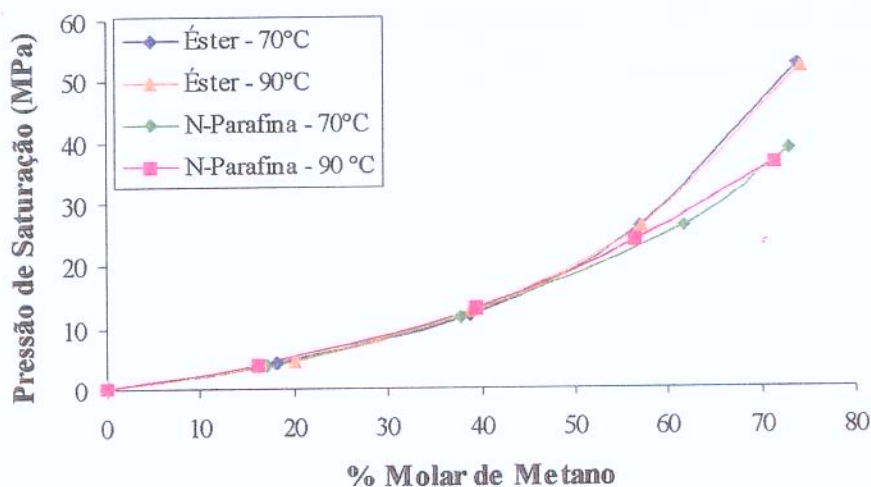


Figura 4.18: Dados experimentais da pressão de saturação das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster).

Na Figura 4.18 podemos observar que a pressão de saturação das duas misturas são bem próximas, porém na maior % molar de  $\text{CH}_4$  temos um aumento da pressão de saturação do éster em relação a parafina. A Figura 4.19 mostra a massa específica das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster), nas temperaturas de 70 e 90 °C.

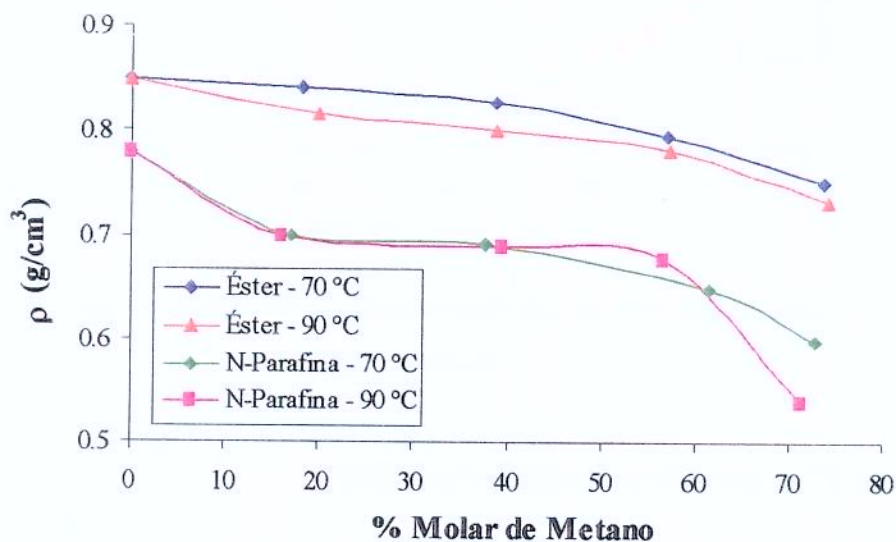


Figura 4.19: Dados experimentais da massa específica das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster).

Na Figura 4.19, observamos a diminuição da massa específica da mistura com o aumento da temperatura para a mistura (metano/éster). A Figura 4.20 mostra a solubilidade das misturas estudadas, nas temperaturas de 70 e 90 °C.



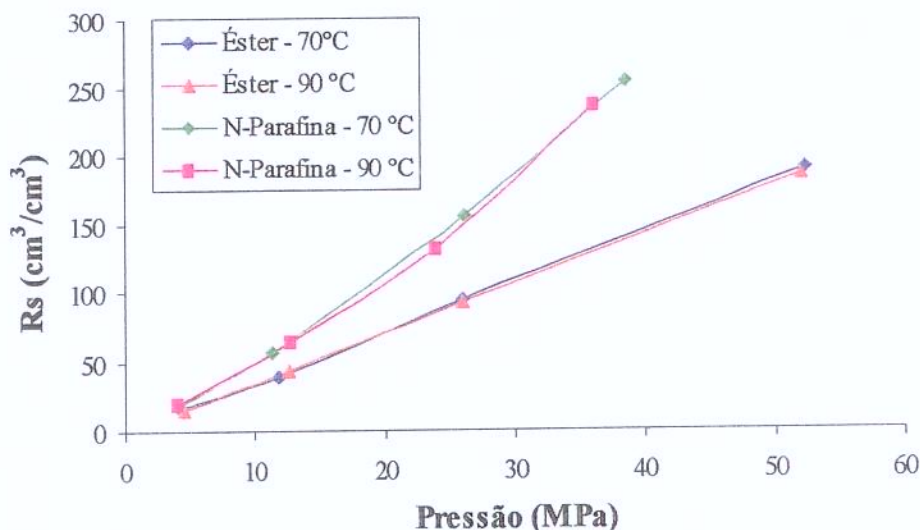


Figura 4.20: Dados experimentais da solubilidade das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster).

Na Figura 4.20 podemos observar que a solubilidade para as duas misturas praticamente não variam com a temperatura, porém observa-se que a solubilidade do metano no éster é menor em ambas temperaturas, ou seja, o metano é mais solúvel na n-parafina. A Figura 4.21 mostra o fator volume de formação do óleo nas misturas estudadas.

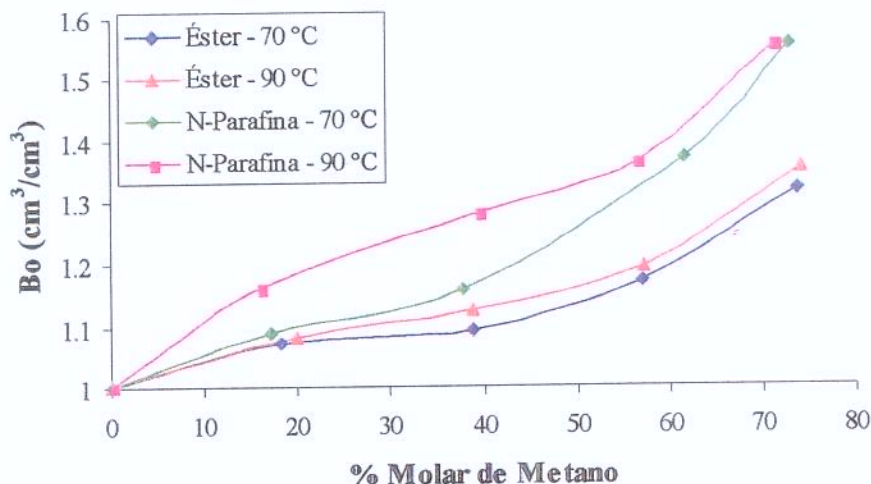


Figura 4.21: Dados experimentais da solubilidade das misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster).

Na Figura 4.21 podemos observar o aumento do fator volume de formação do óleo com a temperatura para as duas misturas estudadas.



## 5 - Conclusões e Recomendações

No presente estudo foram obtidos experimentais da solubilidade do metano em líquidos orgânicos (n-parafina e éster) utilizados na formulação de fluidos de perfuração. Neste capítulo serão apresentadas as conclusões do estudo e as recomendações para trabalhos futuros.

