

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise PVT do Comportamento de Fase Exótico de Sistemas Modelo com Elevados Teores de CO₂

AUTORES:

Danilo Andrade Ribeiro^{1,2}
Rafael Mengotti Charin^{1,2}
Alexandre J.M. Vieira²
Krishnaswamy Rajagopal^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro

²Escola de Química, Laboratório de Termodinâmica Aplicada

ANÁLISE PVT DO COMPORTAMENTO DE FASE EXÓTICO DE SISTEMAS MODELO COM ELEVADOS TEORES DE CO₂

Resumo

Reduzir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera tornou-se essencial devido às crescentes preocupações ambientais, especialmente relacionadas ao aquecimento global. Considerando que a maioria dos reservatórios de pré-sal brasileiro contém altas concentrações de CO₂, é imperativo encontrar soluções adequadas para esse composto. Uma abordagem intuitiva, que também oferece resultados favoráveis em termos de recuperação, é a reinjeção de CO₂ nos reservatórios. O estudo do comportamento de fase de sistemas ricos em dióxido de carbono (CO₂) é de grande interesse para a indústria de óleo e gás. Este composto químico tem propriedades específicas que podem levar misturas contendo petróleo a exibir comportamentos de fase exóticos sob certas condições. A compreensão desses comportamentos, tanto em amostras sintéticas de laboratório quanto em amostras de campo, é fundamental. Foram realizados experimentos de equilíbrio de fase em alta pressão usando um sistema modelo contendo CO₂ e n-C₁₆H₃₄ (n-hexadecano), representando o petróleo, em uma célula visual PVT da Schlumberger®. O n-hexadecano foi misturado em teores molares crescentes com CO₂ de pureza analítica (57,14%; 83,06%; 86,53% e 94,18% - percentagem de gás na mistura total). Durante o estudo, foram observadas transições de fase líquido-líquido (LL), vapor-líquido (VL) e vapor-líquido-líquido (VLL). Um foco especial foi dado à janela de miscibilidade exibida por esses comportamentos de fase complexos na temperatura de 25 °C. A região de duas fases líquidas a altas pressões e concentrações de CO₂ só foi possível observar nos teores 86,53% e 94,18%. Esta região do gráfico é caracterizada por duas fases densas e tem sido pouco investigada na literatura. Em pressões dentro dos limites de LL, uma região turva evidencia a ausência de separação entre as fases devido à baixa tensão interfacial e densidades similares. O objetivo principal desses estudos é descrever comportamentos de fase incomuns que misturas com alto teor de CO₂ podem apresentar sob alta pressão, o que é crucial para a produção eficiente do pré-sal brasileiro e para processos de captura e armazenamento de carbono (CCS), além de contribuir para o projeto de separadores de alta pressão.

Palavras-chave: análise PVT; comportamento de fase; alto teor CO₂; janela de miscibilidade.

Abstract

Reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere has become essential due to growing environmental concerns, especially related to global warming. Considering that most of Brazil's pre-salt reservoirs contain high concentrations of CO₂, it is imperative to find suitable solutions for this compound. An intuitive approach, which also offers favorable results in terms of recovery, is the reinjection of CO₂ into the reservoirs. Studying the phase behavior of systems rich in carbon dioxide (CO₂) is of great interest to the oil and gas industry. This chemical compound has specific properties that can lead oil-containing mixtures to exhibit exotic phase behavior under certain conditions. Understanding these behaviors, both in synthetic laboratory samples and in field samples, is fundamental. High-pressure phase equilibrium experiments were carried out using a model system containing CO₂ and n-C₁₆H₃₄ (n-hexadecane), representing petroleum, in a Schlumberger® PVT visual cell. The n-hexadecane was mixed in increasing molar contents with CO₂ of analytical purity (57.14%; 83.06%; 86.53% and 94.18% - percentage gas in the total mixture). During the study, liquid-liquid (LL), vapor-liquid (VL) and vapor-liquid-liquid (VLL) phase transitions were observed. Special focus was given to the miscibility window exhibited by these complex phase behaviors at 25 °C. The region of two liquid phases at high pressures and CO₂ concentrations could only be observed at 86.53% and 94.18%. This region of the graph is characterized by two dense phases and has been little investigated in the literature. At pressures within the LL limits, a cloudy region shows the absence of separation

