

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização e comportamento de fases a altas pressões de uma amostra de petróleo leve

AUTORES:

Fedra A. V. Ferreira, Thales C. S. Barbalho, Izabella R. Araújo, Marcos Almeida, Humberto M. N. Oliveira, Osvaldo Chiavone-Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE UMA AMOSTRA DE PETRÓLEO LEVE

Abstract

The oil reservoirs are underground and have the oil and gas contained in the porous rock at high temperatures and pressures. Only 5 to 20% of the oil is withdrawn in primary production. Further recovery can be achieved by injecting carbon dioxide (CO₂) that displaces and dissolves the remaining oil, this process is called enhanced oil recovery (EOR). Although the characterization and fractioning of crude oil are well known and studied, each oil sample represents a unique multicomponent system, so an individual study of the sample is required. A sample of light crude oil (LP) was studied and a full package of analysis, such density, viscosity, ASTM distillation and fractioning, were performed in order to describe the sample.

Synthetic visual and non-visual methods for high pressure phase behavior of the systems were applied and it could be observed the agreement of the results between the two experimental methods. Phase envelope calculations were developed based on pseudo-components obtained by ASTM distillation and density values using Adachi-Lu-Sugie equation of state (ALS EOS) with van der Waals mixing rule for the interaction parameter (k_{ij}) from the literature. PVT experimental measurements are reported for the system Light Petroleum Fraction (LPF) + CO₂ as function of temperature and pressure, and in a wide range of CO₂ composition. The results suggest that the characterization and fractioning of the samples were effective, since the computational modelling and experimental data presented an average error of 2.46% to LPF + CO₂ system.

Keywords: petroleum, characterization, PVT, high pressures.

Introdução

A caracterização e o equilíbrio de fases a altas pressões são muito importantes no estudo de simulação do comportamento de fases a altas pressões. Dohrn e os seus colaboradores (Christov e Dohrn, 2002; Fonseca et al., 2011) fizeram uma pesquisa extensiva ao longo dos anos reunindo todos os trabalhos que foram feitos nesta área de pesquisa, contemplando vários modelos e equipamentos. No método sintético visual o aparecimento de uma nova fase é, usualmente, detectado por observação visual, resultante da turbidez do menisco na célula. Este método pode ser usado, não só para a determinação do equilíbrio líquido vapor, mas também para estudar comportamentos de fases complexos, isto é, sistemas multifases (Fonseca et al., 2011). Em alternativa à observação visual, outras propriedades físicas podem ser monitoradas para detectar a transição de fases, como por exemplo, o volume total da célula que pode ser medido minuciosamente, o aparecimento de uma nova fase pode ser determinado pela mudança abrupta da curva plotada de pressão-volume. Um gráfico de pressão vs volume da câmara, quando o ensaio é efetuado apropriadamente, apresenta dois comportamentos diferentes, acima e abaixo da pressão de bolha. O ponto de inflexão corresponde à pressão de bolha da mistura original (Rosa, Carvalho and Xavier, 2006).

Equações de estado cúbicas (EdEs) são geralmente escolhidas como base termodinâmica para desenvolvimento de modelos, porque as EdEs são fáceis de implementar nos programas de simulação de reservatório (Ahmed, 2007). Vários autores (Aasberg-Petersen and Stenby, 1991; Orr and Jensen,

1984) acharam que a equação de estado de ALS era a mais precisa para a predição do comportamento de fases de sistemas de hidrocarbonetos bem definidos com e sem uma quantidade de CO₂ considerável. Petersen e Stenby (Aasberg-Petersen and Stenby, 1991) estudaram a predição das propriedades termodinâmicas de petróleo e gás condensado usando a EdE ALS. Lucas et al. (LUCAS et al., 2016) estudaram o comportamento de fases do petróleo em CO₂. Jaubert et al. (JAUBERT; AVAULLEE; SOUVAY, 2002) fizeram uma extensa pesquisa que levou a uma base de dados de gás condensado e petróleo. Cao and Gu (CAO; GU, 2013) estudaram o efeito da temperatura no comportamento de fases de petróleo com CO₂. Varzandeh e seus colaboradores (Varzandeh et al., 2017), fizeram uma pesquisa baseada num alargado banco de dados PVT e aplicaram uma abordagem geral para caracterizar os fluidos de reservatório com modelos de equações de estado.

