



COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS ENVOLVENDO PETRÓLEO E CO₂

Moema Andrade Damascena¹; Inaura Carolina Carneiro da Rocha²; Claudio Dariva³; Elton Franceschi⁴

¹ Universidade Tiradentes, Acadêmica de Engenharia de Petróleo – moema-andrade@hotmail.com

² Universidade Federal de Bahia, Doutora em Engenharia Industrial – inaura.rocha@ufba.br

³ Universidade Tiradentes, Professor e Pesquisador do PEP/NUESC/UNIT – claudio.dariva@gmail.com

⁴ Universidade Tiradentes, Professor e Pesquisador do PEP/NUESC/UNIT – franceschi.elton@gmail.com

RESUMO

A composição do petróleo é altamente complexa, indo muito além das cadeias saturadas dos alcanos. O comportamento de fases de misturas envolvendo sistemas modelos ou representativos de petróleo na presença de dióxido de carbono (CO₂) é de alta relevância para a indústria de petróleo, encontrando precedentes em diversos pontos da sua cadeia produtiva. Tais estudos propiciam a concepção de equipamentos, o desenvolvimento de simuladores de reservatório e o aprimoramento dos métodos de recuperação da indústria. Entretanto, apesar de tal importância, não foram encontrados na literatura estudos envolvendo a determinação de dados de equilíbrio de fases em sistemas escuros (sintéticos ou compostos por frações destiladas de petróleo) utilizando o método sintético visual. Isto porque a aplicação desta metodologia, em seu modo tradicional, não possibilita a visualização das mudanças de fases em sistemas escuros. Por outro lado, o uso de luz na região do infravermelho apresenta-se como alternativa promissora, uma vez que atende ao princípio de visão noturna. O presente estudo tem como objetivo a investigação do comportamento de fases de sistemas compostos por frações de petróleo e CO₂, empregando o método sintético visual associado à luz infravermelha. A visualização do interior da célula de equilíbrio foi promovida por uma fonte de luz na região do infravermelho próximo, posicionada na janela lateral da célula. Foram investigadas misturas contendo frações de petróleo (F1, F2 e FP) e CO₂, mantendo-se a percentagem fixa de 1% (m/m) FP: fração orgânica, compondo os sistemas F1/FP/CO₂, F2/FP/CO₂, F1/F2/FP/CO₂.

Palavras-chave: equilíbrio de fases, petróleo, método sintético visual, alta pressão.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados, incluindo o gás natural, representam uma fonte de energia de grande importância, pois respondem por 48,8% da oferta interna de energia do Brasil (MME, 2012), além de uma grande variedade de produtos petroquímicos. O comportamento destas misturas de hidrocarbonetos, nos reservatórios e na superfície, é determinado por sua composição e pelas condições de

temperatura e pressão a que são submetidas. O conhecimento deste comportamento é de fundamental importância no desenvolvimento e gerenciamento das jazidas, afetando em diferentes níveis a indústria de exploração, produção e refino de petróleo (DANESH, 2007), inclusive no desenvolvimento de métodos de recuperação em poços de petróleo.

A falta de mecanismos naturais que deem suporte à manutenção da produção dos campos em níveis econômicos levou



a indústria a suplementar a energia dos reservatórios introduzindo algum mecanismo artificial, tal como injeção de água ou gás. Estes métodos, quando atuam na modificação das características do óleo, são conhecidos como projetos de recuperação avançada (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) e podem ser divididos em três grupos: térmicos, químicos e miscíveis (AHMED e MEEHAN, 2012).

Os mecanismos de recuperação envolvidos na injeção de CO₂ incluem a expansão (inchamento), redução da viscosidade e vaporização de componentes intermediários e pesados da fase óleo, além do desenvolvimento de miscibilidade em primeiro ou em múltiplos contatos (WHITSON e BRULÉ, 2000). Assim, informações específicas de miscibilidade entre os fluidos da formação e os injetados são essenciais para a otimização de processos, sendo obtidas pela indústria através de ensaios laboratoriais.

Admitindo-se que os dados experimentais e modelos termodinâmicos são fundamentais para o conhecimento do comportamento de fases do petróleo, sobretudo para a modelagem termodinâmica de novos campos de exploração, a exemplo das reservas do pré-sal encontradas no litoral do país, as mais profundas do mundo (EUBANK et al., 1994; DAMASCENA, 2010), considera-se que o estudo do equilíbrio de fases é base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões.