### 5.1 - Conclusões

Em relação à revisão bibliográfica pode-se fazer algumas conclusões interessantes:

- A solubilidade do gás em fluido de perfuração base óleo acontece, principalmente, na base óleo, deixando clara a importância do estudo no componente principal, para em seguida realizar um estudo mais detalhado no fluido de perfuração com todos os seus constituintes.
- Alguns autores concluíram que a solubilidade do gás na mistura pode ser calculada pela soma da solubilidade nos três principais constituintes (óleo, água e emulsificante) independentes, de acordo com a (Equação 1, O'Bryan et al. (1988), Apêndice B). Mais de 90 % do gás dissolvido no fluido de perfuração ocorre na fase óleo, sendo uma pequena parcela, inferior a 1%, dissolvida na salmoura e o restante no emulsificante, sendo os sólidos geralmente considerados inertes.
- Os autores utilizaram equações de estado existentes para prever o comportamento da solubilidade do gás em fluido de perfuração em condições diferentes das medidas experimentais. Para ajustar as equações de estado utilizadas, em alguns casos foi

necessária a utilização de parâmetros de interação binária entre as moléculas assimétricas estudadas. Uma das equações de estado mais utilizada foi a equação de Peng-Robinson (1978) por ser uma equação que apresenta resultados satisfatórios e ser de simples utilização.

Em relação aos experimentos realizados, podem ser retiradas as seguintes conclusões:

- O trabalho permitiu o estudo experimental do comportamento de misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster) utilizando-se dois equipamentos PVT disponíveis. Foram levantadas curvas de  $R_s$ ,  $B_o$ ,  $B_g$  e  $P_{sat}$  em função da % molar de  $CH_4$  e temperatura.
- Foi importante a validação do aparato e procedimento experimental através de dados publicados. No presente trabalho, esta etapa foi realizada para as misturas (metano/decano) e (metano/n-parafina).
- A partir dos dados obtidos experimentalmente (nas temperaturas de 70 e 90°C) e pela equação de Peng-Robinson 1978 (na faixa de temperatura de 70 a 150°C), para as misturas (metano/n-parafina), concluiu-se que a temperatura tem pouco efeito na solubilidade desta mistura.
- Os dados obtidos pela equação de Peng-Robinson (1978) não apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com os experimentais. Desta forma, foi necessário um ajuste desta equação através das propriedades críticas (pressão crítica, temperatura crítica, fator acêntrico e peso molecular), realizadas de acordo com os estudos de Campagnolo (1992) e Cardoso (1992), gerando resultados bem próximos dos obtidos experimentalmente.
- De acordo com os dados experimentais obtidos para as misturas (metano/n-parafina) e (metano/éster), observa-se que a solubilidade do  $CH_4$  é bem maior na mistura com n-parafina.

- O trabalho evidenciou a relevância do entendimento do comportamento termodinâmico das misturas (gás/líquidos orgânicos). Isso propiciará métodos e procedimentos de controle de poço mais confiáveis e seguros, particularmente em cenários de águas profundas e ultra-profundas.

## **5.2 - Recomendações para Trabalhos Futuros**

A seguir são apresentadas algumas recomendações para trabalhos futuros:

- Estudo da solubilidade do  $\text{CH}_4$  em um sistema (água-óleo) e em fluidos de perfuração base n-parafina e base éster.
- Utilização de outros gases para o estudo da solubilidade em fluidos de perfuração base óleo.

## Referências

- BERTHEZENE N., HEMPTINNE J. –C. de, AUDIBERT A., ARGILLIER J. –F., *Methane Solubility in Synthetic Oil-Based drilling Muds*, Journal of Petroleum Science and Engineering 23. 71-81. 1999.
- BRASIL ENERGY, *Petrobrás 50 Years Young* por George Hawrylyshyn, N° 374, Outubro, 2003.
- BURCIK, E. J., *Properties of Petroleum Reservoir Fluids*, International Human Resources Development Corporation, Boston, 190 p., 1979.
- BUREAU N., HEMPTINNE J. –C. de, AUDIBERT A., HERZHAFT B., *Interactions Between Drilling Fluid and Reservoir Fluid*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas. 29 Sep. – 2 Oct. 2002.
- CAMPAGNOLO, E. A., *Determinação do Comportamento Volumétrico e Equilíbrio de Fases de um Óleo Asfatênico usando Equação de Estado*. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 1992. Mestrado.
- CARDOSO, M. A., *Estudo do Comportamento Volumétrico e Equilíbrio de Fases de Misturas de Petróleo Parafínicas Pesadas utilizando Equações de Estado*. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 1992. Mestrado.

CENPES- Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, *Solubilidade de Gás Metano em Fluido de Perfuração (N-Parafina)*. Comunicação Técnica TR N° 133/2001. Rio de Janeiro, Setembro de 2001.

CRAFT, B. C. e HAWKINS, M. F., *Applied petroleum reservoir engineering*. Louisiana: Prentice-Hall, Inc., 1959, 437p.

FRIEDHEIM, J.E. e CONN, H. L., *Second Generation Synthetic Fluids in North Sea: Are They Better?*, IADC/SPE Drilling conference, New Orleans, Mar. 12-15, 1996.

DARWISH, N. A., *Binary Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Methane in Selected Heavy Normal Paraffins, Naphthenes, and Aromatics*. Oklahoma: Faculty of the Oklahoma State University, 1991. Doctor of Philosophy.

GASEM, K. A. M. e ROBINSON Jr., R. L., *Solubilities of Carbon Dioxide in Heavy Normal Paraffins (C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>) at pressures to 9.6 Mpa and Temperature from 323 to 423K*, J. Chem. Data 30, 53-56, 1985.

GROWCOCK N. B., ANDREWS S.L., and FREDERICK T.P., Amoco Production Co., *Physicochemical Properties of Synthetic Drilling Fluids*, IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, Feb. 15-18, 1994.

GROWCOCK F.B. and FREDERICK T.P., Amoco Production Co., *Operational Limits of Synthetic Drilling Fluids*, 26<sup>th</sup> Annual OTC, Houston, Texas, May. 2-5, 1994.

HYPROTEC LIMITED. Hysin. Versão 3.3: Programa para microcomputadores da linha IBM-PC. Houston, Texas, Mar. 1987. (Manual).

LÁZARO, W. e BOAS, M. B. V., *Influxo de Gás em Fluidos à base de óleo*. In: Seminário de Fluidos de Perfuração, 2. Rio de Janeiro, CENPES, 1990. p 63-68.

- MATTHEWS, W. R., *How to Handle Acid Gas H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Kicks*, Pet. Eng. Intl., (Nov. 15, 1984). p 22-29.
- MC CAIN Jr., W. D., *The Properties of Petroleum Fluids*, PennWell Books, Tulsa, 325 p., 1973.
- MIRACEMA NUODEX INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA, Contato telefônico com responsável técnico, Dezembro de 2003.
- MODELL, M. and REID, R. C., 1983, *Thermodynamics and Its Applications*, 2<sup>a</sup> Ed., Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, N. J., 188 p.
- O'BRIEN, T. B., *Handling Gas in an Oil Mud Takes Special Precautions*, World Oil (Jan. 1981). p 22-29.
- O'BRYAN, P. L., *The Experimental and Theoretical Study of Methane Solubility in an Oil-Base Drilling Fluid*. Louisiana: Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 1983. Master of Science.
- O'BRYAN, P.L., BOURGOYNE Jr A. T., MONGER T.G., KOPCSO D.P., *An Experimental Study of Gas Solubility in Oil-Based Drilling Fluids*, SPE Drilling Engineering, Mar. 1988.
- O'BRYAN P.L. and BOURGOYNE Jr A. T., *Swelling of Oil-Based Drilling Fluids Resulting From Dissolved Gas*, SPE Drilling Engineering, Jun. 1990.
- PENG, D. e ROBINSON, D.B.A., *New two Constant equation of state*. Ind. Chem. Fundam., v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- SRISVASTAN S., DARWISH N. A., GASEM K A. M., and . ROBINSON, JR Robert L., *Solubility of Methane in Hexane, Decane, and Dodecane at Temperature from 311 to 423 and Pressure to 10,4 Mpa.*, J. Chem. Eng Data 1992, 37, 516-520.