Metodologia

Uma amostra de um petróleo leve (PL), com densidade de 0.8413 g.cm⁻³ a 293.15 K e °API of 35.89 foi fracionada por meio de uma destilação atmosférica – ASTM D86. No processo de destilação foi usado um volume de amostra de 100 ml, com a densidade da amostra determinada, pesou-se o equivalente em massa usando uma balança analítica (Shimadzu AUW220D; ± 0.0001 g). A amostra de petróleo leve foi fracionada em seis frações denominadas de F1 a F6 (da mais leve para a mais pesada). Os valores de densidade das frações foram medidos em triplicata num densímetro digital (Anton Paar, DMA4500 M), que fornece resultados com um desvio médio de 10⁻⁵ g.cm⁻³. A viscosidade e a densidade da amostra de petróleo leve foram medidas a cinco temperaturas (303.15, 312.65, 317.65, 322.15, 335.65 e 342.15 K) num viscosímetro Saybolt Furol – ASTM D88 e ASTM D2161.

Uma célula de equilíbrio de alta pressão (Figura 1 e Figura 2) que permite um intervalo de pressões de 60 a 300 bar e temperaturas até 120 °C, baseada no método sintético (Ferreira et al., 2017; Guerra-Neto et al., 2014), foi usada para o estudo PVT. Esta célula foi também usada para determinação de dados PVT pelo método sintético não-visual (Ferreira et al., 2017), ou seja, através da variação do volume da célula os pontos de equilíbrio são determinados.

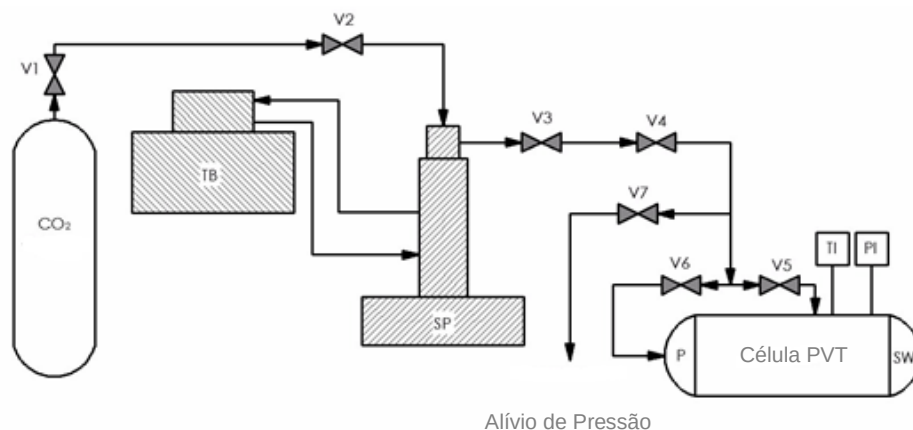


Figura 1 - Esquema do aparato experimental. TB: Banho Termostático; SP: Bomba Seringa; P: Pistão; V: Válvula; SW: Janela de safira; TI: Sensor de temperatura; PI: Sensor de Pressão.



Figura 2 - Fotografias do aparato experimental.

A apresentação da metodologia de cálculo para determinação dos pseudocomponentes é apresentada anteriormente por uma autor deste trabalho (BARBALHO, 2017).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os parâmetros determinados para as frações que foram alimentadas ao programa de simulação SPECS v5.63, como pseudocomponentes da amostra para modelagem dos sistemas binários em estudo. Os parâmetros de interação (k_{ij}) foram considerados zero entre hidrocarbonetos, pois as massas moleculares estimadas para os mesmos são relativamente próximas, ou seja, as frações apresentam composição molecular semelhante. Os parâmetros de interação foram determinados entre as frações e o dióxido de carbono usando uma correlação da literatura (VERA, 1989; STRYJEK, 1986).