Porém, a composição do petróleo é altamente complexa, indo muito além das cadeias saturadas dos alcanos. Por este motivo, nos processos de modelagem e simulação do comportamento de fases do petróleo é realizado o agrupamento em pseudocomponentes, ou frações, tornando os cálculos viáveis e, ao mesmo tempo, realistas (AHMED, 2007).

Contudo, apesar da importância do estudo do comportamento de fases na indústria de petróleo, não foram

encontrados na literatura estudos envolvendo a determinação de dados de equilíbrio de fases em sistemas opacos (escuros) utilizando o método sintético visual. Isto porque a aplicação desta metodologia, em seu modo tradicional, não possibilita a visualização das mudanças de fases apenas em sistemas claros. Nesse sentido, o uso de luz na região do infravermelho apresenta-se como alternativa promissora, uma vez que atende ao princípio de visão noturna (DAMASCENA, 2010). Desse modo, o presente estudo tem como objetivo a investigação do comportamento de fases de sistemas compostos por frações de petróleo e CO₂, empregando o método sintético visual auxiliado por luz na região do infravermelho próximo.

2. METODOLOGIA

O método sintético consiste em preparar uma mistura de composição conhecida, para determinação do comportamento de fase em célula de equilíbrio, sem necessidade de amostragem. A partir de uma mistura monofásica, varia-se então a pressão ou temperatura até que uma segunda fase (nova fase) seja detectada. Cada ensaio produz um ponto no envelope de fases tipo P-T-X (pressão, temperatura, composição). Dentre os métodos sintéticos, há ainda uma subdivisão, quando com transição de fase, na qual o método sintético visual está inserido. Neste utiliza-se apenas recurso visual para identificação dos tipos de equilíbrios (líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido e líquido-líquido-vapor), dependendo fortemente da habilidade do operador da unidade experimental, através da iluminação do interior da célula. Por esta razão, apenas sistemas transparentes (claros) foram estudados utilizando esse método (DOHRN et al., 2010).

Neste trabalho, pressões de transição de fases foram observadas num



aparato experimental, montado no NUESC (Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais), empregando o método sintético visual. O critério adotado para definição das pressões de bolha seguiu Corazza (2003), cuja transição do tipo bolha ocorreu após uma fase mais leve surgir na parte superior da célula, enquanto que transições do tipo orvalho foram identificadas após turvação gradativa da mistura, conforme Lucas (2013).

Para elaboração das misturas de interesse foram utilizadas frações de petróleo, obtidas através de uma destilação, adquiridas do trabalho de dissertação de Lucas (2013). Os produtos dessa destilação foram quatro frações denominadas F1, F2, F3 e FP, da mais leve a mais pesada, respectivamente. A fração mais pesada (FP) constitui o resíduo de vácuo da destilação, cujo teor de água apresentou 0,087%, possui 22° API, massa molar de 447,6 g/mol e pressões de vapor abaixo de 0,250 bar (188 mmHg).

Três misturas contendo frações de petróleo foram preparadas, mantendo-se a percentagem fixa de 1% (m/m) F4: fração orgânica, para compor os sistemas F1/FP/CO₂, F2/FP/CO₂ e F1/F2/FP/CO₂. O dióxido de carbono foi adquirido pela White Martins, com 99,9% de pureza. As isotermas de interesse foram 30, 50 e 70°C. As frações mássicas desejadas foram 25, 50, 75 85 e 95%. Todas as medidas foram replicadas.

A configuração experimental para determinação das pressões de transição de fases e a aparelhagem é apresentada na Figura 1.

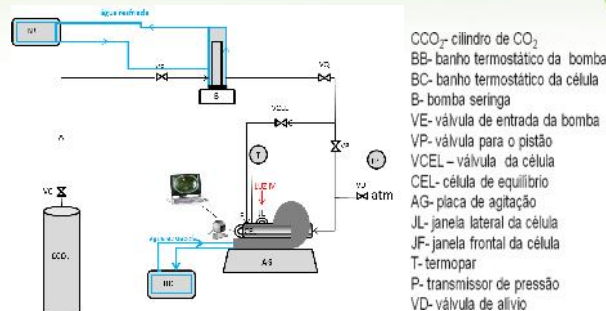


Figura 1: Esquema da unidade experimental.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram estudados os sistemas octano/FP/CO₂, F1/FP/CO₂, F2/FP/CO₂ e F1/F2/FP/CO₂ nas temperaturas de 30, 50 e 70°C e em todas as medidas foi observado o equilíbrio líquido-vapor (ELV).

