

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**EXTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR CO₂ SUPERCRÍTICO EM
RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO E SEUS EFEITOS NA DENSIDADE E
COMPOSIÇÃO DO ÓLEO**

AUTORES:

Daniela Costa¹, David Santos^{1,2}, Anete Coelho¹, Ana Mehl², Paulo Couto¹

INSTITUIÇÃO:

¹ LRAP/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro

EXTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POR CO₂ SUPERCRÍTICO EM RESERVATÓRIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO E SEUS EFEITOS NA DENSIDADE E COMPOSIÇÃO DO ÓLEO

Abstract

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar os efeitos da interação petróleo / dióxido de carbono (CO₂) sobre a composição do óleo em condições de temperatura e pressão representativas de reservatórios da região do Pré-sal. Para realizar este estudo, um óleo proveniente de um reservatório brasileiro foi colocado em contato com CO₂ supercrítico em células de pressão à temperatura de 60 °C e pressões na faixa de 20 a 60 MPa. Para cada teste, subamostras foram coletadas para medições de densidade e análises composicionais. Os resultados apontaram a existência de mais de uma fase líquida no sistema, pois tanto a densidade quanto a composição do sistema variam em função da fração da amostra na célula de pressão. Em pressões abaixo de 60 MPa os hidrocarbonetos mais pesados concentram-se na porção inferior do sistema (líquido mais denso), enquanto que hidrocarbonetos mais leves se concentram na região superior do sistema. No entanto, na pressão de 60 MPa o comportamento oposto é observado, ou seja, hidrocarbonetos mais leves são obtidos a partir da porção mais densa do sistema. Assim, a partir de análises composicionais e dos resultados de densidade, propõe-se que nesses sistemas esteja ocorrendo inversão barotrópica entre duas fases líquidas. Vale ressaltar que, alguns reservatórios do Pré-sal possuem temperatura e pressão próximas da condição de inversão. Portanto, este estudo poderá fornecer informações estratégicas para orientar a injeção de CO₂ nos reservatórios brasileiros.

Introdução

Com o propósito de aumentar o fator de recuperação de petróleo dos campos brasileiros, a injeção de dióxido de carbono (CO₂) vem sendo utilizada como um método de recuperação avançada de petróleo (RAP). Nesse processo, os hidrocarbonetos mais leves podem ser extraídos do óleo do reservatório para uma fase rica em CO₂, antes que ocorra a miscibilidade completa entre os fluidos do reservatório e o CO₂. Em condições dinâmicas, esta modificação da composição do óleo pode levar a formação de uma fração residual de óleo mais pesada nos reservatórios e, consequentemente, podendo causar problemas de recuperação e escoamento destes fluidos.

A interpretação dos efeitos do comportamento das fases em equilíbrio na eficiência do deslocamento é dificultada pela complexidade do comportamento das misturas petróleo + CO₂. A interpretação trivial do comportamento das fases CO₂/petróleo em reservatórios, dada primeiro por Rathmell et al. (1971), é que o CO₂ atua como um vapor, mesmo em condições de pressão e temperatura acima do ponto de orvalho do CO₂. Durante uma inundação, o CO₂ da “fase de vapor” se misturaria com o óleo, extraindo hidrocarbonetos leves e intermediários. Após vários contatos, a fase rica em CO₂ “vaporiza” quantidade suficiente de hidrocarbonetos formando uma fase oleosa que se desloca de maneira mais eficiente que o óleo original. NO entanto, em temperaturas não muito acima da temperatura crítica do CO₂ (31,1 °C), as misturas de CO₂ + petróleo exibem múltiplas fases líquidas e, a algumas pressões,

são observados equilíbrios L/L/V, tornando o problema ainda mais complexo. Assim, pode-se perceber que o entendimento dos efeitos da injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo sobre a composição dos fluidos é fundamental para definição da estratégia de exploração e produção de petróleo nos reservatórios onde se utiliza a injeção de CO₂ como método de recuperação avançada de petróleo.