Tabela 1. Valores estimados das propriedades dos pseudocomponentes.

	T_b/K	$MM/g.mol^{-1}$	T_c/K	P_c/MPa	ω	$k_{ij}(CO_2/Fi)$
F1	386.15	108.04	557.23	2.61	0.3591	0.1068
F2	418.15	125.65	595.92	2.54	0.4045	0.1067
F3	450.15	144.75	629.93	2.34	0.4572	0.1067
F4	481.15	164.98	661.49	2.15	0.5107	0.1066
F5	513.15	188.47	691.33	1.93	0.5727	0.1066
F6	543.15	202.30	738.45	2.14	0.5729	0.1065
LPF	441.37	141.07	619.30	2.39	0.4425	0.1067

T_b – temperatura de bolha; MM – massa molecular; T_c – temperatura crítica; P_c – pressão crítica; ω – fator acêntrico; k_{ij} – parâmetro de interação do binário.

A Figura 3 apresenta as densidades das frações de petróleo leve medidas a 293.15 K. No eixo das abscissas apresenta-se a temperatura de bolha de cada fração obtida por destilação atmosférica.

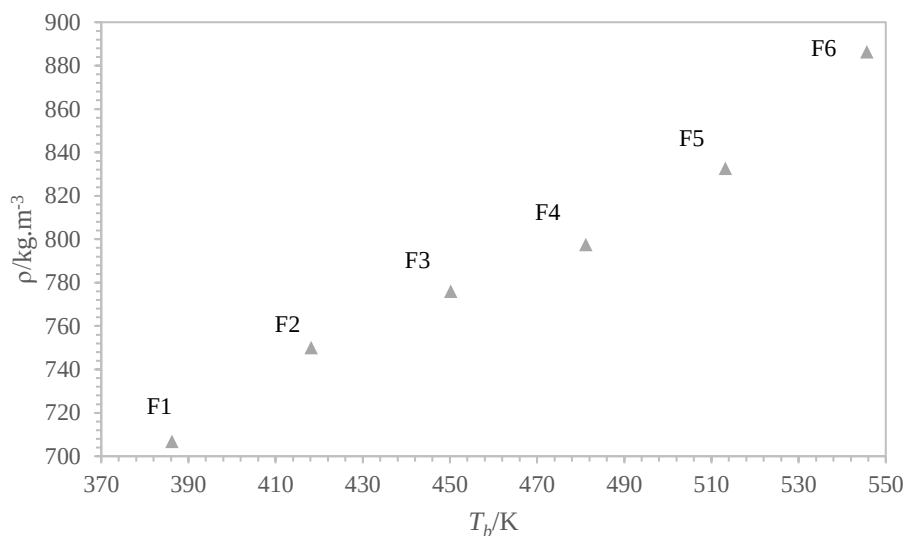


Figura 3 – Densidade das frações de petróleo leve, nas temperaturas de ponto de ebulição de cada fração, medidas a 293.15 K.

As densidades obtidas apresentam coerência, sendo esperado que as fases mais pesadas, isto é, com hidrocarbonetos mais pesados (F1 fase mais leve e F6 fase mais pesada), apresentem uma maior densidade. Na Figura 4 apresenta-se a densidade da amostra real de petróleo leve a três temperaturas (288.15, 293.15 e 298.15 K). Como esperado, o aumento da temperatura provoca um decréscimo na densidade das amostra, apresentando um comportamento linear.