3.1 Octano + FP + CO₂

Pressões de transição para o sistema octano/FP/CO₂ em diferentes composições e temperaturas. Observa-se que ocorreram transições do tipo orvalho para composições entre 75 e 95% de CO₂, em toda a faixa de temperatura, enquanto que para 25 e 50% de CO₂ foram observadas transições do tipo bolha. Para esse sistema, os resultados indicaram pressões de até 125 bar, com desvio padrão máximo de 2,82, em $x_{CO_2} = 0,5$ a 70°C.

A Figura 2 apresenta o diagrama P-x para as temperaturas de interesse, 30, 50 e 70°C. Em todas as composições observou-se que o aumento de 20°C na temperatura do sistema conduziu a um aumento na pressão de transição de fases, exceto em $x_{CO_2} = 0,95$, na qual foi observado um declínio a 50 e 70°C. Observa-se ainda que quando a composição de CO₂ é aumentada, a pressão de transição de fases tende a aumentar também, evidenciando assim a dependência da temperatura e composição em relação à pressão de transição de fases. O crescimento da pressão de transição conforme o



aquecimento ou aumento da fração de CO_2 na mistura deve-se a maior intensidade de interações moleculares e alta compressibilidade do gás.

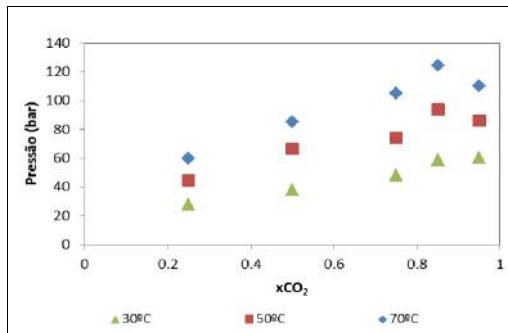
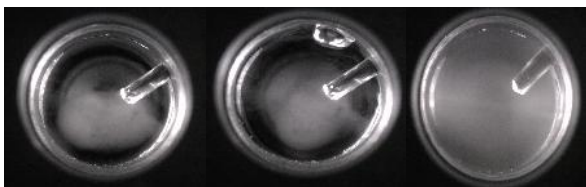


Figura 2: Diagrama Px para o sistema $\text{CO}_2/\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{FP}$, com 1% (m/m) C_8H_{18} : FP, a 30, 50 e 70°C.

3.2. F1 + FP + CO_2

Foi observado que com 25 e 50% de CO_2 ocorreram transições do tipo bolha em toda faixa de temperatura estudada. Na composição de $x_{\text{CO}_2} = 0,75$, 0,85 e 0,95 foram observadas transições do tipo bolha e orvalho. A Figura 3 exibe os pontos de pressão de bolha e vapor para $x_{\text{CO}_2} = 0,75$: na primeira foto (da esquerda para a direita) observa-se o sistema solubilizado, em única fase a olho nu; na segunda há formação de uma bolha nítida na fase líquida; na terceira visualiza-se uma leve turvação.



Solubilização Ponto de bolha a 30° Ponto de orvalho a 70°C

Figura 3: Transições de fases típicas no sistema F1/FP/ CO_2 .

A Figura 4 apresenta o diagrama Px para o sistema F1/FP/ CO_2 , com 1% (m/m) F1: FP, a 30, 50 e 70°C. Além do incremento das pressões de transição conforme o aquecimento das misturas

observa-se nesta figura que nas isotermas de 50°C e 70°C o aumento do teor de dióxido de carbono corresponde a um aumento da pressão de transição, com exceção da curva a 30°C, onde ocorre um pequeno declínio em $x_{\text{CO}_2} = 0,85$.

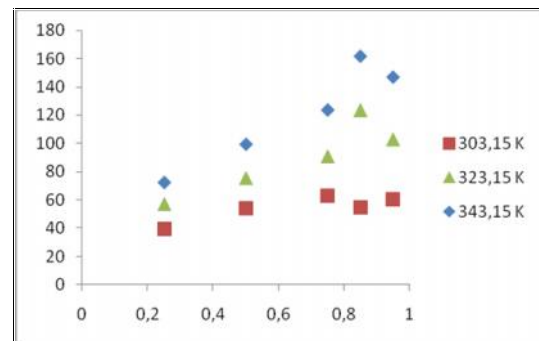


Figura 4: Diagrama Px para o sistema F1/FP/ CO_2 , com 1% (m/m) F1: FP, a 30, 50 e 70°C.