THOMAS, D.C., LEA JR., J.F. and TUREK, E.A. *Gas solubility in oil-based drilling fluids: effects on kick detection*. 57<sup>th</sup> ATCE of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA, Sept. 26-29. 1982.

THOMAS, J.E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Editora Interciência LTDA, Rio de Janeiro 2001.

WINPROP by Computer Modelling Group Ltd. Versão 2001. Calgary, Alberta Canada. 2001. (Manual).



## **APÊNDICE A: Propriedades Termodinâmicas**

## **Pressão de saturação**

De acordo com *McCain* (1973), pressão de saturação é o valor da pressão na qual surge a primeira bolha infinitesimal de vapor em uma amostra de líquido, que corresponde à pressão de saturação deste líquido, a uma determinada temperatura.

Na pressão de saturação ocorre uma mudança brusca na inclinação da curva pressão X volume. Esta mudança é função da grande variação da compressibilidade do sistema, devido ao surgimento da fase gasosa.

## **Solubilidade do Gás**

De acordo com *Burcik* (1979), a solubilidade do gás é definida como o volume em pés cúbicos de gás, medido nas condições padrões, que está em solução em um barril (STB) de óleo a temperatura e pressão do reservatório.

De acordo com *Craft* (1959), a solubilidade do gás natural no óleo cru depende da pressão, temperatura e composição do gás no óleo cru. Para um dado gás e óleo cru, na temperatura constante, a quantidade de gás em solução aumenta com a pressão; na pressão constante a quantidade diminui com o aumento da temperatura. Para qualquer temperatura e pressão a quantidade de gás em solução aumenta conforme a composição do gás e do óleo cru se aproximam. Ou seja, será maior para uma mistura de gases com a gravidade específica maior e um óleo cru com alto grau API.

A diferença entre a solubilidade no ponto de bolha e a solubilidade na pressão abaixo da pressão de saturação representa a quantidade de gás que já evoluiu no espaço do poro do reservatório devido à redução da pressão abaixo da pressão de saturação.

## Fator de Formação de Volume do óleo

De acordo com *McCain* (1973), o volume de óleo em um tanque na superfície é menor que no reservatório. A mudança no volume de líquido das condições do reservatório para as condições de superfície se deve a alguns fatores: o mais importante é o desprendimento do gás em solução presente no óleo. Este desprendimento se deve à diminuição da pressão, causando uma grande diminuição no volume de óleo quando há uma quantidade significativa de gás dissolvido.

Em termos moleculares, essa redução no volume se deve ao fato de o gás em solução ocupar um volume menor que o gás livre, pois quando em solução, as moléculas do gás estão sujeitas as forças de atração características da fase líquida que são muito maiores que as da fase gás, permitindo maior aproximação.

A mudança no volume de líquido é normalmente expressa em termos do fator de formação de volume de óleo, o qual é definido como o volume de líquido do reservatório necessário para produzir 1 STB de óleo. Desde que o reservatório líquido inclua o gás dissolvido,

$$B_o = \frac{\text{Volume de óleo mais gás dissolvido a pressão e temperatura do reservatório}}{\text{Volume de óleo a pressão e temperatura da superfície}} \quad (A.1)$$

Normalmente a unidade é barril de líquido em condições de reservatório por barril de óleo na superfície.

## Fator Volume de Formação de Gás ( $B_g$ )

De acordo com *McCain* (1973), o fator volume de formação de gás ( $B_g$ ) é o volume de gás em condições de reservatório para produzir 1.0 scf de gás na superfície. Pode ser calculado como o quociente do volume ocupado pelo gás na temperatura e pressão do reservatório ( $V_R$ ) dividido pelo volume ocupado pela mesma massa de gás em condições padrões ( $V_{sc}$ ).

$$B_g = \frac{V_R}{V_{sc}} \quad (\text{A.2})$$

Normalmente, as unidades envolvidas são barril de gás em condições de reservatório por pé cúbico de gás. As condições padrões usadas normalmente são 14,7 psia e 60 °F.

O volume de n moles de gás em condições de reservatório pode ser obtido com a equação de compressibilidade, onde T e P são a temperatura e a pressão no reservatório.

$$V_R = \frac{znRT}{P} \quad (\text{A.3})$$

O volume do mesmo número de moles de gás nas condições padrões, T<sub>sc</sub> (temperatura padrão) e P<sub>sc</sub> (pressão padrão), é dado por:

$$V_{sc} = \frac{z_{sc}nRT_{sc}}{P_{sc}} \quad (\text{A.4})$$

Logo o Fator de Formação de volume de gás é:

$$B_G = \frac{\frac{znRT}{P}}{\frac{z_{sc}nRT_{sc}}{P_{sc}}} = \frac{zTP_{sc}}{z_{sc}T_{sc}P} \quad (\text{A.5})$$

Sendo T<sub>sc</sub> = 520°R, P<sub>sc</sub> = 14.7 psia, e para todos os casos práticos Z<sub>sc</sub>=1 (fator de compressibilidade), temos:

$$B_G = \frac{zT(14.7)}{(1)(520)P} = 0.0282 \frac{zT}{P} \frac{\text{ft}^3}{\text{scf}} \quad (\text{A.6})$$

Também,

$$B_G = \left( 0.0282 \frac{zT}{p} \frac{ft^3}{scf} \right) \left( \frac{bbl}{5.615 ft^3} \right) = 0.00504 \frac{zT}{p} \frac{res\ bbl}{scf} \quad (A.7)$$

Onde a temperatura deve ser em °R e a pressão em psia.

### Massa Específica da Mistura

Calcula-se a massa de gás e de líquido separadamente, dividindo pelo volume ocupado pela mistura, estando o gás em solução.

## **APÊNDICE B: Equações Utilizadas na Revisão da Literatura**

### Equação de Redlich-Kwong utilizada por Thomas et al. (1982)

A equação de estado de Redlich-Kwong, dada pela Equação 1, calcula a solubilidade do gás em misturas complexas a alta temperatura e alta pressão:

$$P = \frac{R \times T}{(V - b)} - \frac{a}{[T^{1/2} \times V(V + b)]} \quad (\text{B.1})$$

onde  $P$ , é a pressão absoluta,  $T$  a temperatura absoluta,  $V$  o volume molar,  $R$  a constante universal dos gases;  $a$  e  $b$  são parâmetros dependentes da temperatura e da composição, que podem ser transformados em  $\Omega_a$  e  $\Omega_b$ , que são parâmetros dimensionais, usados para amplas faixas de temperatura, determinados de acordo com as Equações 2 e 3:

$$\Omega_a = \frac{a \times P_c}{R^2 \times T_c^{2.5}} \quad (\text{B.2})$$

$$\Omega_b = \frac{b \times P_c}{R \times T_c} \quad (\text{B.3})$$

Para descrever as propriedades da mistura, os parâmetros  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  são calculados baseados nos parâmetros dos componentes e na fração molar de cada constituinte,  $x_i$ , usando as regras de misturas, dados pelas Equações 4 e 5.

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (\text{B.4})$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{B.5})$$



### Equações obtidas por O'Bryan et al. (1988).

As equações demonstradas a seguir foram utilizadas para obter a solubilidade do gás no óleo, emulsificante, salmoura e no fluido de perfuração.