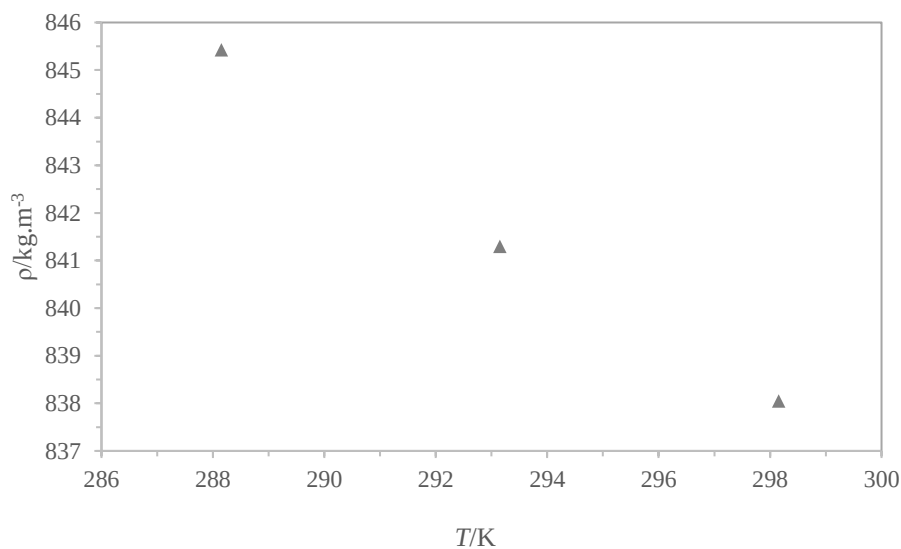


Figura 4 – Densidade da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas (288.15, 293.15, 298.15 K).

A Figura 5 apresenta os valores medidos para a viscosidade cinemática da amostra de petróleo leve a seis temperaturas distintas (303.15, 312.65, 317.65, 322.15, 335.65 e 342.15 K). Como esperado, a

viscosidade apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura. Pode verificar-se que a partir de 322.15 K a viscosidade tende a estabilizar.

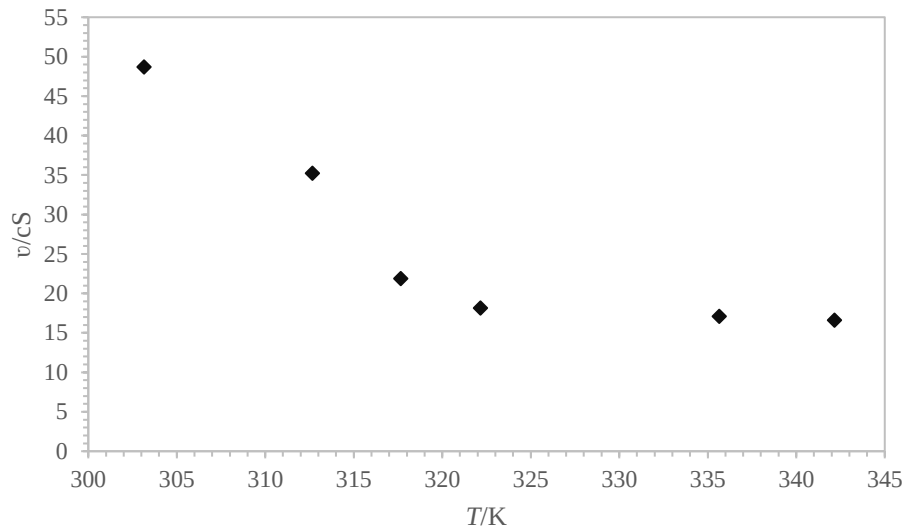


Figura 5 – Viscosidade cinemática da amostra real de petróleo leve a várias temperaturas (303.15, 312.65, 317.65, 322.15, 335.65 e 342.15 K).

A Figura 6 apresenta os dados experimentais e a modelagem computacional, executada com o software SPECS v5.63. A análise foi feita a três composições distintas de fração molar de CO₂ ($x_{CO_2} = 0.4995$; 0.6002; 0.8004).