O interesse atual em métodos de RAP miscíveis também levou ao uso de simuladores composicionais de reservatórios para entender e avaliar o desempenho desses métodos. Uma parte essencial para a confiabilidade dessas simulações é prever os possíveis equilíbrios de fases durante os processos de RAP. Para a simulação de processos miscíveis com CO₂, uma equação de estado deve ser capaz de prever os equilíbrios de fases para uma ampla gama de composições de CO₂, pois as misturas CO₂/óleo, além de apresentarem equilíbrios de fases complexos, também podem promover a desestabilização de precipitação de asfalto. A literatura aberta não apresenta, até a presente data equação de estado capaz de fornecer previsões precisas de equilíbrio de fase para todas essas situações. Melhorias e adaptações nas equações estado podem ser obtidas a partir do uso de parâmetros específicos para descrever o CO₂ puro acima de sua temperatura crítica e de regras de mistura modificadas para descrever o comportamento da mistura CO₂ + óleo. Com isso, funções generalizadas podem ser desenvolvidas permitindo a interpolação (ou extrapolação) para outros sistemas e condições. Dados experimentais de equilíbrio termodinâmico podem ser utilizados para estabelecer esses parâmetros. No entanto, esses dados ainda são escassos na literatura.

Assim, a partir do exposto, e encorajados por iniciativas de injeção de CO₂ nos reservatórios brasileiros do Pré-sal, este estudo tem como foco principal avaliar os efeitos sobre a composição de um óleo proveniente de reservatório de petróleo brasileiro devido a exposição ao CO₂ supercrítico (sc-CO₂) em excesso e em condições representativas dos campos de petróleo do Pré-sal brasileiro. Além disso, também será apresentada discussão sobre resultados de uma análise exploratória acerca dos efeitos da adição de sc-CO₂ em excesso ao petróleo em estudo, no tocante ao equilíbrio de fases líquido-líquido e inversão barotrópica de fases próximo à pressão encontrada nesses reservatórios. Portanto, este estudo poderá fornecer informações estratégicas para orientar a injeção de CO₂ nos reservatórios brasileiros.

Metodologia

Caracterização do petróleo

Composição química. As composições químicas das amostras de óleo foram obtidas por meio de cromatografia gasosa usando como base o método GPA-2186. Para isso, foi utilizado cromatógrafo Agilent, modelo 7820A.

Densidade. As medidas de densidade nas condições de pressão e temperatura dos experimentos foram realizadas utilizando-se um sistema composto por uma bomba Quizix Q5000 Pump System, uma piston cell Proserv 640 ml contendo o fluido de trabalho e um densímetro DMA-HPM da Anton-Paar. Um banho termostático Julabo F12 foi utilizado para manter a temperatura do densímetro constante durante os experimentos. O sistema de medição está esquematizado na Figura 1. A densidade do óleo residual nas condições normais de temperatura e pressão foram medidos em um densímetro Mettler Toledo DM40 seguindo a norma ASTM D4052-11.

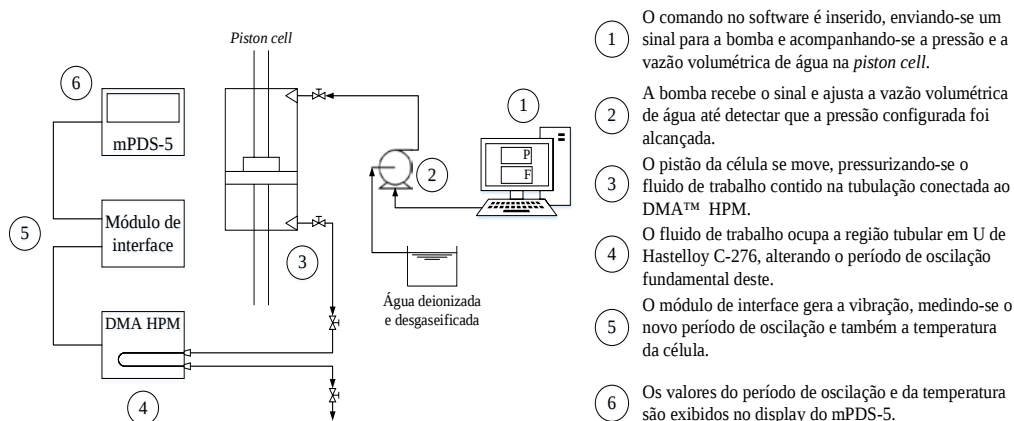


Figura 1. Esquema de processo do sistema de medição de densidades (Fonte: Elaborada pelos autores).