between the phases due to the low interfacial tension and similar densities. The main objective of these studies is to describe the unusual phase behavior that mixtures with high CO₂ content can exhibit under high pressure, which is crucial for the efficient production of the Brazilian pre-salt and for carbon capture and storage (CCS) processes, as well as contributing to the design of high-pressure separators.

Keywords: PVT analysis; phase behavior; high CO₂ content; miscibility window.

Introdução

A redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera é essencial devido às crescentes preocupações ambientais, especialmente em relação ao aquecimento global. Dado que a maioria dos reservatórios do pré-sal brasileiro contém altas concentrações de CO₂, é imperativo encontrar soluções adequadas para a gestão deste composto. Uma abordagem promissora, que também oferece resultados favoráveis em termos de recuperação de petróleo, é a reinjeção de CO₂ nos reservatórios. O principal objetivo dos processos de recuperação avançada de petróleo (EOR) é aumentar a eficiência da recuperação de reservas através da injeção de correntes ricas em CO₂ (Green e Willhite, 2018). A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) é crucial na luta contra as mudanças climáticas, oferecendo uma via promissora para mitigar as emissões de CO₂. No entanto, essa tecnologia apresenta complexidades significativas, especialmente na compreensão do comportamento das fases do CO₂.

O dióxido de carbono possui propriedades específicas que podem induzir comportamentos de fase exóticos em misturas de óleo sob certas condições. Aspectos que devem ser cuidadosamente considerados no projeto e na implementação de técnicas de recuperação melhorada de petróleo que envolva a injeção de CO₂. Portanto, a compreensão adequada desses comportamentos de fase em sistemas com altas concentrações de CO₂ é crucial tanto para a produção eficiente do pré-sal brasileiro quanto para os processos de captura e armazenamento de carbono.

As investigações sobre o comportamento de fase do CO₂, quando utilizado em processos de EOR, foram exploradas em um estudo realizado em 1983 (Stalkup, 1983). Nesse estudo, os autores descreveram a janela de miscibilidade do CO₂ no óleo e relataram as fases que não se separam devido à pequena diferença de densidade entre elas e à baixa tensão interfacial. A presença de equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor foram observados em testes realizados a 41 °C.

Para analisar o equilíbrio de fase em alta pressão, foi utilizada uma célula visual PVT da Schlumberger® em um sistema modelo contendo CO₂ e n-hexadecano. Esta mistura foi escolhida devido ao seu comportamento atípico, como a janela de miscibilidade e a barotropia de massa (inversão de densidade). A análise visual PVT foi conduzida sob condições de equilíbrio a uma temperatura constante de 298,15 K e pressões de até 80 MPa (11.603 psi). Durante o estudo, foram observadas transições de fase líquido-líquido (LL), vapor-líquido (VL) e vapor-líquido-líquido (VLL). Este trabalho examina a região próxima às pressões de saturação LL, a uma temperatura constante de 98,15 K, caracterizada pela baixa tensão interfacial entre as fases coexistentes no sistema, dificultando a separação, e pelo fenômeno de barotropia de massa.

Metodologia

Uma célula visual PVT Schlumberger pertencente ao LATCA-UFRJ foi empregada para analisar o comportamento de fase das misturas entre n-hexadecano e diferentes teores de CO₂. Utilizando um

pistão de geometria cilíndrica na parte superior da célula, determinaram-se experimentalmente as pressões de transição de fases a uma temperatura especificada em 25°C.

