

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

AUTORES:

Carine Allebrandt Prates^a
Alexandre Jaime Vieira Melo^b
Rafael Mengotti Charin^c
Krishnaswamy Rajagopal^a

INSTITUIÇÃO:

- a- UFRJ, Escola de Química, EPQB.
- b- Petrobras, CENPES.
- c- UFRJ, Escola Politécnica, DEI.

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE

Resumo

Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) é a menor pressão em que o fluido de reservatório e o gás de injeção são miscíveis entre si dadas as condições de temperatura e pressão. A magnitude dessa propriedade é informação importante pois indica a condição operacional para injeção de gás em um projeto de recuperação melhorada. Em grande parte dos casos é desejável injetar gás com pressões superiores à PMM para recuperar mais petróleo. Por outro lado, a pressão de injeção não deve ser muito acima da PMM por conta de gastos desnecessários de compressão. Existem alguns métodos experimentais para obtenção da PMM. O presente trabalho mostra uma comparação entre os métodos em termos das vantagens, desvantagens e desafios inerentes a cada tipo de teste. Resultados para 3 métodos (teste de inchamento, tensão interfacial evanescente e método aumento rápido de pressão) usando sistemas modelo são apresentados e comparados entre si e com resultados reportados na literatura. Três fluidos modelo foram testados (pentano, decano e uma mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano) com dois gases (CO₂ e CH₄) em duas temperaturas, 60°C e 80°C. A obtenção da Pressão Mínima de Miscibilidade a Primeiro Contato (PMMPC) foi realizada utilizando dois métodos distintos: i) Tensão Interfacial Evanesciente e ii) Teste de Inchamento. Os dois métodos mostraram resultados bastante semelhantes, demonstrando a consistência dos mesmos. O método alternativo “Aumento Rápido de Pressão” foi pouco efetivo na determinação da Pressão Mínima de Miscibilidade a Múltiplos Contatos (PMMMC) pois o mesmo não se mostra rigorosamente definido. Por exemplo, não se tem uma convenção a respeito da proporção entre líquido e gás na mistura em teste. Os resultados de PMM por diferentes técnicas mostram uma forte dependência com a temperatura, a massa molar do líquido e do gás de injeção utilizados. Quanto maior a massa molar do fluido, maior a PMM e para ensaios com CO₂, a PMM aumentou com o aumento da temperatura. Já para ensaios com CH₄, observou-se o contrário, ou seja, a PMM diminuiu com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Pressão mínima de miscibilidade, injeção de CO₂, comparação de métodos.

Abstract

Minimum Miscibility Pressure (PMM) is the lowest pressure at which the reservoir fluid and injection gas are miscible for given temperature and pressure. The magnitude of this property is an important information as it indicates the operational condition for gas injection in an enhanced oil recovery project. In most cases, it is desirable to inject gas with pressures higher than the PMM to recover more oil. On the other hand, the injection pressure should not be much above the PMM to avoid unnecessary compression costs. There are different experimental methods for obtaining the PMM. This study shows a comparison between the methods in terms of the advantages, disadvantages and challenges inherent to each type of test. Results for three methods (swelling test, evanescent interfacial tension and rapid pressure increase method) using model systems are presented and compared with each other and with other results reported in the literature. Three model fluids were tested (pentane, decane and an equimolar mixture of n-heptane and n-dodecane) with two injection gases (CO₂ and CH₄) at two temperatures, 60°C and 80°C. The Minimum Miscibility Pressure at First Contact (PMMPC) was performed using two different methods: i) Evanescent Interfacial Tension and ii) Swelling Test. The two methods showed very similar results. The alternative method “Rapid Pressure Increase” was not very effective in determining the Minimum Miscibility Pressure of Multiple Contact (PMMMC) because it is not rigorously defined. For example, there is no convention regarding the liquid / gas ratio in the test mixture. The PMM results by different techniques show a strong dependence with the

temperature, the molar mass of the liquid and the injection gas used. The higher the molar mass of the fluid, the higher the PMM. For tests using CO₂, the PMM increased with increasing temperature. For tests with CH₄, the opposite was observed, that is, the PMM decreased with increasing temperature.