Misturas Petróleo + CO₂

As misturas foram preparadas com CO₂ com grau de pureza igual a 99,8%. CO₂ gasoso foi previamente transferido para um cilindro com pistão e pressurizado na pressão de preparo das misturas (cerca de 20 MPa). Os experimentos foram realizados em temperatura constante de 60 °C, em pressões de 20, 40 e 60MPa. Devido ao fato de os ensaios serem destrutivos, foram preparadas 9 diferentes misturas em que CO₂ foi o componente em excesso. A proporção entre a massa de CO₂ e a massa de óleo em cada mistura foi estabelecida em 2:1. Cada mistura foi submetida a diferentes condições experimentais, apresentadas na Tabela 1. Os mesmos testes experimentais também foram realizados para o petróleo sem adição de CO₂ nas mesmas condições de pressão e temperatura apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Tempo de interação óleo/CO₂ e pressões avaliadas neste estudo.

Tempo de interação CO ₂ /óleo	20MPa	40MPa	60MPa
30min	Amostra 1	Amostra 4	Amostra 7
60min	Amostra 2	Amostra 5	Amostra 8
120min	Amostra 3	Amostra 6	Amostra 9

As amostras foram preparadas em cilindros cuja pressão máxima de trabalho é 70 MPa. Os cilindros possuem válvulas nas duas extremidades e um pistão flutuante que os divide em dois compartimentos, sendo um destinado a amostra e o outro o fluido de serviço (água). A câmara de água foi diretamente conectada a uma bomba Quizix Q5000, de forma que o bombeamento de água move o pistão, que irá pressurizar ou despressurizar a amostra a depender do sentido do deslocamento do pistão. Dessa forma, resumidamente, para cada uma das 9 amostras foram realizadas as seguintes etapas:

Etapa 1: Recombinação dos Fluidos. 52 g do óleo foram inseridos num cilindro com pistão a pressão de 20 MPa. Em seguida, aproximadamente 101g de CO₂ foram transferidos, em pressão constante (20 MPa), para o mesmo cilindro contendo óleo, de acordo com a Figura 2. Todas as massas foram medidas em balança analítica com precisão de 10⁻⁴ g, do modelo MSU10202S-OCE-DO e fabricante Sartorius. Todas as misturas foram agitadas manualmente por aproximadamente 2 minutos.

Etapa 2: Interação de Fluidos. Imediatamente após ao preparo da mistura, a amostra foi aquecida a 60 °C através de fitas de aquecimento e a pressão foi ajustada à pressão de teste. Após a estabilização da temperatura e pressão, iniciou-se a contagem do tempo de interação entre os fluidos, variando de 30 a 120 minutos. O cilindro foi mantido na posição vertical, com o lado da câmara de amostra para baixo e a bomba conectada no lado do fluido de trabalho para garantir a estabilidade da pressão. A mistura foi manualmente agitada por aproximadamente 2 minutos, a cada 10 minutos.

Etapa 3: Densidade em alta pressão. O cilindro de amostra foi conectado ao densímetro DMA-HPM aquecido a 60 °C, conforme representado no esquema da Figura 1. Com a bomba mantendo a pressão da amostra constante, o cilindro foi aberto, permitindo que a amostra preenchesse as linhas e o volume morto do densímetro em pressão suficientemente acima do ponto de bolha das amostras. Aproximadamente 3 vezes o volume das linhas e do densímetro foram drenados para garantir que a amostra dentro do equipamento estivesse homogênea e em equilíbrio mecânico com a bomba. O processo de drenagem e medição da densidade foi repetido até completar 3 medidas de densidade. Todo o óleo residual (óleo livre de gás e nas condições normais de T e P) drenado durante estas medições foi armazenado em frascos e identificados de acordo com a sequência em que foram coletados, de acordo com a Figura 3. Entre todos os frascos de óleos residuais coletados, foram selecionados o primeiro e o último de cada teste para análise de composição e densidade.