Célula de Equilíbrio Termodinâmico Visual

A célula de equilíbrio é um dispositivo projetado para caracterizar o comportamento de fases de fluidos sob diferentes condições de temperatura e pressão. Ela possui um volume máximo de trabalho de 80 cm³ e pode operar em condições extremas de até 100 MPa e temperaturas variando de -10 a 180°C, conforme especificado no manual do fabricante. A Célula de Equilíbrio Termodinâmico Visual utilizada neste estudo foi fabricada pela Schlumberger. Esta célula é capaz de monitorar e controlar mudanças de Pressão, Volume e Temperatura (PVT) e é utilizada, entre outras aplicações, para determinar pontos de bolha e orvalho, identificar a região de condensação retrógrada de hidrocarbonetos e medir as massas específicas e volumes relativos entre as fases em equilíbrio em função da pressão e temperatura. A célula PVT, componente principal do equipamento, é um tubo cilíndrico de vidro borossilicato, posicionado dentro de uma capa de aço com duas janelas de safira em lados opostos. Este cilindro de vidro deve ser cuidadosamente ajustado dentro da capa de aço, pois é bastante frágil e suscetível a fraturas e quebras. O espaço entre o cilindro de vidro e a proteção de aço é preenchido com óleo mineral incolor, que atua como fluido pressurizante e encapsulador interno.



Figura 1 - Célula PVT LATCA-UFRJ

Um conjunto composto por uma câmera acoplada a um catetômetro é posicionado em frente à janela de visualização da célula visual PVT. O catetômetro está conectado a um controlador de nível e a câmera a um monitor de alta definição. Utilizando este monitor, são feitas medições das posições relativas da amostra em relação à base da altura do cilindro de vidro (onde a altura é definida como zero), e assim o volume da amostra é registrado.

Procedimento Experimental

O n-hexadecano armazenado em uma garrafa a uma pressão de 2,07 MPa é transferido para a célula PVT. Após a conclusão da injeção, a pressão na qual o n-hexadecano puro está confinado é aumentada para 27,6 MPa, e então o CO₂ é injetado a uma pressão constante. Esse valor de pressão é suficientemente alto para garantir que a mistura de C₁₆ e CO₂ permaneça em fase única durante e após a injeção, com base em dados da literatura sobre a janela de miscibilidade desse sistema (Simoncelli et al., 2020; Schneider et al., 1967). O misturador é mantido ligado o tempo todo para manter a amostra homogênea.

Para caracterizar a transição superior, a pressão da célula é aumentada até que a amostra se torne turva, indicando o ponto de transição. Em seguida, a pressão continua a aumentar e a altura das duas fases líquidas é registrada pelo catetômetro. Após a separação, os dados volumétricos das fases são coletados até 7 MPa acima do ponto de transição. Uma vez completada a transição superior, a célula é lentamente despressurizada, pois a grande quantidade de CO₂ pode causar a ruptura do tubo de vidro, até 34,5 MPa, sem coleta de dados volumétricos nessa etapa. Posteriormente, a célula continua a ser despressurizada, agora registrando os dados volumétricos. Nessa fase, serão encontrados o ponto de transição líquido-líquido inferior, a inversão de densidade e o ponto de transição líquido-líquido inferior durante a redução da pressão: i) ponto de transição LL, ii) região de inversão barotrópica e, finalmente, o ponto trifásico líquido-líquido-vapor.

Após determinar todas as transições para o conteúdo atual de CO₂, a pressão é elevada para 27,6 MPa e uma nova injeção de CO₂ é feita para aumentar a quantidade existente, resultando em uma mistura com maior concentração de CO₂. Em seguida, um novo processo de medição é iniciado, utilizando o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente. Cada teste fornece os seguintes resultados: pressão de transição da amostra (pressão de bolha ou pressão de orvalho); volume relativo (relação entre o volume ocupado pelo fluido a qualquer pressão e o volume ocupado à pressão de saturação); volume das fases líquidas e/ou gasosas na pressão medida e na pressão de saturação; e a massa específica da amostra quando em fase única. Neste trabalho, as transições e os comportamentos atípicos foram relatados e discutidos. Publicações futuras relatarão dados de densidade/volumétricos.