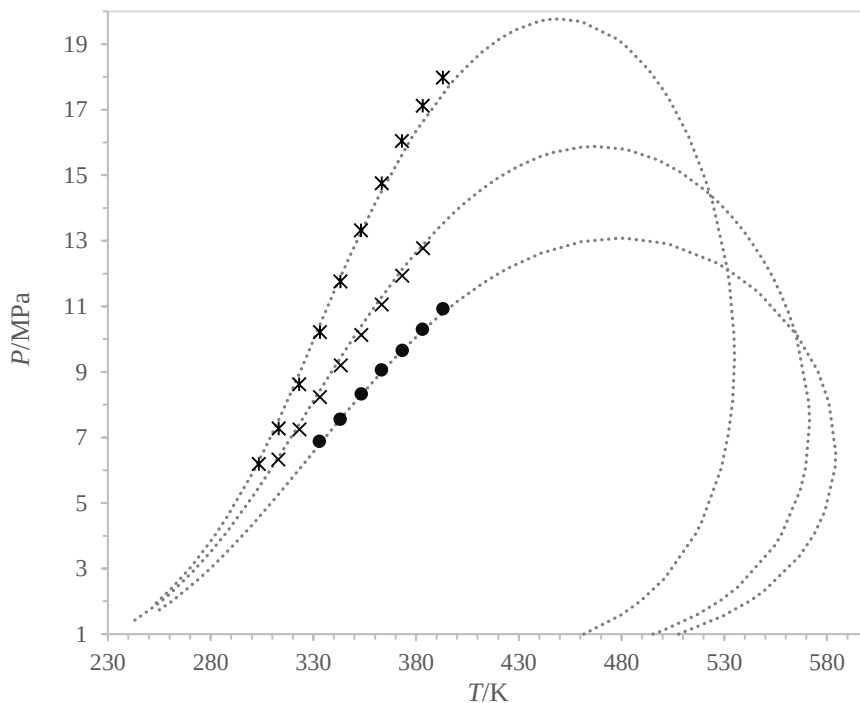


Figura 6 - Diagrama Pressão – Temperatura para o sistema binário CO₂ + Frações de petróleo leve a três composições em fração molar: ● $x_{CO_2} = 0.4995$; × $x_{CO_2} = 0.6002$; * $x_{CO_2} = 0.8004$; ALS EdE with $k_{ij} = 0.10669$ from Stryjek (VERA, 1989; STRYJEK, 1986).

A análise do gráfico PT permite verificar que o aumento da fração molar de CO₂ leva a um aumento do ponto de bolha do sistema binário. A simulação computacional, que foi efetuada pelo cálculo dos parâmetros dos pseudo-componentes, através da caracterização inicial da amostra real, apresenta-se bem ajustada aos dados experimentais. O erro médio obtido para o método sintético visual, relativamente à modelagem termodinâmica é de 2.46%.

Na Figura 7 apresenta-se um gráfico isotérmico de pressão versus composição do sistema. Os dados experimentais presentes são para três temperaturas distintas (353.15, 373.15 e 393.15 K). A simulação computacional foi efetuada no software SPECS v5.63 e apresenta um bom ajuste aos dados experimentais. Mais uma vez se pode observar a coerência dos dados experimentais. Quanto mais elevada a composição de CO₂ e a temperatura de operação, maior a pressão de bolha. Para uma mesma temperatura, a maior fração de CO₂ é a que tem um ponto de bolha mais elevado.