A solubilidade do gás no fluido de perfuração pode ser estimada de acordo com a Equação 1:

$$R_{sm} = R_{so}f_o + R_{sbr}f_{br} + R_{se}f_e \quad (B.6)$$

onde  $R_{sm}$  é a razão gás-lama,  $R_{so}$  é a razão gás-óleo,  $R_{se}$  é a razão gás-emulsificante, onde  $f_o$ ,  $f_{br}$  e  $f_e$  são respectivamente fração de volume do óleo, fração de volume da salmoura e fração de volume do emulsificante.

A solubilidade do gás no óleo, emulsificante, e na salmoura podem ser estimados de acordo com a Equação 2:

$$R_{so,e,br} = R_{sh}f_h + R_sCO_2f_{CO_2} \quad (B.7)$$

onde  $f_h$  é a fração de volume do hidrocarboneto e  $f_{CO_2}$  é a fração de volume do  $CO_2$ .

A equação geral para a solubilidade do gás no óleo e no emulsificante é dado pela Equação 3:

$$R_{so,e} = \left( \frac{P}{a \times T^b} \right)^n \quad (B.8)$$

onde,  $P$  é a pressão e  $T$  a temperatura. Esta equação é válida com pressão de baixa a moderada e não deve ser usada acima de 50% da pressão, o qual o gás e o óleo são totalmente miscíveis. As constantes adimensionais  $a$ ,  $b$  e  $n$  são mostradas na Tabela 1:

Tabela 1: Correlações das constantes

| óleo                                | a     | b      | n                                                                                        |
|-------------------------------------|-------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Gás hidrocarboneto em base óleo     | 1,922 | 0,2552 | $0,3576+1,168\gamma_g+(0,0027-0,00492\gamma_g)T-(4,25*10^{-6}-8,198*10^{-6}\gamma_g)T^2$ |
| CO <sub>2</sub> em base óleo        | 0,059 | 0,7134 | 1                                                                                        |
| Gás hidrocarboneto em emulsificante | 4,162 | 0,1770 | $0,40+1,65\gamma_g-1,01\gamma_g^2$                                                       |
| CO <sub>2</sub> em emulsificante    | 0,135 | 0,8217 | 1                                                                                        |

A solubilidade do gás na salmoura é determinada pelas Equações de regressão, 4 e 14:

Para o dióxido de carbono

$$R_{sCO_2} = (A+B_p+Cp^2+Dp^3)B_s \quad (B.9)$$

$$A = 95,08 - 0,93T + 2,28*10^{-3}T^2 \quad (B.10)$$

$$B = 0,1626 - 4,025*10^{-4}T + 2,5*10^{-7}T^2 \quad (B.11)$$

$$C = -2,62*10^{-5} - 5,39*10^{-8} + 5,13*10^{-10}T^2 \quad (B.12)$$

$$D = 1,39*10^{-9} + 5,94*10^{-12}T - 3,61*10^{-14}T^2 \quad (B.13)$$

$$B_s = 0,92 - 0,0229(s) \quad (B.14)$$

Para o gás hidrogênio

$$R_s = (A + BT + CT^2) B_s \quad (B.15)$$

$$A = 5,5601 + 8,49*10^{-3}p - 3,06*10^{-7}p^2 \quad (B.16)$$

$$B = -0,03484 - 4,0*10^{-5}p \quad (B.17)$$

$$C = 6,0*10^{-5} + 1,5102*10^{-7}p \quad (B.18)$$

$$B_s = \exp [(-0,06 + 6,69*10^{-5}T)(s)] \quad (B.19)$$

onde A, B, C, D são constantes de regressão e B<sub>s</sub> correção da salinidade.

### Equação de Krichevsky-Kasarnovsky (KK):

Gasem e Robinson Jr. (1985) utilizaram a Equação 1 para representar a solubilidade do CO<sub>2</sub> nas n-parafinas.

$$\ln(f_{CO_2} / x_{CO_2}) = \ln(H_{CO_2, hc}) + \left( \bar{V}_{CO_2}^{\infty} / RT \right) (P_b - P_{hc}^0) \quad (B.20)$$

Na Equação 1 a fugacidade do CO<sub>2</sub> puro foi substituído pela fugacidade do CO<sub>2</sub> na mistura da fase vapor, sendo a fase vapor de CO<sub>2</sub> essencialmente pura.

### Equação de estado de Peng-Robinson (1976)

A equação de estado de Peng-Robinson (1976), é dada pela Equação 1,

$$P = \frac{R \times T}{V_M - b} - \frac{a(T)}{V_M(V_M + b) + b(V_M - b)} \quad (B.21)$$

No ponto crítico, as constantes a e b podem ser determinadas para componentes puros de acordo com as Equações 2 e 3.

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 \times T_c^2}{P_c} \quad (B.22)$$

$$b(T_c) = 0,0778 \frac{R \times T_c}{P_c}$$

A uma dada temperatura,

$$a(T) = a(T_c) \times \alpha(T_r, \omega) \quad (B.23)$$

onde,

$$\alpha = \left[ 1 + \left( 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \right) \left( 1,0 - T_r^{0,5} \right) \right]^2$$

Para uma mistura,

$$a = \sum_i \times \sum_j \times f_i \times f_j \times a_{ij} \quad (\text{B.24})$$

$$b = \sum f_i \times b_i \quad (\text{B.25})$$

onde,

$$a_{ij} = (1,0 - c_{ij}) \times a_i^{0,5} \times a_j^{0,5} \quad (\text{B.26})$$

O coeficiente de interação,  $C_{ij}$ , para moléculas chamadas assimétricas, aquelas de natureza química diferente (parafinas/aromáticos, não-hidrocarbonetos/hidrocarbonetos) ou de tamanho diferente (metano/decano), diminui o erro de predição do equilíbrio.

### **Equação de Estado de Peng-Robinson (1978)**

A equação de estado de Peng-Robinson (1978) utilizada por Berthezene et al. (1999) está dada pela Equação 1:

$$P = \frac{R \times T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{B.27})$$

onde, R é a constante universal dos gases,  $v$  o volume molar da mistura,  $a(T)$  o parâmetro de atração e  $b$  o co-volume.

Para componentes puros  $a$  (parâmetro de atração na equação de Peng-Robinson) é dado de acordo com a Equação 2 e  $b$  (co-volume na equação de Peng-Robinson) é dado pela Equação 6:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 \times T_c^2}{P_c} \times \alpha(T, w) \quad (\text{B.28})$$

O valor de  $\Omega_a$  é a constante usada para a determinação do parâmetro  $\underline{a}$  na equação de Peng-Robinson.

$$\Omega_a = 0,4572355$$

A função da temperatura,  $\alpha$  é calculada pela Equação 3:

$$\alpha(T) = \left[ 1 + m(\sqrt{T} / T_c) \right]^2 \quad (\text{B.29})$$

onde  $m$  (valor do parâmetro para mistura) é calculado dependendo do fator acêntrico ( $w$ ), dados pelas Equações 4 e 5:

$$w \leq 0,49 \Rightarrow m = 0,37464 + 1,54226 \times w - 0,2699 \times w^2 \quad (\text{B.30})$$

$$w > 0,49 \Rightarrow m = 0,374642 + 1,485036 \times w - 0,164423 \times w^2 + 0,01666 \times w^3 \quad (\text{B.31})$$

O parâmetro  $b$  é calculado similarmente:

$$b = \Omega_b \frac{R \times T_c}{P_c} \quad (\text{B.32})$$

$$\Omega_b = 0,7779607$$

Onde  $\Omega_b$  é a constante usada para a determinação do parâmetro  $\underline{b}$  na equação de Peng-Robinson.