Resultados e Discussão

Com o equipamento utilizado, foi possível caracterizar a janela de miscibilidade da mistura binária de n-C₁₆H₃₄ e CO₂ a 298K, conforme mostrado na Figura 3. Os pontos preenchidos em preto sólido na Figura 3, tanto para a transição superior quanto inferior L-LL, foram retirados da literatura (Simoncelli et al., 2020; Schneider et al., 1967) para plotar a curva da janela de miscibilidade.

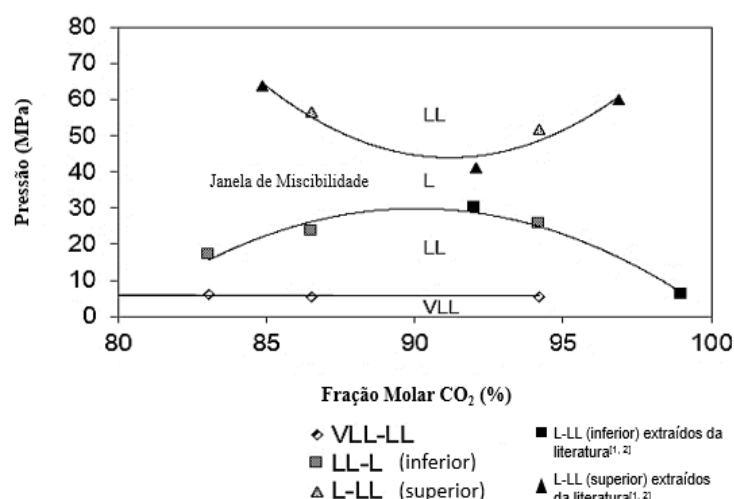


Figura 3 - Diagrama P-x do sistema CO₂ e n-C₁₆H₃₄ a 298 K. Os pontos sólidos pretos não são dados experimentais deste trabalho. Esses dados para a transição L-LL superior e inferior foram obtidos da literatura.

Fonte: elaborado pelo autor (2024)

A Tabela 1 indica todas as pressões de transição observadas: líquido para líquido-líquido superior; líquido para líquido-líquido inferior e; líquido-líquido inferior para líquido-líquido-vapor.

Tabela 1 – Dada de pressão de transição de fase para o sistema n-C₁₆H₃₄ e CO₂ em 25°C

CO ₂ content (%)	Upper L-L ₁ L ₂ Transition Pressure (MPa)	Lower L-L ₁ L ₂ Transition Pressure (MPa)	L ₁ L ₂ V Transition Pressure (MPa)
57.14	-	-	5.99
83.06	-	16.95	5.95
86.53	56.57	23.48	5.47
94.18	51.73	25.52	5.54

Fonte: elaborado pelo autor (2024)

As regiões LL do gráfico são caracterizadas por duas fases densas e têm sido pouco investigadas na literatura. A separação das fases geralmente é lenta nessas regiões devido à baixa tensão interfacial entre elas e à pequena diferença de massa específica. No entanto, nas proximidades dos limites LL, não houve separação de fases por um período suficientemente longo de tempo a pressão constante. Na prática, a transição de fase foi observada pela turvação da amostra contida na célula e ela permaneceu turva mesmo quando a pressão foi aumentada (no caso da transição superior L para L₁L₂) ou reduzida (no caso da transição inferior L para L₁L₂) até que as duas fases líquidas finalmente se separaram. O intervalo de pressão em que uma fase se dispersou na outra variou de acordo com o conteúdo de CO₂ misturado com n-C₁₆H₃₄.