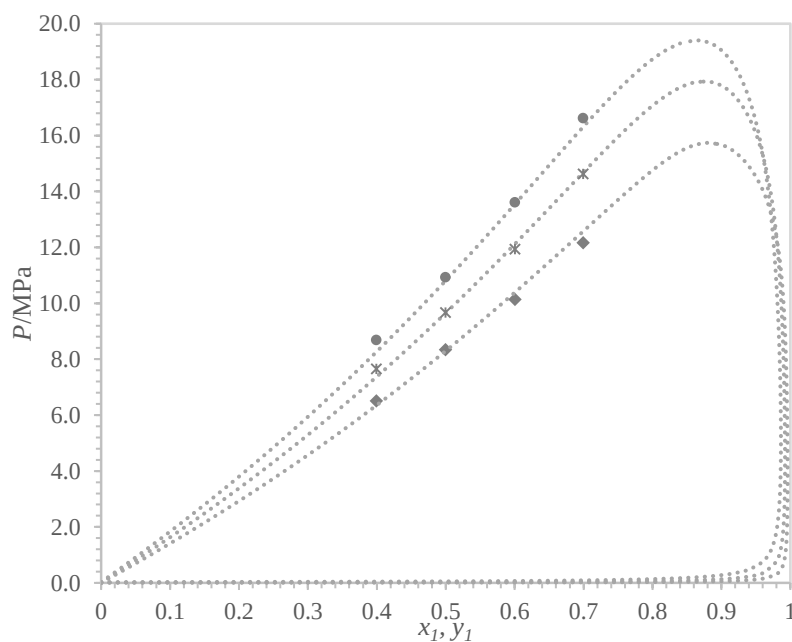


Figura 7 - Diagrama P-x-y para o sistema binário CO₂ + frações de petróleo leve a três temperaturas:

♦ 353.15 K; * 373.15 K; ● 393.15 K; ALS EdE ($k_{ij} = 0.10669$).

Na Figura 8 apresenta-se um gráfico pressão-temperatura comparativo entre o método visual e o método não visual. Os pontos experimentais, quer para o método sintético visual, quer para o método sintético não visual, são obtidos exatamente para a mesma composição da mistura e para as mesmas condições de pressão e temperatura. O erro médio obtido para o método sintético não visual, relativamente ao método sintético não visual é de AAD_P = 0.92 % e o erro máximo é de MD_P = 2.41 %.

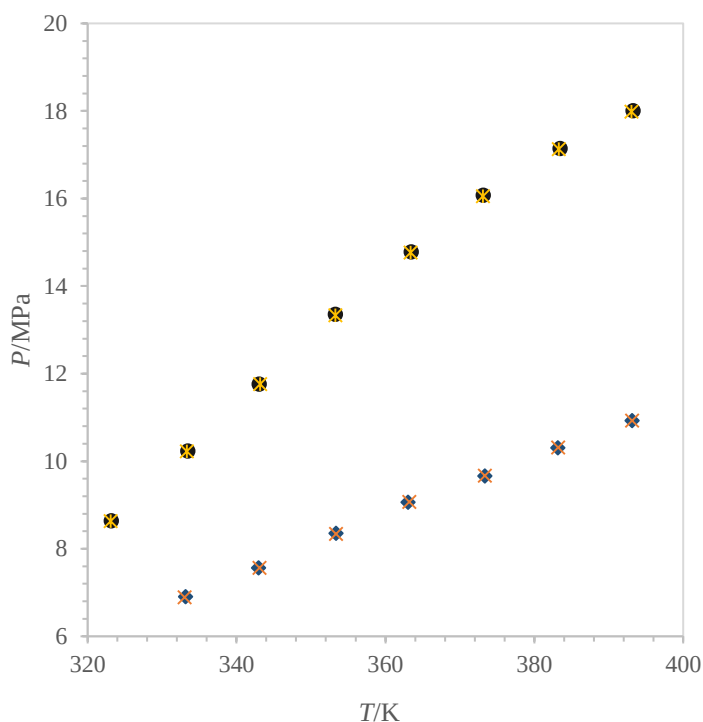


Figura 8 - Diagrama pressão – temperatura comparativo entre o método visual e o método não visual, para o sistema binário CO₂ + petróleo leve a duas composições molares: $x_{CO_2} = 0.4995$, método não visual; $x_{CO_2} = 0.8004$, método não visual; $x_{CO_2} = 0.4995$, método visual; $x_{CO_2} = 0.8004$, método visual.