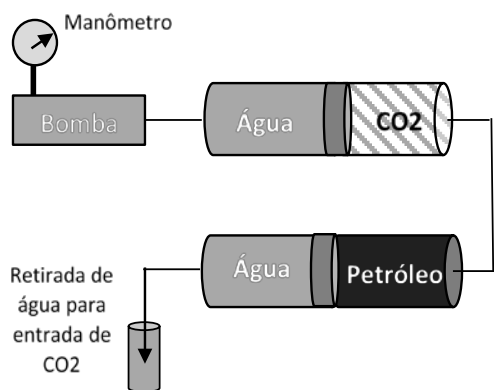


Figura 2. Recombinação óleo + CO₂.

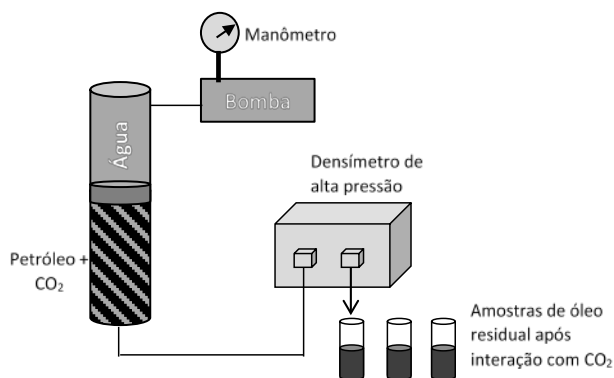


Figura 3. Coleta do óleo residual.

Resultados e Discussão

Após homogeneização das misturas óleo + CO₂ em diferentes tempos de exposição entre os componentes (30, 60 e 120 minutos), amostras de 10 ml foram coletadas de acordo com a Figura 3. No momento da coleta as amostras sofrem separação flash, dessa forma, todo gás dissolvido é removido das amostras e somente o óleo residual é coletado. O primeiro e o último frasco foram selecionados para análises de densidade e composição química. As Figuras 4 e 5 mostram os resultados das medições de densidade dos óleos residuais coletados dos ensaios realizados a 20 e 60 MPa em função do tempo de exposição do óleo ao sc-CO₂. Os resultados obtidos a 40 MPa são análogos aos observados a 20 MPa, por isso não estão presentes na discussão apresentada nesta seção.

Como esperado, na pressão de 20 MPa após a separação flash os hidrocarbonetos mais pesados foram recuperados da fração mais densa. No entanto na pressão de 60 MPa os hidrocarbonetos mais pesados foram recuperados na fração com menor densidade. Estes resultados podem ser observados comparando-se as Figuras 4 e 5. Os resultados de densidade dos óleos residuais (recuperados a partir do flash atmosférico) coletados a 20 Mpa mostram que o óleo residual mais pesado foi obtido a partir da fração mais densa do fluido pressurizado (primeiro frasco) e o óleo residual mais leve foi obtido a partir da fração menos densa do fluido pressurizado (último frasco). No entanto, a 60 MPa os resultados se invertem, ou seja, o óleo residual mais leve é obtido a partir da fração mais pesada quando pressurizada e vice-versa. As Figuras 6A a 6D mostram as análises composicionais dos óleos residuais correspondentes aos dados de densidades mostrados nas Figuras 4 e 5.