É possível inferir a dificuldade do processo de separação da fase incipiente da fase pré-existente, tanto para a transferência líquido-líquido inferior quanto para a superior. Em comparação, a separação das fases é mais resistente ao valor da pressão dentro da transição superior, devido ao efeito da menor tensão interfacial entre as fases em valores de pressão mais altos. Na transição inferior, o efeito da densidade das fases é mais representativo, onde a densidade do CO₂ é próxima à do C₁₆, dificultando a separação da fase rica em CO₂ da fase rica em C₁₆. A densidade do CO₂ reflete mais a variação de pressão à qual é submetido, enquanto a densidade do C₁₆ varia em uma escala relativamente menor com a pressão.

Outra constatação importante é que quanto menor o conteúdo de CO₂ dentro do intervalo em que há uma transição de L para L₁L₂, mais difícil é separar as fases. Em outras palavras, em 86,53%, houve um intervalo de pressão maior entre a transição e a separação real das fases do que quando 94,18% de CO₂ foram adicionados ao n-hexadecano. A Figura 4 ilustra a amostra na célula entre 56,565 e 61,384 MPa onde não houve separação de fases mesmo que a transição já tenha ocorrido, caracterizadas por um alto nível de turbidez que não foi visto quando era monofásico.



Figura 4 - Imagem do sistema com 86,53% de CO₂ entre 56,565 e 61,384 MPa em que não houve separação de fases na transição LL superior

Durante o experimento foi analisada a posição da fase incipiente na célula após a separação de fases ter ocorrido. No diagrama P-x, os experimentos com o teor de CO₂ à esquerda do ponto crítico tiveram uma distribuição de fases diferente daquela à direita do ponto crítico, neste caso 94,18% de CO₂. Nos testes com teor à esquerda do ponto crítico (83,06% e 86,53% de CO₂) (ponto de bolha LL),

a fase incipiente estava no fundo da célula, onde aparece a fase com menor massa molar. No teste à direita do ponto crítico (94,18% de CO₂) (ponto de orvalho LL), a fase com maior massa molar estava na parte superior da célula. Considerando isso, pode-se concluir que para o último teor (94,18%), a fase incipiente é menos densa e rica em C₁₆ porque é a fase mais rica em CO₂. Em teores menores de CO₂ (86,53%), a fase incipiente é mais densa (está no fundo) com uma menor massa molar e é mais rica em CO₂. Portanto, a fase no topo é rica em C₁₆. A Figura 5 mostra uma representação esquemática desse comportamento de separação de fases. Essa característica, que é o inverso do normalmente esperado, deve-se à alta densidade mostrada pelo CO₂ em altas pressões.

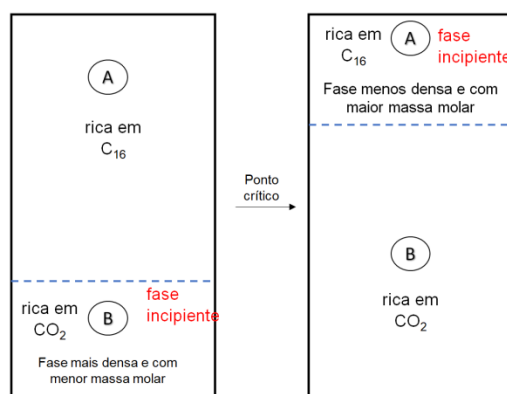


Figura 5. Diagrama da posição da fase incipiente dependendo do teor de CO₂ no sistema, indicando a posição em relação ao ponto crítico no diagrama P-x.

Fonte: elaborado pelo autor (2024)

Outro fenômeno observado durante o experimento foi a inversão barotrópica. No teste PVT realizado, é caracterizada como a pressão na qual a densidade da fase rica em CO₂ se tornou menor que a da fase rica em C₁₆ durante a despressurização, causando a reversão do posicionamento das fases mostradas na Figura 5. Isso se deve ao fato de que a densidade do CO₂ varia muito de acordo com a pressão à qual está confinado. Portanto, isso ocorre quando os valores de densidade dos dois componentes da mistura são muito próximos, conforme mostrado na Figura 6. As fases estão em movimento contínuo uma em direção à outra a pressão constante, até que uma pequena redução de pressão cause a inversão das posições. Em pressões abaixo do ponto de inversão barotrópica, a fase rica em CO₂ está acima da fase rica em C₁₆. Em todos os testes, independentemente do teor de CO₂, a inversão barotrópica ocorreu em torno de 8,96 MPa. Esse comportamento pode estar relacionado à regra das fases, considerando o sistema com dois componentes, análogo ao que acontece com a transição LL-V, em que os valores de pressão são muito próximos, independentemente da quantidade de CO₂ na mistura binária.