Para descrever as propriedades da mistura, os parâmetros  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  são calculados baseados nos parâmetros dos componentes e na fração molar de cada constituinte,  $x_i$ , usando as regras de misturas, dados pelas Equações 7 e 8:

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (\text{B.33})$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j (1 - k_{ij})} \quad (\text{B.34})$$

Dados de pressão crítica, temperatura e fator acêntrico usados nas equações do modelo, como também, os coeficientes de interações binárias ( $k_{ij}$ ) usados para calibrar o modelo estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição da base óleo e propriedades críticas

| Número de Carbono                  | Diesel Nº 2 (% mol) | Mentor 28 (% mol) | Conoco LVT (% mol) | T <sub>c</sub> (° R) | P <sub>c</sub> (psia) | Fator Acêntrico | Coefficiente de Interação Binária |
|------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 8                                  | 0,22                | --                | 1,1736             | 1007,5               | 381,8                 | 0,332           | 0,0381                            |
| 9                                  | 0,88                | --                | 11,2037            | 1049,9               | 350,4                 | 0,373           | 0,0407                            |
| 10                                 | 3,79                | --                | 24,1092            | 1090,8               | 326,4                 | 0,411           | 0,0427                            |
| 11                                 | 10,68               | --                | 16,5396            | 1125,4               | 304,7                 | 0,488           | 0,0442                            |
| 12                                 | 13,45               | 1,4187            | 11,8951            | 1156,7               | 285,4                 | 0,484           | 0,0458                            |
| 13                                 | 13,73               | 2,2240            | 17,6742            | 1185,7               | 268,1                 | 0,518           | 0,0473                            |
| 14                                 | 16,01               | 6,0817            | 15,2455            | 1212,4               | 253,4                 | 0,551           | 0,0488                            |
| 15                                 | 15,18               | 10,6920           | 1,4253             | 1237,7               | 244,4                 | 0,582           | 0,0502                            |
| 16                                 | 9,10                | 9,4953            | 0,07338+           | 1261,6               | 227,1                 | 0,612           | 0,0512                            |
| 17                                 | 8,53                | 31,8370           | --                 | 1283,2               | 216,4                 | 0,641           | 0,0523                            |
| 18                                 | 4,19                | 28,1870           | --                 | 1303,9               | 207,1                 | 0,668           | 0,0500                            |
| 19                                 | 2,40                | 10,0643+          | --                 | 1323,5               | 197,7                 | 0,694           | 0,0537                            |
| 20                                 | 1,16                | --                | --                 | 1342,2               | 190,7                 | 0,719           | 0,0544                            |
| 21                                 | 0,42                | --                | --                 | 1360,7               | 182,4                 | 0,744           | 0,0551                            |
| 22                                 | 0,12                | --                | --                 | 1378,7               | 175,4                 | 0,787           | 0,0558                            |
| 23                                 | 0,11                | --                | --                 | 1395,3               | 169,0                 | 0,789           | 0,0565                            |
| 24                                 | 0,02                | --                | --                 | 1410,6               | 163,0                 | 0,811           | 0,0571                            |
| 25                                 | 0,01                | --                | --                 | 1426,5               | 157,0                 | 0,832           | 0,0575                            |
| Peso molecular<br>lbm/lbm.mol      | 100                 | 100               | 100                |                      |                       |                 |                                   |
|                                    | 199                 | 252               | 177                |                      |                       |                 |                                   |
| Densidade do óleo a 60 °F, lbm/gal | 6,9                 | 7,1               | 6,7                |                      |                       |                 |                                   |

## Correlações dos coeficientes de interação entre metano-éster e metano-moléculas aromáticas desenvolvidas por Bureau et al. (2002)

Equação do coeficiente de interação ( $K_{ij}$ ) para a mistura de metano-éster. Esta correlação pode ser usada na faixa de temperatura entre 50 a 150 °C, com peso molecular entre 214 a 395 kg.mol<sup>-1</sup>. Ver Equação 1:

$$K_{ij}(\text{CH}_4 - \text{éster}) = \left[ -5,35 \cdot 10^{-11} (\text{M.M})^3 + 5,242 \cdot 10^{-8} (\text{M.M})^2 - 1,705 \cdot 10^{-5} (\text{M.M}) + 1,576 \cdot 10^{-3} \right] T + \left[ -3,15 \cdot 10^{-8} (\text{M.M})^3 + 2,66 \cdot 10^{-5} (\text{M.M})^2 - (\text{M.M.}) 7,038 \cdot 10^{-3} (\text{M.M}) + 7,163 \cdot 10^{-1} \right] \quad (\text{B.35})$$

Equação do coeficiente de interação para a mistura de metano-aromático, o coeficiente encontrado é independente da massa molar do componente aromático, expresso pela Equação 2. Esta correlação pode ser usada na faixa de temperatura de 50 a 150 °C.

$$K_{ij}(\text{CH}_4 - \text{aromático}) = 4,5 \cdot 10^{-5} T + 0,068064 \quad (\text{B.36})$$

Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados estatisticamente com os calculados. A descrição das densidades foi melhorada usando uma correlação para o volume de translação. As propriedades volumétricas são importantes porque elas determinam a pressão no fundo do poço, e principalmente para o controle no processo de perfuração.

Para o volume de translação foi desenvolvido uma correlação do tipo Peneloux, dada pela Equação 3.

$$V_{\text{true}} = V_{\text{ESDeq}} - c \quad (\text{B.37})$$

Onde o volume experimental ( $V_{\text{true}}$ ) é igual ao volume calculado pela equação de estado ( $V_{\text{ESDeq}}$ ), menos o volume de translação ( $c$ ). As correlações desenvolvidas são específicas para o modelo ESD/ $K_{ij}$ /Somayajulu e para os componentes considerados. Eles podem ser determinados em dois estágios.



Para moléculas pequenas, volumes saturados experimentais foram usados do DIPPR, onde estas correlações são válidas na faixa de temperatura entre 26 a 226 °C. O volume de translação do metano ( $C_{CH_4}$ ) é dado pela Equação 4, para um aromático ( $C_{aromático}$ ) é dado pela Equação 5.

$$c_{CH_4}(T) = 0,00446 T + 0,90591 \quad (B.38)$$

$$c_{aromático} = 0,0095 T - 6,62 \quad (B.39)$$

Assumindo uma mistura linear para o volume de translação, a contribuição do éster foi determinada em função da temperatura e do peso molecular. A correlação é válida para a faixa de temperatura de 26 a 126 °C, com peso molecular entre 214 e 395 kg.mol<sup>-1</sup>.

$$c_{éster}(T; M.M) = (-0,00109 M.M + 0,086)T + (-0,05668 M.M. + 33,351) \quad (B.40)$$

**ANEXO A: Planilha dos dados experimentais e detalhamento do  
procedimento experimental**

## Planilha dos Dados de entrada

Data \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

Temperatura do Experimento \_\_\_\_\_

Líquido : \_\_\_\_\_

Gás : \_\_\_\_\_

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| $m_{bv} =$  | $m_{ge} =$              |
| $m_{b+l} =$ | $m_{g+g} =$             |
| $m_{bs} =$  | $m_{g+gr} =$            |
| $M_{TMv} =$ | $P_{cel} =$             |
| $M_{TMs} =$ | $T_{amb} (^{\circ}C) =$ |

$m_{bv} \rightarrow$  Massa do Becker vazio;

$m_{b+l} \rightarrow$  Massa do Becker + líquido;

$m_{bs} \rightarrow$  Massa do Becker sujo;

$m_{TMv} \rightarrow$  Massa do Tubo de Mariote vazia;

$m_{TMs} \rightarrow$  Massa Tubo de Mariote sujo;

$m_{ge} \rightarrow$  Massa da garrafa (cilindro) evacuada;

$m_{g+g} \rightarrow$  Massa da garrafa (cilindro) + gás;

$m_{g+gr} \rightarrow$  Massa da garrafa (cilindro) + gás restante;

$P_{cel} \rightarrow$  Pressão na célula, após a conexão do gás;

$T_{amb} \rightarrow$  Temperatura ambiente;