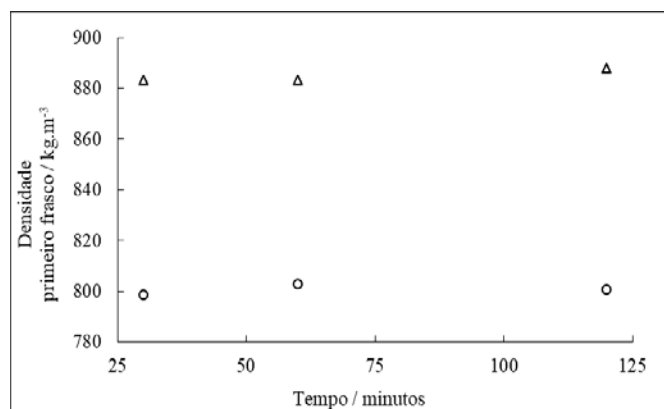


Figura 4. Densidade a 60 °C dos óleos residuais coletados a partir da fase mais densa do fluido pressurizado (ver Fig. 3) em função do tempo de exposição do óleo ao sc-CO₂. (Δ) 20 MPa e (○) 60 MPa.

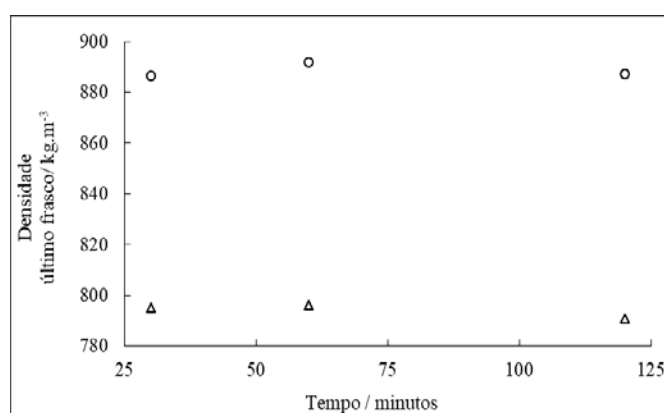
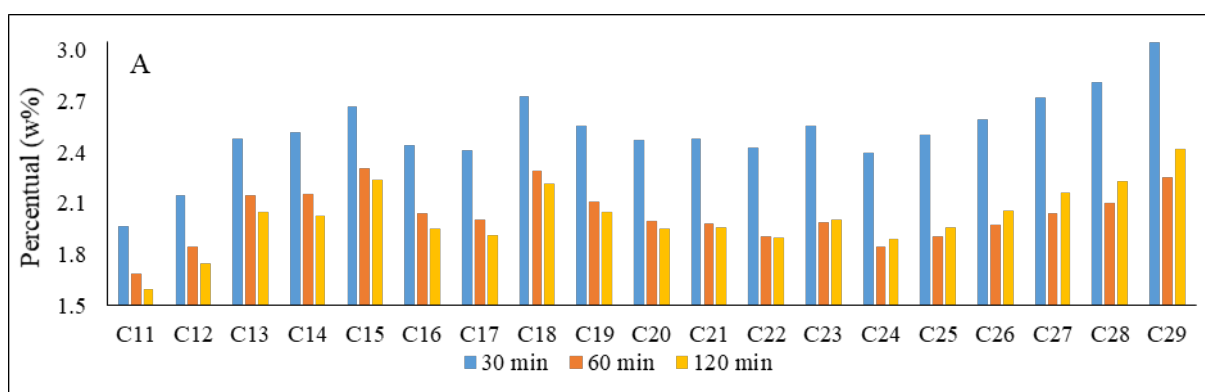


Figura 5. Densidade a 60 °C dos óleos residuais coletados a partir da fase menos densa do fluido pressurizado (ver Fig. 3) em função do tempo de exposição do óleo ao sc-CO₂. (Δ) 20 MPa e (○) 60 MPa.