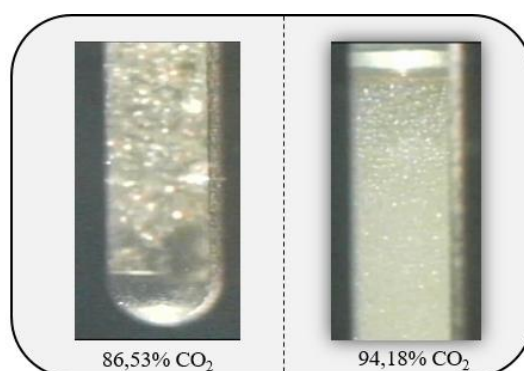


Figura 6 - Inversão barotrópica ocorrida nos testes com 86,53% e 94,18% de CO₂ à esquerda e à direita, respectivamente.

Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são descritas abaixo:

- Dificuldade na Separação de Fases: No experimento, quanto menor o teor de CO₂ no intervalo em que ocorreu a transição de L para L₁L₂, mais difícil foi a separação das fases. Em outras palavras, a 86,53% de CO₂, houve um intervalo de pressão maior entre a transição e a separação efetiva das fases em comparação com o sistema com 94,18% de CO₂;
- Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor: O equilíbrio entre líquido, líquido e vapor ocorreu em valores de pressões relativamente mais baixas às demais transições, como era esperado. A separação da fase de vapor recém-formada ocorre na mesma pressão da transição do sistema de líquido-líquido para líquido-líquido-vapor, devido à grande diferença de densidade entre o líquido e o gás.
- Região do Ponto Crítico: Foi identificada uma região próxima ao ponto crítico do sistema, onde a fração molar de CO₂ era de 94%. A pressão na região do ponto crítico foi de 25,52 e 51,73 MPa para a transição inferior e superior, respectivamente. Determinar o ponto crítico exato experimentalmente é impossível, exigindo extrapolação ou modelagem, o que sugere áreas para pesquisas futuras;
- Distribuição das Fases: Nos testes onde o teor de CO₂ estava à esquerda do ponto crítico (83,06% e 86,53% de CO₂), a fase incipiente estava na porção inferior da célula, uma fase com menor massa molar. No teste à direita do ponto crítico (94,18% de CO₂), a fase com maior massa molar apareceu na porção superior da célula;
- Identificação da Barotropia: A barotropia foi identificada no experimento. Independentemente do teor de CO₂, a inversão barotrópica ocorreu em torno de 8,96 MPa, acima da transição LLV.

Referências Bibliográficas

- Green, D. W.; Willhite, G. P. *Enhanced Oil Recovery*. 2. ed., Richardson (TX, USA), SPE Textbook Series, 2018. 895 p.
- Schneider. G. et al. Hasengleichgewichte und kritische Erscheinungen in binären Mischsystemen bis 1500 bar. CO₂ mit n-Octan. n-Undecan. n-Tridecan und n-Hexadecan. *Chemie Ingenieur Technik*. 1967.39 (11). 649-656.
- Simoncelli. A. P.; Gómez. W.; Charin. R. M.; Fleming. F. P.; Ndiaye. P. M.; Tavares. F. W. Phase behavior of systems with high CO₂ content: Experiments and thermodynamic modeling. *Fluid Phase Equilibria*. 2020.515. 112574.
- Stalkup JR, F. I. Status of Miscible Displacement. *J Pet Technol* 35. 1983: p. 815–826. 1983.