Keywords: Minimum miscibility pressure, CO₂ injection, comparison of methods.

Introdução

A injeção de gás miscível é um método importante de recuperação melhorada. Mais especificamente, a injeção miscível de CO₂, além de aumentar significativamente o fator de recuperação, também possibilita um destino às grandes quantidades deste gás, o que representa um ganho no quesito ambiental. A Pressão Mínima de Miscibilidade (PMM) é uma propriedade que deve ser conhecida num projeto de injeção de gás miscível. A PMM é definida como a menor pressão em que a miscibilidade entre o óleo e o gás injetado ocorre, podendo acontecer a primeiro contato ou por múltiplos contatos. A PMM fornece uma indicação sobre a condição operacional ideal de injeção de gases em reservatórios. A mesma também é utilizada para alimentar modelos que simulam o fluxo em meio poroso.

Existem alguns métodos pelos quais é possível se obter a PMM. O método *Slim Tube* (tubo delgado) (Figura 1) é considerado como um referencial pela indústria do petróleo na determinação da PMM a Múltiplos Contatos. O experimento consiste em deslocar 1,2 volumes porosos de gás de injeção vagarosamente para uma serpentina recheada com areia e saturada com o fluido a ser estudado. No experimento em questão, o fator de recuperação do fluido em relação à pressão de injeção é avaliado. A rotina experimental mostra algumas dificuldades como a falta de padronização do método, o que dificulta a comparação entre resultados obtidos por diferentes laboratórios, o alto custo e tempo de ensaio e a necessidade de grandes volumes de amostras de petróleo pressurizado. Neste trabalho, informações da literatura são utilizadas para comparação, mas vale ressaltar que o laboratório tem uma unidade de *Slim Tube* em operação que proverá mais elementos sobre a análise dos métodos de medida da PMM.

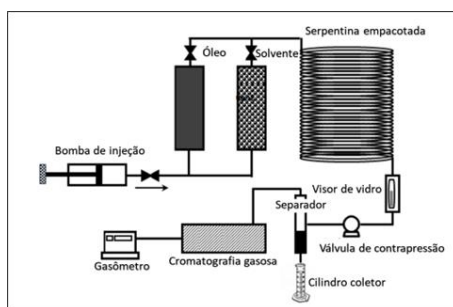


Figura 1: Figura esquemática do aparato *Slim Tube*. KANTZAS et al., 2018 (Adaptado)

Um outro método para a obtenção da PMM é por meio do *Rising Bubble Apparatus* (RBA). Trata-se de uma alternativa mais simples que o *Slim tube*, de menor custo, menor volume de fluido de reservatório necessário (~50-100 cm³) e mais rápido que o *Slim Tube*. O método consiste no estudo do comportamento de uma bolha de gás ascendente em uma coluna completamente preenchida com o fluido de interesse, mantido na temperatura de reservatório e na pressão requerida para a análise. A bolha percorre o trajeto do tubo pelo efeito do empuxo, e caso desapareça antes do final do tubo, considera-se os dois fluidos miscíveis naquelas condições. Uma desvantagem conhecida do método é a falta de

informações quantitativas. Ademais, a observação visual do fenômeno de miscibilidade pode levar a conclusões controversas e imprecisas a respeito da miscibilidade entre os fluidos.

A outra possibilidade para a medida da PMM é o método da tensão interfacial evanescente. A ideia desse método usa a premissa de que a tensão interfacial é nula no limiar de miscibilidade. O procedimento do método envolve medidas de tensão interfacial entre uma gota pendente de líquido num ambiente com gás para várias pressões, sob temperatura constante. Ao extrapolar os pontos de pressão para tensão interfacial zero, obtém-se a PMM. É um método relativamente trabalhoso e onde residem muitas dúvidas.