3.3. F2 + FP + CO_2

Assim como no sistema anterior (F1/FP/ CO_2), pontos de bolha foram observados para todas as composições na temperatura de 30°C, enquanto que nas temperaturas de 50 e 70°C foram observados pontos de orvalho, excetuando-se com 75% de CO_2 que apresenta também uma transição LV-bolha a 50°C.

A Figura 5 exibe pontos de pressão de bolha a 30°C, evidenciando o efeito da composição sobre a visualização da transição de fases, ao comparar o sistema com 25% e 50% de CO_2 . Neste, a visualização da transição de fase tornou-se mais difícil, devido à maior quantidade da mistura F2/FP.

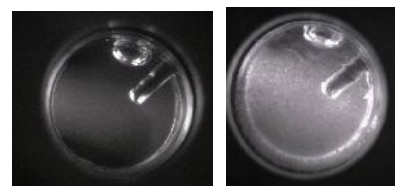


Figura 5: Transições de ponto de bolha a 30°C em $x_{\text{CO}_2} = 0,25$ e 0,5 no sistema F2/FP/ CO_2 .



A Figura 6 apresenta o diagrama Px para o sistema F2/FP/CO₂, com 1% (m/m) F2: FP, a 30, 50 e 70°C. Assim como os demais sistemas apresentados, observa-se que o aumento do teor de dióxido de carbono corresponde ao aumento da pressão de transição. O efeito da temperatura também é percebido, partindo do mesmo princípio que quando a temperatura é aumentada há maior quantidade de interações entre as moléculas, ocasionando a expansão do sistema.

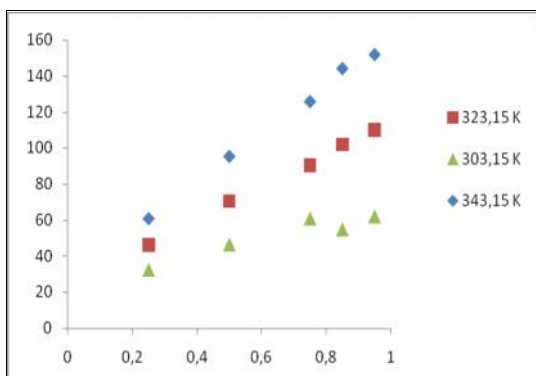


Figura 6: Diagrama Px para o sistema F2/FP/CO₂, com 1% (m/m) F1: FP, a 30, 50 e 70°C.

3.4. F1+ F2+ FP + CO₂

Assim como os sistemas F1/FP/CO₂ e F2/FP/CO₂, o sistema F1/F2/FP/CO₂ apresentou nas composições de 25 e 50% de CO₂, transições do tipo bolha em todas as isótermas. Em xCO₂ = 0,75, 0,85 e 0,95 o tipo de transição observado foi ponto de orvalho. O desvio máximo para as medidas obtidas foi de 1,5 bar, com 95% de CO₂ a 50°C.

A Figura 7 e Figura 8 apresentam as transições de ponto de bolha e de orvalho, respectivamente. Na primeira percebe-se um sistema homogêneo (à esquerda), em pressão de aproximadamente 180 bar, seguida do surgimento de uma bolha na fase líquida (à direita), cuja definição caracteriza a transição do tipo bolha. Na Figura 9, tem-se a transição do tipo orvalho, identificada

após turvação da mistura por toda a célula.

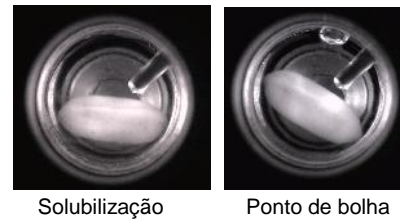


Figura 7: Transição de ponto de bolha em xCO₂= 0,75, a 30°C, do sistema F1/F2/FP/CO₂.

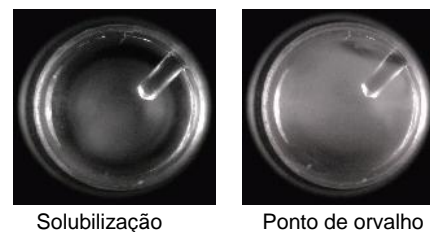


Figura 8: Transição de ponto de bolha em xCO₂= 0,95, a 70°C, do sistema F1/F2/FP/CO₂.