Conclusões

A caracterização da amostra de petróleo leve e o seu fracionamento são metodologias já bastante desenvolvidas mas, se tratando de uma amostra real, estes procedimentos são fundamentais para o conhecimento da amostra. Os parâmetros obtidos através da destilação atmosférica, densidade e viscosidade permitiram a determinação das propriedades críticas dos pseudo-componentes, a alimentar ao programa de simulação que permitiu a modelagem PVT. Os dados experimentais de comportamento de fases P - T apresentados são referentes a sistemas com diferentes composições de CO₂ ($x_{CO_2} = 0.4995$; 0.6002; 0.8004) e dados experimentais P - x,y isotérmicos para três temperaturas distintas (353.15, 373.15 e 393.15 K). Os métodos experimentais usados (sintético visual e sintético não visual) apresentaram erros idênticos, o que permite constatar que os métodos são fiáveis. O erro médio obtido para o método sintético visual, relativamente aos obtidos por modelagem termodinâmica é de AAD_P = 2.46%. O erro médio obtido para o método sintético não visual, relativamente aos obtidos por modelagem termodinâmica é de AAD_P = 2.48%. Entre os métodos visual e não visual obteve-se um erro médio de AAD_P = 0.92%.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro proveniente da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), e Petrobras.

Referências Bibliográficas

AASBERG-PETERSEN, K.; STENBY, E. Prediction of thermodynamic properties of oil and gas condensate mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 1, p. 248–254, jan. 1991.

AHMED, T. **Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved Reservoir Modeling**. 1st. ed. [s.l.] Gulf Publishing Company, 2007.

BARBALHO, T. C. DOS S. Caracterização de amostras de petróleo e modelagem termodinâmica. 2017.

CANADIAN SOCIETY FOR CHEMICAL ENGINEERING., P.; VERA, J. H. **The Canadian journal of chemical engineering**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1989. v. 67

CAO, M.; GU, Y. Temperature effects on the phase behaviour, mutual interactions and oil recovery of a light crude oil–CO₂ system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p. 78–89, 2013.

CHRISTOV, M.; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202, n. 1, p. 153–218, 2002.

FERREIRA, F. A. V. et al. Vapor–Liquid Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Cyclohexene + Squalane at High Pressures Using a Synthetic Method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 4, p. 1456–1463, 13 abr. 2017.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, p. 1–69, 2011.

GUERRA-NETO, D. DE B. et al. Bubble Point Determination for CO₂ + Ethanol + Alkanolamines (Monoethanolamine, Diethanolamine, or Triethanolamine) at High Pressures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3319–3323, 13 nov. 2014.

JAUBERT, J.-N.; AVAULLEE, L.; SOUVAY, J.-F. A crude oil data bank containing more than 5000 {PVT} and gas injection data. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 34, n. 1–4, p. 65–107, 2002.

LUCAS, M. A. et al. Use of real crude oil fractions to describe the high pressure phase behavior of crude oil in carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 140–147, dez. 2016.

ORR, F. M.; JENSEN, C. M. Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagrams for CO₂/Crude-Oil Systems. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 24, n. 5, p. 485–497, 1 out. 1984.

ROSA, A. J. .; CARVALHO, R. S. .; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. 1st. ed. [s.l.] Editora Interciência, 2006.

STRYJEK, R. AND J. H. V. PRSV. An Improved Peng - Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures, Can. J. Chem. Eng. 64, 323-333 (1986b). **Can. J. Chem. Eng.**, v. 64, p. 323–333, 1986.

VARZANDEH, F.; STENBY, E. H.; YAN, W. General approach to characterizing reservoir fluids for EoS models using a large PVT database. **Fluid Phase Equilibria**, v. 433, p. 97–111, 2017.