Um método recente e alternativo para obtenção da PMM é o aumento rápido de pressão. Esse método analisa a relação entre o aumento de pressão e a redução do volume de uma amostra submetida à aumento de pressão em temperatura e taxa de compressão constantes. Uma descontinuidade no gráfico pressão *versus* volume indica a PMM. É um método rápido e pouco custoso, mas que carece de estudos mais profundos.

O último método apresentado aqui considera que a máxima pressão na qual certa a mistura entre o gás e o fluido pode mostrar comportamento bifásico (cricondembara) corresponderia a pressão mínima de miscibilidade a primeiro contato. Este ponto pode ser obtido por meio de um ensaio chamado teste de inchamento, no qual a pressão de saturação da mistura com conteúdo crescente de gás é obtida (PEDERSEN et al., 2015). Como muitas vezes é impraticável obter um diagrama experimental completo e com um dado confiável de cricondembara, modelos termodinâmicos são ajustados com os dados experimentais e usados nesta análise.

A motivação para este trabalho é compreender as metodologias existentes para obtenção da PMM e compara-las posteriormente.

Metodologia

Neste capítulo o equipamento utilizado e a metodologia adotada para a execução dos experimentos são mostrados. Para execução dos ensaios com as metodologias selecionadas, foram escolhidos dois fluidos modelo puros (pentano e decano), e uma mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano. Os gases de injeção avaliados foram o CO₂ e o CH₄. Experimentos foram realizados para três metodologias de determinação de pressão mínima de miscibilidade; i) Teste de Inchamento, ii) Tensão Interfacial Evanescente e iii) Aumento Rápido de Pressão:

i) Teste de Inchamento (*Swelling Test*)

O equipamento utilizado nas medidas de pressão de saturação para o teste de inchamento é a PVT DBR (máx. 200°C e 15000 psi) mostrada na Figura 2. O volume de amostra contida no interior da célula visual relaciona-se com a altura de amostra contida no interior da célula, medida através de leituras de nível. O fluido a ser analisado na célula visual PVT é previamente preparado em um cilindro de pistão flutuante para alta pressões. Uma bomba de alta precisão volumétrica é usada tanto na preparação do fluido como na transferência do mesmo para a célula PVT de vidro. A densidade do fluido injetado na célula é medida com o auxílio de um picnômetro.

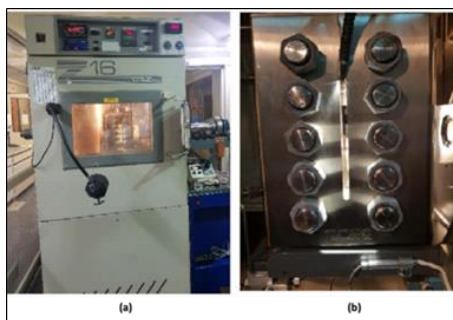


Figura 2: Aparato PVT utilizado.

O Teste de Inchamento (ponto de saturação e massa específica) é usado para ajustar um modelo termodinâmico de fluido a partir de uma equação de estado. Dessa forma, a partir deste modelo ajustado verifica-se a cricodenbárica para determinar a pressão mínima de miscibilidade a primeiro contato (PMMPC). O software *CMG Winprop* foi utilizado para a simulação termodinâmica. A equação de estado selecionada foi a equação de Peng Robinson (PR 78). Conduzindo o ajuste do modelo desta forma, as massas específicas apresentaram desvios pequenos (na faixa de 1-3 %) para baixas concentrações de gás de injeção e desvios maiores (na faixa de 4-6 %) para altas concentrações de gás. Os maiores desvios apresentados foram para as altas concentrações de CO₂ e baixas pressões, onde a equação de estado possui mais dificuldade em prever o comportamento do fluido.