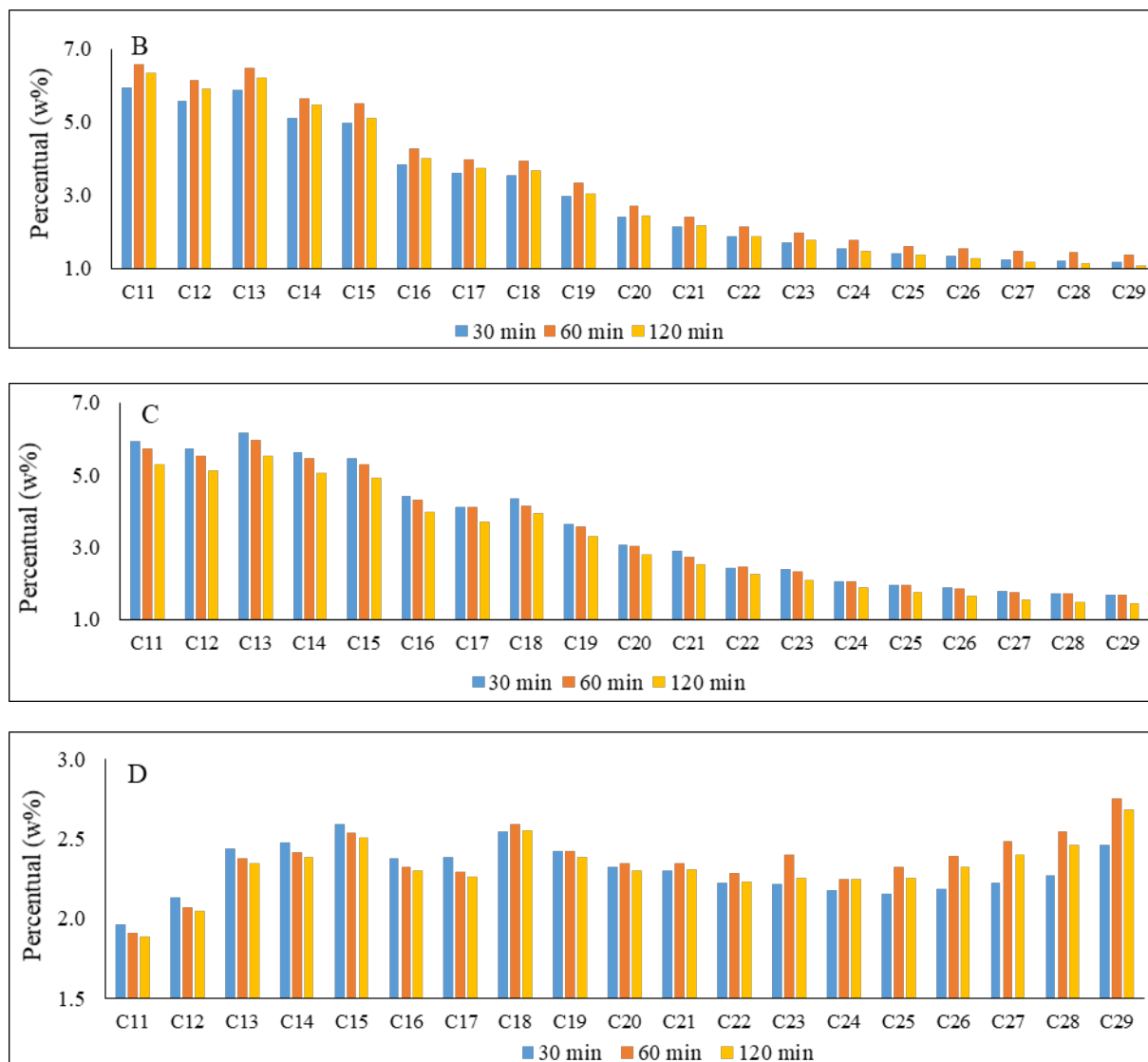


Figura 6. Análises composicionais (C₁₁ a C₂₉) dos óleos residuais relacionados aos dados densidade apresentados nas Figuras 4 e 5. (A) Óleo residual obtido a 20 MPa do primeiro frasco coletado. (B) Óleo residual obtido a 20 MPa do último frasco coletado. (C) óleo residual obtido a 60 MPa do primeiro frasco. (D) óleo residual obtido a 60 MPa do último frasco coletado.