### - Cálculo da massa do líquido

$$m_l = m_{b+l} - m_{bs} - (m_{TMs} - m_{TMv})$$

$$m_l = \underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}} - (\underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}}) \rightarrow m_l = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$

$$P.M_l = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g/mol}$$

$$n_l = m_l / P.M \rightarrow n_l = \underline{\hspace{2cm}} / \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow n_l = \underline{\hspace{2cm}}$$

$m_l \rightarrow$  Massa do líquido;

P.M  $\rightarrow$  Peso molecular;

$n_l \rightarrow$  Número de mols do líquido;

- Cálculo da massa do gás

- Massa de gás que sobrou na garrafa;

$$m = m_{g+gr} - m_{ge}$$

$$m = \underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow m = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$

- Cálculo da massa de gás perdida na linha de 1,64 cm<sup>3</sup>;

$$P.M._g = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$Z = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$R = 1205,88731$$

$$n_g = ((P_{cel} + 13,7) \times 1,64) / ((T_{amb} + 273,15) \times Z \times R)$$

$$n_g = ((\underline{\hspace{2cm}} + 13,7) \times 1,64) / ((\underline{\hspace{2cm}} + 273,15) \times \underline{\hspace{2cm}} \times 1205,88731)$$

$$n_g = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$m_g = n_g \times P.M._g \rightarrow m_g = \underline{\hspace{2cm}} \times \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow m_g = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$

- Massa total de gás na célula ( $m_{tgc}$ )

$$m_{tgc} = (m_{g+g} - m_{ge}) - (m_{g+gr} - m_{ge}) - m_g$$

$$m_{tgc} = (\underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}}) - (\underline{\hspace{2cm}} - \underline{\hspace{2cm}}) - \underline{\hspace{2cm}}$$

$$m_{tgc} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$

- Número de mols de gás

$$n_g = m_{tgc} / P.M._g \rightarrow n_g = \underline{\hspace{2cm}} / \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow n_g = \underline{\hspace{2cm}}$$

**- Número de mols total**

$$n_t = n_g + n_l \rightarrow n_t = \underline{\hspace{2cm}} + \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow n_t = \underline{\hspace{2cm}}$$

Fração molar de gás

$$x_g = (n_g / n_t) \times 100 \rightarrow x_g = ( \underline{\hspace{2cm}} / \underline{\hspace{2cm}} ) \times 100 \rightarrow x_g = \underline{\hspace{2cm}} \%$$

**- Cálculo da pressão de saturação**

## Liberação Diferencial

| $T_{Cel}$ | P (Psi) | Leitura $V_T$ | $V_T$ (cm <sup>3</sup> ) | Leitura $V_O$ | $V_O$ (cm <sup>3</sup> ) | $V_{Gasômetro}$<br>(cm <sup>3</sup> ) | $T_{Amb}$ |
|-----------|---------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------|
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |
|           |         |               |                          |               |                          |                                       |           |

$T_{Cel} \rightarrow$  Temperatura na célula;

$T_{Amb} \rightarrow$  Temperatura ambiente;

P  $\rightarrow$  Pressão na célula;

Leitura  $V_T \rightarrow$  Leitura da bomba, antes da liberação do gás;

$V_T \rightarrow$  Volume na célula, antes da liberação do gás;

Leitura  $V_O \rightarrow$  Leitura da bomba, após a liberação do gás;

$V_O \rightarrow$  Volume na célula, após a liberação do gás;

$V_{Gasômetro} \rightarrow$  Volume de gás medido no gasômetro, nas condições ambientes.

### **Detalhamento Admissão do líquido**

Para se obter a massa de líquido admitida na célula, inicialmente pesa-se um Becker vazio e um tubo de Mariote, em seguida adiciona-se o volume de líquido desejado no Becker e anota-se o valor, esta massa conhecida de líquido é transferida ao Tubo de Mariote que é então conectado ao sistema. Pesa-se novamente o Becker após a transferência do líquido para o tubo de Mariote. A entrada do líquido na célula é feita mediante o recuo da bomba de mercúrio, ou seja, parte do mercúrio é retirada do sistema para permitir a entrada do líquido. Desconecta-se o tubo de Mariote e pesa-se novamente. O cálculo da massa real que entrou na célula é então calculada, considerando as massas que restaram nos recipientes utilizados (Becker e tubo de Mariote).

### **Detalhamento da Admissão do gás**

Em uma garrafa de amostragem de gás evacuada, de volume e massa conhecidos, admite-se gás a uma pressão pré-estabelecida e pesa-se novamente. A garrafa de amostragem, estando cheia de gás, é conectada na célula PVT (ver Figura 3.3). Recuando-se um volume conhecido na célula através da bomba manual, permite-se a entrada do gás por expansão. A massa de gás restante na garrafa de amostragem é pesada, logo, o número de mols do gás presente na célula, é calculado considerando a massa que resta na célula, menos algumas perdas na linha de conexão, que possuem volumes conhecidos. Ver planilha no anexo A. Após a admissão do líquido e do gás, calcula-se a porcentagem em mol do gás na mistura.

**ANEXO B: Aparato Experimental e Resultados Obtidos na Célula “Ruska  
2370 Hg Free”**



## Aparato Experimental da célula “Ruska 2370 Hg Free”

O aparato experimental é constituído por uma célula PVT “(Ruska 2370 Hg Free)”, conectada a uma bomba manual, bomba de vácuo e gasômetro.

O sistema PVT é constituído por 2 células de aço inoxidável, montado dentro de um banho de ar, com temperatura controlada. A célula principal possui um tubo de safira que permite a visualização do comportamento de fases através de 2 janelas, com um sistema de espelhos. A pressurização da célula é obtida por meio de um pistão acionado por um motor de passo. A agitação do fluido dentro da célula é obtida por um anel magnético interno que proporciona que o sistema alcance o equilíbrio mais rapidamente.

A temperatura é monitorada em três pontos: no interior/exterior da célula e no banho de ar. Um controlador eletrônico comandado por um PC garante a manutenção da temperatura no interior da célula e no banho de ar. A faixa de trabalho do equipamento é de 40 a 200 °C.

A célula secundária é construída também de aço inoxidável, tem a capacidade nominal de 600 cm<sup>3</sup>, e uma pressão máxima de operação de 10.000 Psi. A célula possui no seu interior um pistão flutuante. A câmara inferior desta célula conecta-se a célula principal, e a câmara superior a uma bomba externa que tem a função de introduzir o fluido auxiliar e fornecer a pressão necessária. A temperatura nesta célula não é controlada diretamente, sendo mantida pelo banho de ar.

O gasômetro é utilizado para a medição do volume de gás liberado da célula principal, através da liberação Diferencial.

A alimentação e remoção dos fluidos do sistema e o intercâmbio de fluidos entre as células são controlados por várias válvulas, de acordo com o esquema apresentado na Figura 1.

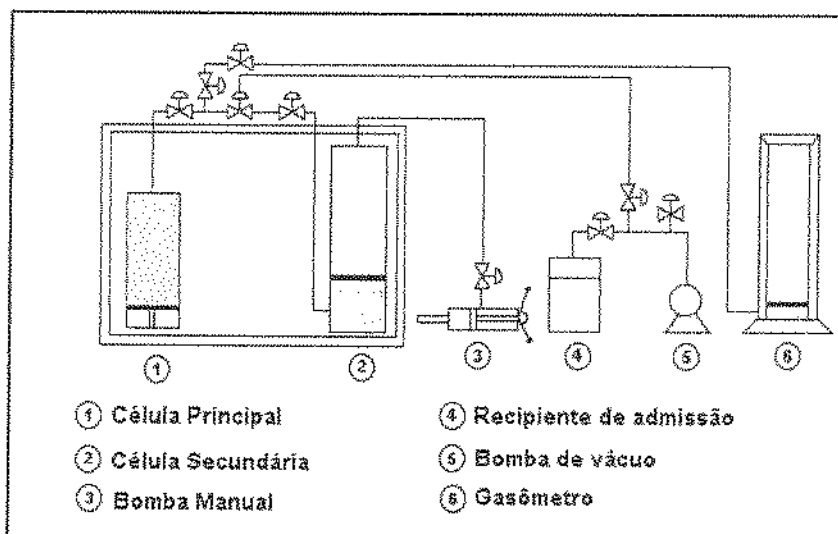


Figura 1: Figura esquemática do sistema experimental da célula "Ruska 2370 Hg Free".