O Teste de Inchamento foi realizado para os seguintes sistemas: pentano com CO₂ nas temperaturas de 80 °C e 60 °C; mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano com CO₂ a 80 °C e 60 °C; mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano com CH₄ a 80 °C e 60 °C.

ii) Tensão Interfacial Evanescente

Para os ensaios de Tensão Interfacial Evanescente reportados neste trabalho, um tensiômetro de alta pressão KRUSS pertencente a um laboratório parceiro foi utilizado. O tensiômetro contém uma câmara de alta pressão com uma agulha posicionada na parte superior onde a gota pendente é formada para avaliação do formato que é relacionado com a tensão interfacial.

iii) Método Aumento Rápido de Pressão

Para o método Aumento Rápido de Pressão foram executados ensaios apenas com o CO₂ como gás de injeção. A velocidade de diminuição de volume para aplicação do método foi de 100 cm³/h. O método concerne de uma compressão entre o gás e o fluido de interesse numa velocidade especificada para verificação da pressão necessária nessas condições para a miscibilidade. As condições operacionais para a aplicação do método são oriundas do trabalho de Czarnota et al. (2017).

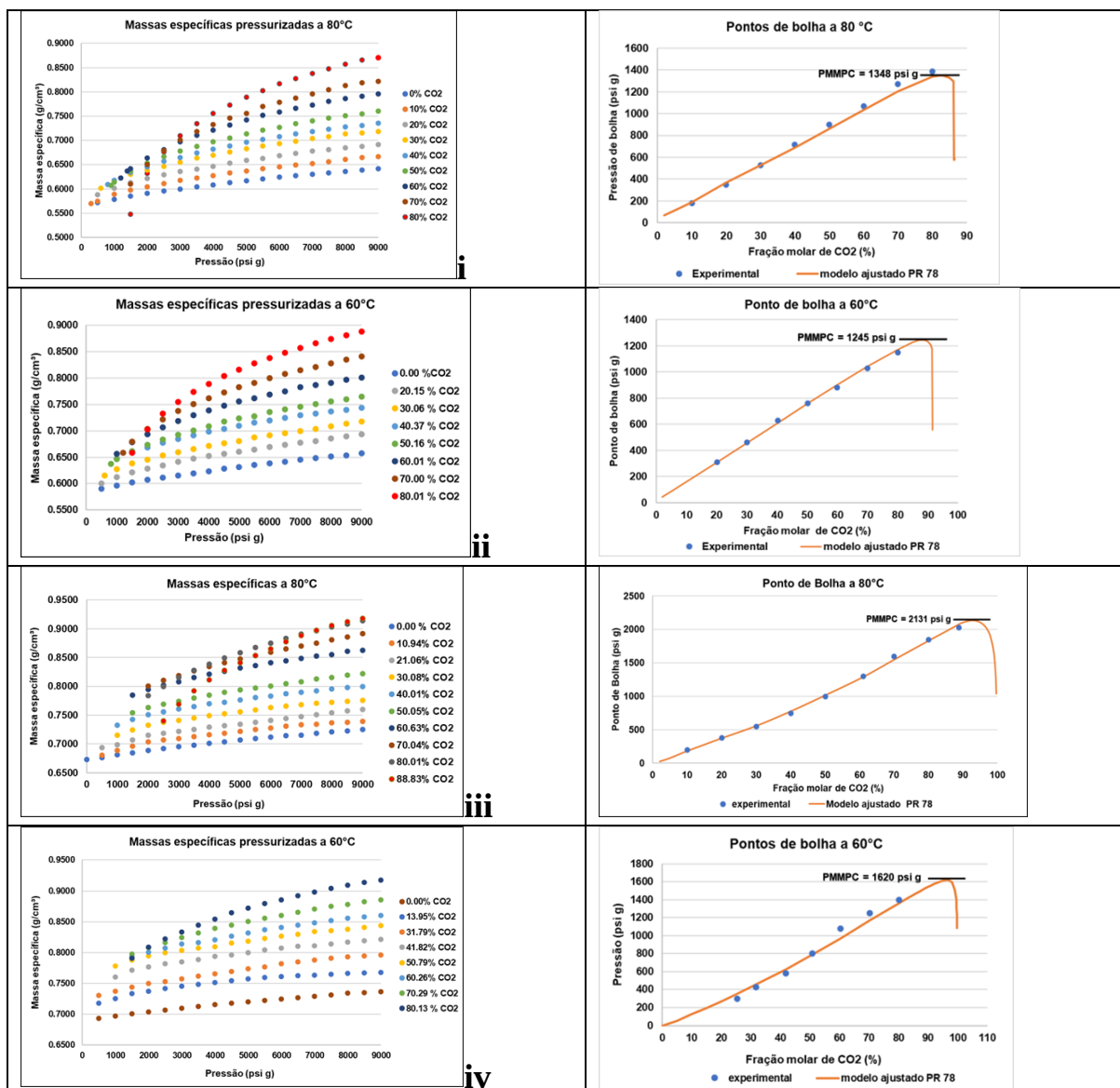
Resultados e Discussão

No presente estudo algumas influências são principalmente investigadas: estudar a influência da massa molar dos fluidos modelo nas propriedades medidas; estudar a influência da temperatura nas propriedades medidas; estudar a influência do gás de injeção nas propriedades medidas.

Teste de inchamento

Os resultados de PMMPC obtidos a partir da metodologia descrita estão dispostos na Figura 3.

Os sistemas investigados linha a linha da Figura 3 são, respectivamente: i) Teste de Inchamento com Pentano e CO₂ a 80 °C, ii) Teste de Inchamento com Pentano e CO₂ a 60°C, iii) Teste de Inchamento com mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano e CO₂ a 80 °C, iv) Teste de Inchamento com mistura equimolar de n-heptano e n-dodecano e CO₂ a 60 °C, v) Teste de Inchamento com mistura binária equimolar de n-heptano e n-dodecano e CH₄ a 80 °C, vi) Teste de Inchamento com mistura binária equimolar de n-heptano e n-dodecano e CH₄ a 60°C.