Os resultados mostrados nas Figuras 4 e 6 apontam para um sistema onde pelo menos duas fases líquidas estão em equilíbrio. Além disso, a partir dos resultados experimentais obtidos nesse trabalho, como também de alguns trabalhos já reportados pela literatura (Hawthorne, et al. 2018; Seyyedi, et al. 2018), pode-se supor que uma das fases concentra em maior proporção os hidrocarbonetos de menor massa molar, sendo esta fase “rica” em CO₂. Já a outra fase, concentra em maior proporção os hidrocarbonetos de maior massa molar, porém é “empobrecida” de CO₂. Os resultados também apontam que nessas misturas ocorre uma inversão barotrópica entre duas fases líquidas por volta de 60 MPa. De fato, a partir dos valores de densidade do óleo utilizado neste estudo e do sc-CO₂ puro (Figura 7), observa-se que o CO₂ se torna mais denso que o óleo a partir de 40 MPa, fato que aponta que os efeitos de compressibilidade são extremamente importantes nos projetos de RAP baseados em injeção de CO₂. Esses resultados ganham maior relevância ao se considerar que alguns poços da região do Pré-sal apresentam aproximadamente T = 60 °C e P = 60 MPa.

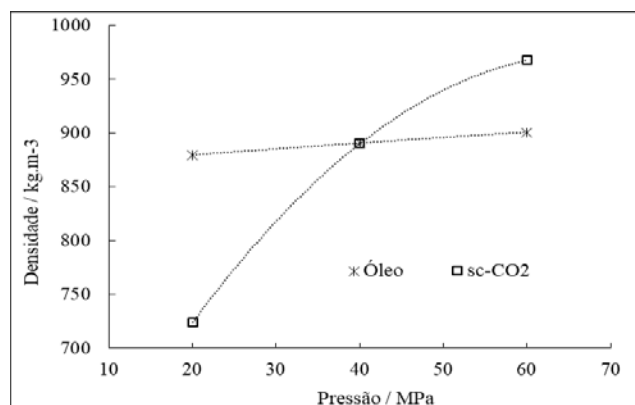


Figura 7. Densidade do óleo e sc-CO₂ pura a 60 °C em função da variação da pressão.

Por fim, como a composição dos óleos residuais apresentam apenas uma pequena variação entre os resultados obtidos com 60 e 120 minutos de contato entre o óleo e o sc-CO₂, respectivamente, os dados referentes a estas análises devem estar, de fato, próximos à condição de equilíbrio.

Conclusões

Os resultados mostram que a exposição do petróleo utilizado no presente trabalho ao sc-CO₂ em excesso em cilindros pressurizados, em condições típicas de reservatórios da região do Pré-sal brasileiro, resulta em um sistema formado por pelo menos duas fases líquidas, o qual sofre o fenômeno de inversão barotrópica a depender da pressão. Este estudo será continuado avaliando petróleos com diferentes características assim como a presença de metano no comportamento do sistema.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D ANP nº 20352-1, “Caracterização de Fluidos Complexos em Condições de Reservatório de Campos Brasileiros” (UFRJ / Shell Brasil / ANP), financiada pela Shell Brasil de acordo com a regulação de PD&I da ANP com Compromisso de Investimentos com Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação.

Referências Bibliográficas

- HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J.; JIN, L.; AZZOLINA, N. A.; HAMLING, J. A.; GORECKI, C. D. Lab and Reservoir Study of Produced Hydrocarbon Molecular Weight Selectivity during CO₂ Enhanced Oil Recovery. *Energy Fuels*, v. 32, p. 9070–9080, 2018.
- RATHMELL, J. J.; STALKUP, F. I.; HASSINGER, R. C. A Laboratory Investigation of Miscible Displacement by Carbon Dioxide, paper SPE 3483 presented at the SPE 46th Annual Meeting, New Orleans, Oct. 3-6, 1971.
- SEYYEDI, M.; MAHZARI, P.; SOHRABI, M. A comparative study of oil compositional variations during CO₂ and carbonated water injection scenarios for EOR. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 164, p. 685-695, 2018.