### Admissão do Líquido

Para iniciar, ajusta-se a célula, de forma a obter o volume máximo. Para isso, via software, comanda-se para que o pistão fique na posição inferior mínima. Após esta operação, movimentar-se o pistão até a posição correspondente de  $20 \text{ cm}^3$ , considerando este valor o volume morto.

Em seguida, começa a operação de admissão das substâncias a serem analisadas. O líquido admitido é entre  $200$  e  $240 \text{ cm}^3$ , na célula principal. Para esta admissão, instala-se na extremidade de entrada da célula, uma proveta graduada, com uma quantidade conhecida de material, previamente medidos, sua massa ( $m_i$ ) e seu volume ( $V_i$ ).

Após a entrada do líquido na célula, mede-se novamente sua massa ( $m_f$ ) e seu volume ( $V_f$ ) para posterior análise quantitativa.

Em seguida abrem-se as válvulas que permitem a admissão do líquido. Admite-se ar ambiente na célula principal para poder analisar a diferença de fase entre o líquido admitido e o gás atmosférico, no visor de safira, presente na parte superior da célula, anota-se este volume ( $V_c$ ) e em seguida recua-se o pistão de  $(-1,73)$ , onde se obtém o volume corrigido, anota-se também a temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ).

Realiza-se vácuo na linha, para certificar que não exista líquido na linha.

### **Admissão do gás**

Na célula secundária, ajusta-se o volume para um valor mínimo. Para isso, bombea-se óleo silicone através de uma bomba, descendo o pistão até a posição inferior. Em seguida injeta-se metano a uma determinada pressão a ser calculada, anotando esta pressão de injeção do gás ( $P_{inj}$ ). Fazendo com que o óleo silicone retorne, abrindo a válvula de by-pass e a de recuo.

Posteriormente, desloca-se o metano da célula secundária para a célula principal, pelas linhas de intercomunicação, através de bombeamento externo.

### **Ajustes para transferência do gás**

Após a injeção do gás na célula secundária, verifica-se a estabilidade na balança, garantindo o não retorno do fluido de silicone. Com isso, fecham-se as válvulas do cilindro de gás, que fora injetado, além da válvula by-pass.

Neste momento, desconecta-se o cilindro de metano e observa-se a pressão atingida no manômetro, anotando-se a pressão final ( $P_{F.estab}$ ) após a estabilização desta na célula secundária, a qual contém gás.

Pressuriza-se o óleo de silicone ligando a bomba até um determinado valor, no caso um pouco maior que o valor da pressão de injeção. Com todas as válvulas abertas, o gás começa a ser transferido da secundária para a principal. Paralelamente, ocorre o recuo do pistão da célula principal para a sua posição inferior (volume máximo), como medida auxiliar para determinar o volume final dos dois fluidos que estarão presentes na célula principal.

Anota-se o valor da pressão na célula principal, antes de iniciar a transferência de gás.

## Retirada do volume de gás das linhas

Verifica-se o aumento da pressão de injeção de óleo silicone, em contrapartida da estabilização da pressão na célula principal. Outro fator a ser considerado é a verificação da balança, que mede a massa de óleo a ser injetada. Quando este valor for de zero, indica que o óleo está preenchendo todo o volume da célula secundária. Certificando que todo o gás foi transferido.

## Resultados Obtidos na Célula “Ruska 2370 Hg Free”

Obtenção dos dados experimentais da pressão de saturação da mistura metano/n-parafina na temperatura de 60 °C, com 57,46 % molar de metano, na Figura 2, com 56,03 % molar na Figura 3 e com 56,54 % molar na Figura 4.

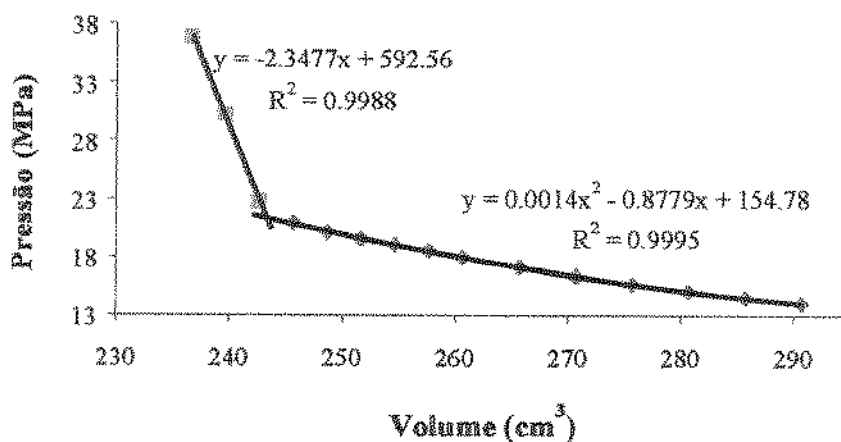


Figura 2: Dados experimentais da Pressão de Saturação 57,46 % molar de metano a 60 °C.

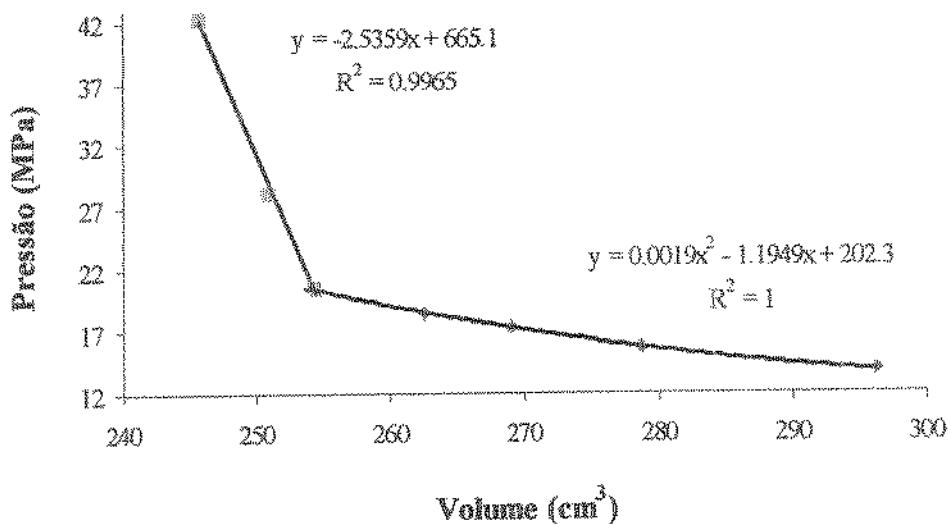


Figura 3: Dados experimentais da Pressão de Saturação 56,03 % molar de metano a 60 °C

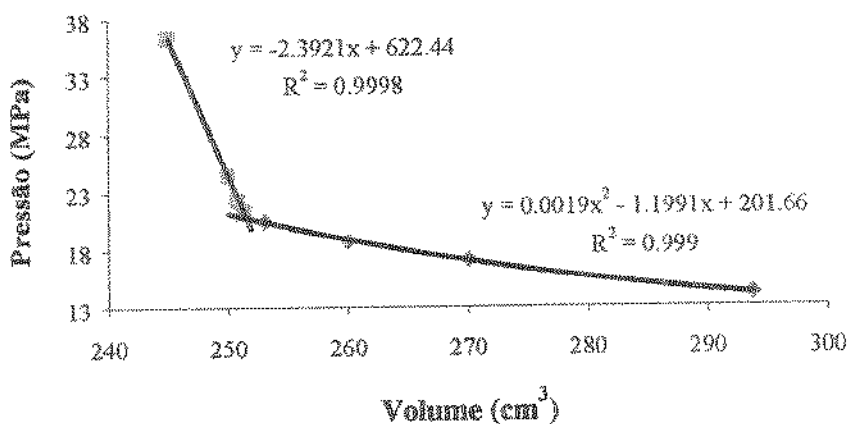


Figura 4: Dados experimentais da Pressão de Saturação 56,54 % molar de metano a 60 °C.