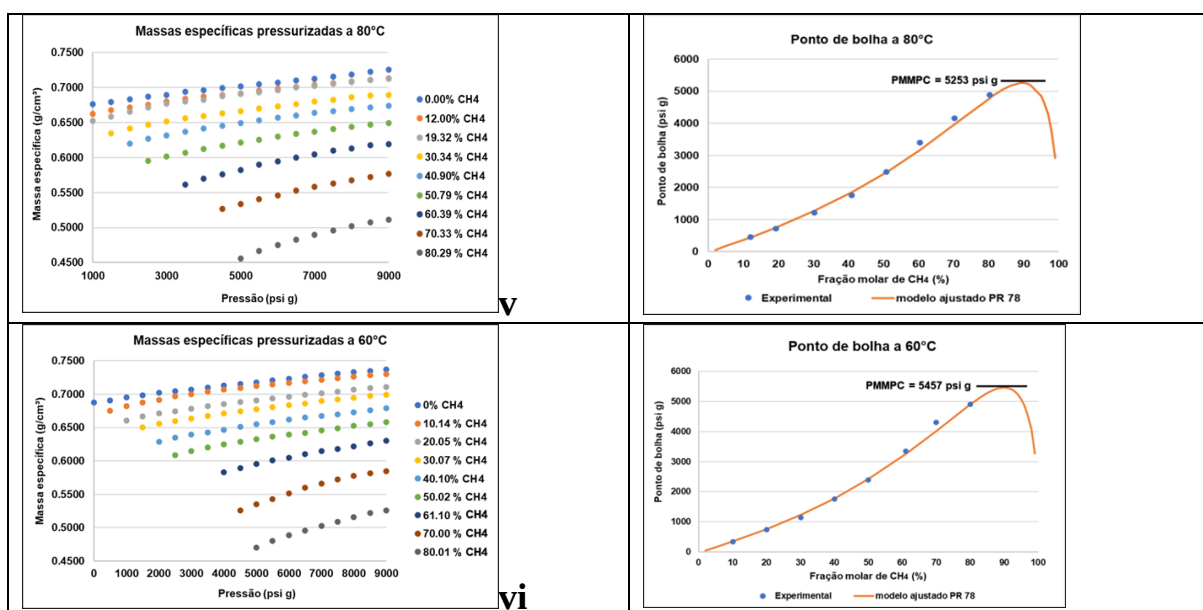


Figura 3: Resultados do Teste de Inchamento com a simulação e obtenção da PMMPC.

Ensaio de Tensão Interfacial Evanescente

Os resultados de Tensão Interfacial Evanescente estão dispostos da Figura 4. Os sistemas investigados foram os seguintes: i) Tensão Interfacial Evanescente com Pentano e CO₂ a 80 °C, ii) Tensão Interfacial Evanescente com Pentano e CO₂ a 60 °C, iii) Tensão Interfacial Evanescente com Pentano e CH₄ a 80 °C, iv) Tensão Interfacial Evanescente com Pentano e CH₄ a 60 °C.

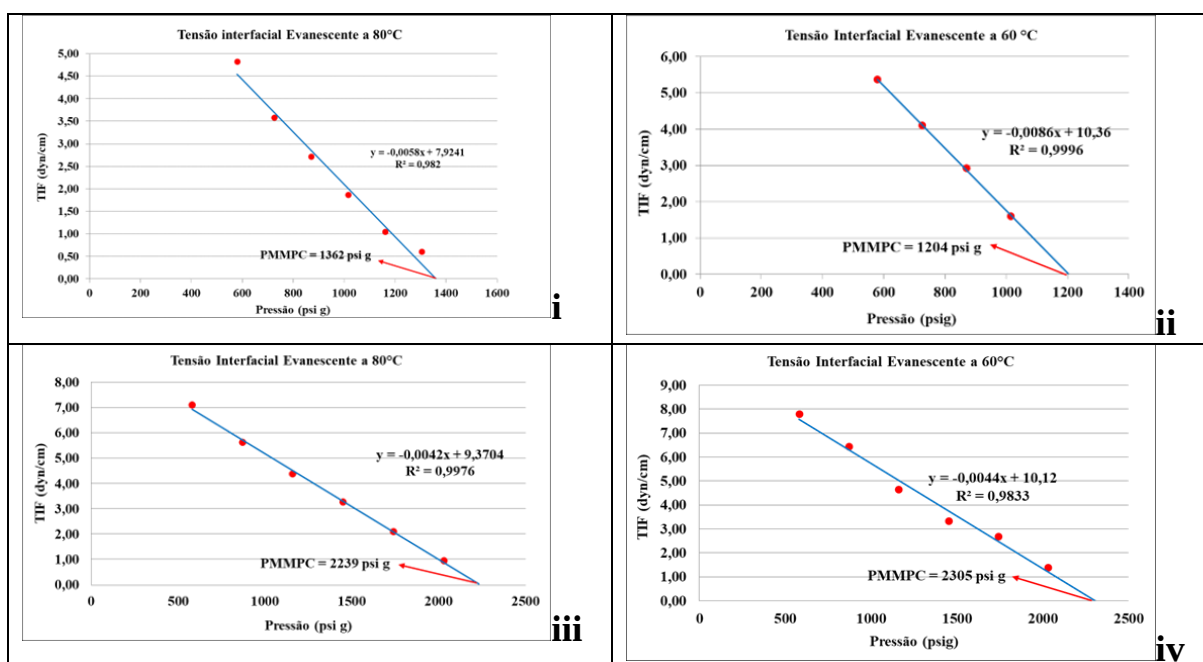


Figura 4: Resultados para o método de Tensão Interfacial Evanescente.