O diagrama PX da Figura 9 aponta as curvas de transição de fases do sistema F1/F2/FP/CO₂ a 30, 50 e 70°C. Observa-se que a 30 e 50 °C as curvas possuem comportamento em concordância ao tipo de equilíbrio observado, equilíbrio líquido vapor. Em soma, excetuando-se a curva a 30°C, percebe-se que o incremento da pressão de transição é superior em composições acima de 75% de CO₂. Por fim, nota-se que a curva obtida para a condição de 70°C gera indícios de uma zona de equilíbrio líquido-líquido, apesar do mesmo não ter sido observado. Uma investigação adicional, nessa região, poderia elucidar esse comportamento.

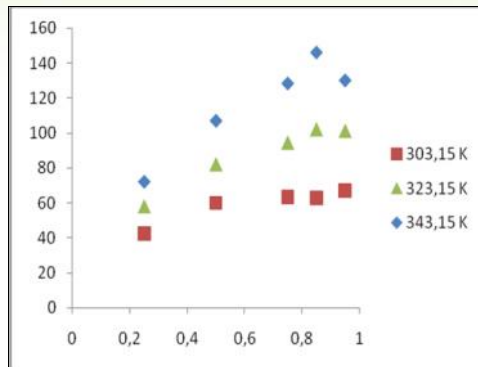


Figura 9: Diagrama Px para o sistema F1/F2/ FP/CO₂, com 1% (m/m) F1: FP, a 30, 50 e 70°C.

4. CONCLUSÕES

Seguindo o procedimento experimental baseado no método sintético visual, foram obtidos durante a fase experimental do projeto dados de ELV para as misturas octano/FP/CO₂, F1/FP/CO₂, F2/FP/CO₂ e F1/F2/ FP/CO₂ nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. Cada pressão de transição de fases observada foi resultado de uma média aritmética entre duas medidas. Pontos de bolha e de orvalho foram identificados para toda a faixa experimental investigada através do surgimento de bolhas ou turvação do sistema, respectivamente.

De modo geral, percebeu-se a influência da temperatura e da fração de CO₂ sobre as transições de fases em todas as condições experimentais. Quanto maior a temperatura, maior a pressão de transição de fases. O mesmo paralelo foi observado quanto ao teor de CO₂: quanto maior o teor de CO₂ na mistura, maior a pressão de transição de fases. Contudo, o aumento da quantidade de CO₂ dificultou a identificação do tipo de transição de fases nos sistemas investigados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, T. *Equations of State and PVT Analysis: Applications for Improved*

Reservoir Modeling. Houston: Gulf Publishing Company, 2007.

AHMED, T.; MEEHAN, D, N. *Advanced Reservoir Management and Engineering*. 2^a, ed, Waltham: Gulf Professional Publishing, 2012.

CORAZZA, M. L.; FILHO, L.C.; ANTUNES, A.C.O.; DARIVA, C. *High Pressure Phase Equilibria of the Related Substances in the Limonene Oxidation in Supercritical CO₂*. Universidade Estadual de Maringá. J. Chem. Eng. Data 2003, 48, 354-358

DAMASCENA, J. A. “*As Imensas Jazidas do Pré-sal e suas Incertezas*”. MedQuímica, Ago, 2010, Disponível em: <<http://portalmedquimica.com.br/imprimeTexto.php?id=115>>, Acesso em: 10 nov, 2012.

DANESH, A. *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Amsterdam: Elsevier, 2007.

DOHRN, R.; PEPPER, S.; FONSECA, J. M. S. *High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004)*. Fluid Phase Equilibria, 288, 2010. 1-54.

EUBANK, P. T.; WU, C. H.; ALVARADO, J. F. J.; FORERO, A.; BELADI, M. K., 1994. Measurement and prediction of three-phase water/hydrocarbon equilibria. *Fluid Phase Equilibria*. Vol 102, 181-203.

LUCAS, M. A., 2013. *Equilíbrio de fases a alta pressão em sistemas envolvendo petróleo e CO₂*. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, pp, 1-92.

MEHL, A., 2009. *Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos e CO₂ Supercrítico*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, pp, 1-230.



SILVA, J.N.C., 2011. ***Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos, água e dióxido de Carbono.*** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

WHITSON, C. H.; BRULÉ, M. R. ***Phase Behavior - SPE Monograph Henry L. Doherty Series, Richardson: SPE, v, 20, 2000.***