As figuras 5, 6, 7 e 8 foram realizadas com uma mistura metano/n-parafina com 54,29 % molar de metano, a 80 °C. A figura 5 mostra a pressão de saturação, a figura 6 mostra a massa específica da mistura, a figura 7 mostra o fator volume de formação e a figura 8 mostra a solubilidade da mistura.

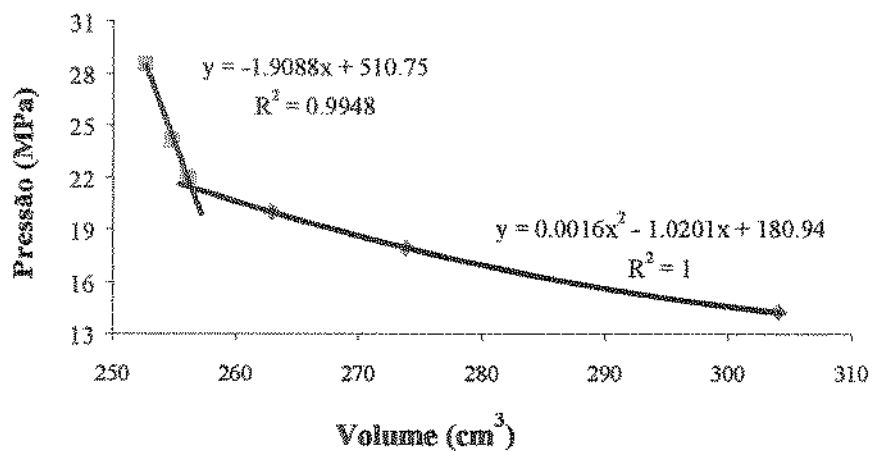
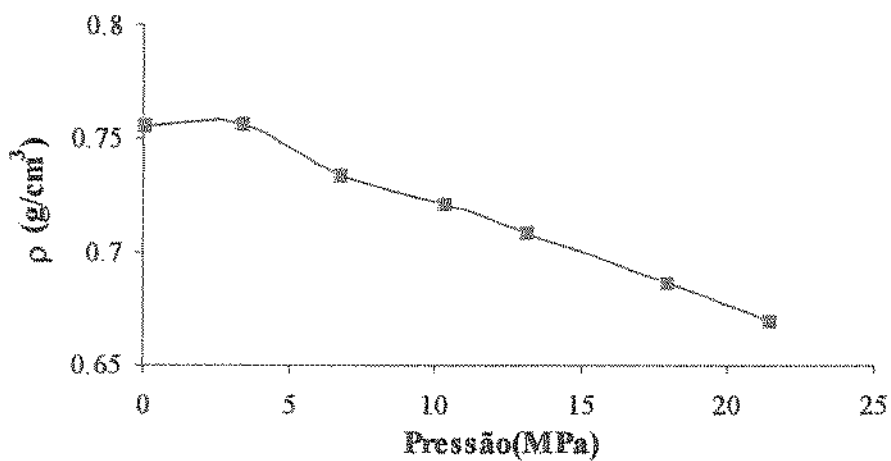


Figura 5: Dados experimentais da Pressão de Saturação com 54,29 % molar de metano a 80 °C.

Figura 6: Dados experimentais da massa específica com 54,29 % molar de metano a 80 °C.



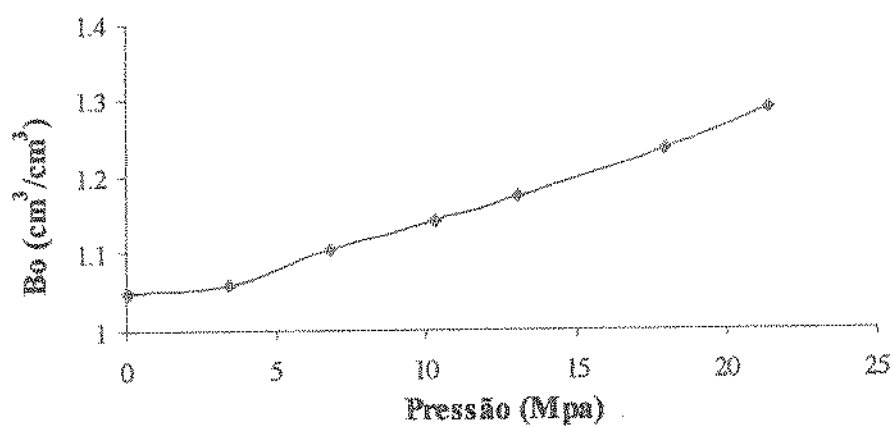


Figura 7: Dados experimentais do fator volume de formação com 54,29 % molar de metano a 80 °C.

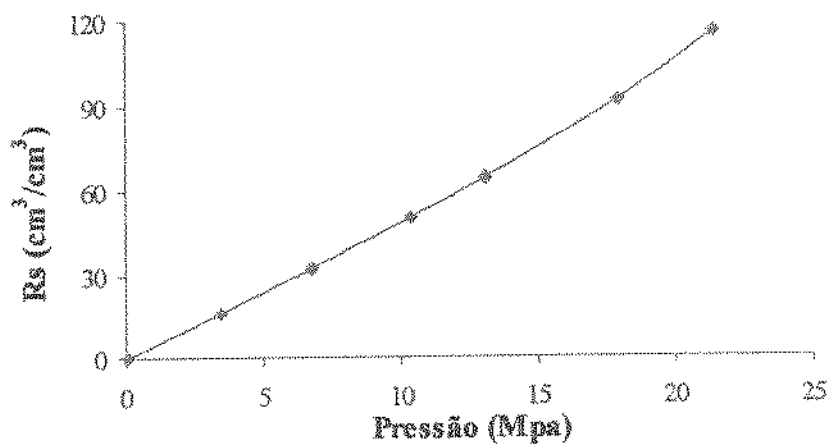


Figura 8: Dados experimentais da solubilidade com 54,29 % molar de metano a 80 °C.

## **ANEXO C: Alguns Comentários sobre o WinProp**



## WinProp

É um programa de equações de equilíbrio multifásico e determinação de propriedades do pacote CMG.

Com este programa é possível estimar a pressão de saturação de uma mistura, sendo necessário selecionar os componentes, tendo a opção de utilizar componentes do banco de dados ou entrar com novos componentes, sendo necessário conhecer suas propriedades críticas (temperatura crítica, pressão crítica, fator acêntrico e peso molecular).

Os componentes do banco de dados utilizam a correlação de Lee-Kesler (Kesler and Lee, 1976) para calcular as propriedades críticas dos componentes. A gravidade específica, peso molecular, ponto de bolha das frações SCN utilizam Whitson (1983).

É preciso também escolher a temperatura na qual a pressão de saturação deve ser calculada e estimar um valor inicial para a pressão de saturação. Se este valor inicial não representar um valor inicial bom, pode-se optar por uma estimativa feita pelo próprio Winprop.

Há a opção de escolher qual a equação de estado desejada. Neste estudo utilizou-se a equação de Peng-Robinson (1978).