Método Aumento Rápido de Pressão

O Método Aumento Rápido de Pressão (ARP) foi executado na Célula Visual PVT para o pentano em contato com CO₂ a 80 °C (i) , para o decano em contato com o CO₂ a 37.7 °C (ii) e para a mistura equimolar n-heptano e n-dodecano em contato com o CO₂ em duas temperaturas: 80 °C (iii) e 60 °C (iv). A Figura 5 mostra os resultados da metodologia de aumento rápido de pressão.

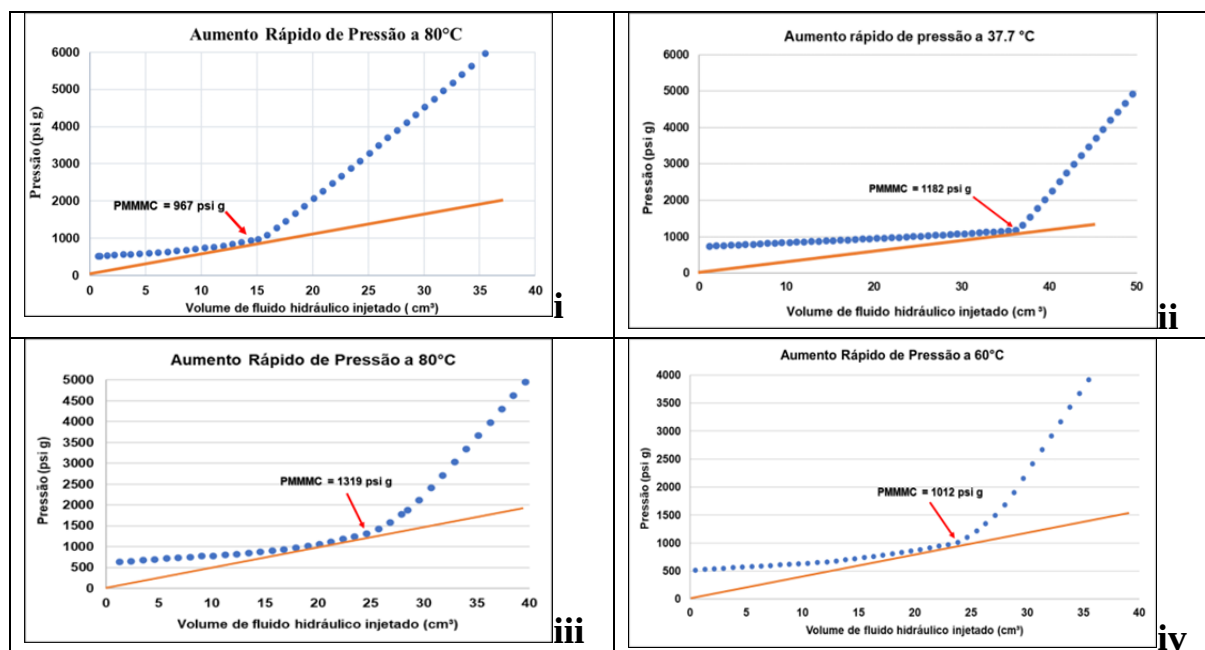


Figura 5: Resultados do Teste de Aumento Rápido de Pressão.

A Tabela 1 abaixo mostra uma comparação entre os dados de PMM obtidos pelo método de aumento rápido de pressão com dados reportados na literatura usando outros métodos. Os resultados encontrados foram de menor magnitude do que os dados de *Slim Tube* da literatura, porém ficaram relativamente próximos.

Tabela 1: Comparação dos dados de pressão mínima de miscibilidade entre CO₂ e decano.

PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE DO DECANO E CO ₂ a 37.77 °C*	
MÉTODO	PMM (psi g)
Aumento Rápido de Pressão – este trabalho	1182,0
TIF – (AYIRALA et. al, 2011)	1150,0
<i>Slim Tube</i> – (AYIRALA et. al, 2011)	1250,0
RBA - (AYIRALA et. al, 2011)	1280,0

Conclusões

Existem vários métodos experimentais divulgados na literatura para a medição da PMM. O método *Slim Tube* é considerado padrão pois simula uma condição análoga a encontrada no reservatório, no entanto, é um método custoso, demorado e que carece de padronização.

Os ensaios para determinação da PMMPC através do Teste de Inchamento e da Tensão Interfacial Evanescente mostraram resultados consistentes entre si para o experimento executado com o pentano o CO₂ a 60 °C e 80 °C. As metodologias propostas para ambos os ensaios se mostraram eficazes na

determinação da PMMPC, gerando resultados satisfatórios e condizentes com os resultados previstos para os sistemas avaliados.

Os ensaios para a determinação da PMMMC através do método Aumento Rápido de Pressão foram conduzidos com decano e CO₂ a 40 °C a fim de comparar com os dados disponíveis na literatura e incluindo dado de *Slim Tube* (referência). A metodologia estabelecida para a medição da PMM através deste método é mal formatada, pois a proporção requerida entre o líquido e o gás, que influencia o resultado, não é padronizada. Esta influência crítica foi observada ocorrer de forma substancial nos vários experimentos realizados para este trabalho. Embora os resultados obtidos tenham ficado satisfatoriamente em concordância com os demais resultados, não há embasamento teórico que justifique a escolha da proporção entre líquido e gás. Desta forma, uma investigação mais profunda sobre este método é necessária.

Neste trabalho, observou-se, como esperado, que a PMMPC será sempre maior do que a PMMMC pois as os múltiplos contatos facilitam a miscibilidade entre os fluidos, sendo requeridas menores pressões. Além disso, por meio de ensaios executados com fluidos distintos, constatou-se que a PMM aumenta com o aumento da massa molar do líquido avaliado (diminui miscibilidade). Outra influência importante surgiu ao se inferir a comparação dos gases CO₂ e o CH₄ nas medições para a PMMPC. Neste caso, verificou-se que a PMM usando o CO₂ como gás de injeção é muito menor do que usando o CH₄. Este resultado é esperado uma vez que a massa molar do CO₂ é mais próxima da massa molar do fluido. Também, um resultado interessante ocorreu ao comparar a influência da temperatura na PMMPC, o CO₂ aumenta a PMMPC com o aumento da temperatura, ao contrário do que foi observado para o CH₄ como gás de injeção, em que se observa um aumento da PMMPC com a diminuição da temperatura. Este comportamento atípico já havia sido verificado em publicações anteriores.

Agradecimentos

Agradecemos Dr. Emerson Lourenço, Prof. Rogério Lacerda e equipe LATCA- UFRJ pelo auxílio nos experimentos e EQ- UFRJ e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AYIRALA, S. C.; RAO, D. N. Comparative Evaluation of a New Gas/Oil Miscibility Determination Technique, SPE 99606-PA, 2011.

CZARNOTA, R.; JANIGA, D.; STOPA, J.; WOJNAROWSKI, P.; KOSOWSKI, P. Minimum Miscibility Pressure Measurement for CO₂ and Oil Using Rapid Pressure Increase Method, Journal of CO₂ Utilization, v.21, pp. 156-161, 2017.

KANTZAS, A.; BRYAN, J.; TAHERI, S. Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media. Perm Inc. TIPM Laboratory, Calgary, 2018. Disponível em: <<https://perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/chapter-5-miscible-displacement/determination-miscibility-condition/slim-tube-test/>>. Acesso em 06 jul. 2021.

PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L.; SHAIKH, J.A. Phase Behavior of Reservoir Petroleum Fluids, 2nd. ed. CRC Press, 2015.