

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE SISTEMAS NO PRÉ-SAL CONTENDO CO₂, N-HEXADECANO E ÁGUA

F. M. CAVALCANTI¹, F. L. P. PESSOA² e L. DANIELSKI¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: fbcaval@hotmail.com

RESUMO – O termo Pré-sal é usado para designar o conjunto de rochas no subsolo, localizadas abaixo de uma extensa camada de sal, podendo chegar a mais de 7 mil metros de profundidade abaixo do nível do mar, com potencial para geração e acúmulo de petróleo. Com a descoberta dos reservatórios na camada do Pré-sal, a indústria petrolífera brasileira encontra-se voltada para este novo desafio: novas tecnologias resistentes à corrosão, a altas temperaturas e a altas pressões estão sendo desenvolvidas. Frente a este cenário, o estudo do comportamento de fases de sistemas relacionados a esta camada torna-se fundamental para as etapas de projeto e otimização. Sendo assim, modelou-se o sistema binário composto por CO₂ + n-hexadecano e o sistema ternário formado por água + n-hexadecano + CO₂ utilizando a equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz. Uma boa correlação entre os dados experimentais e os calculados foi obtida para o sistema binário.

1. INTRODUÇÃO

O termo Pré-Sal refere-se a um conjunto de rochas localizadas no subsolo marinho, situadas abaixo de uma extensa camada de sal, podendo alcançar mais de 7 mil metros de profundidade abaixo do nível do mar, conforme mostra a Figura 1, com potencial para geração e acúmulo de petróleo (PETROBRAS, 2014 a). Com a descoberta dos reservatórios do Pré-Sal, a indústria petrolífera brasileira encontra-se direcionada para este novo desafio tecnológico, que deve consolidar a autossuficiência brasileira no combustível fóssil, além de obter reservas estratégicas e poderio para exportação, elevando o Brasil a um novo patamar no cenário mundial de produção de petróleo (PETROBRAS, 2014 b).

Vale salientar que o termo “pré” faz referência a temporalidade geológica, e não à profundidade. Durante o decorrer do tempo, as rochas do Pré-Sal foram sendo depositadas antes da camada de sal que as cobrem (PETROBRAS, 2014 b). Esta camada de sal, que é uma região delicada da perfuração, atinge espessuras de até 2 mil metros em certas áreas (PETROBRAS, 2014 a).

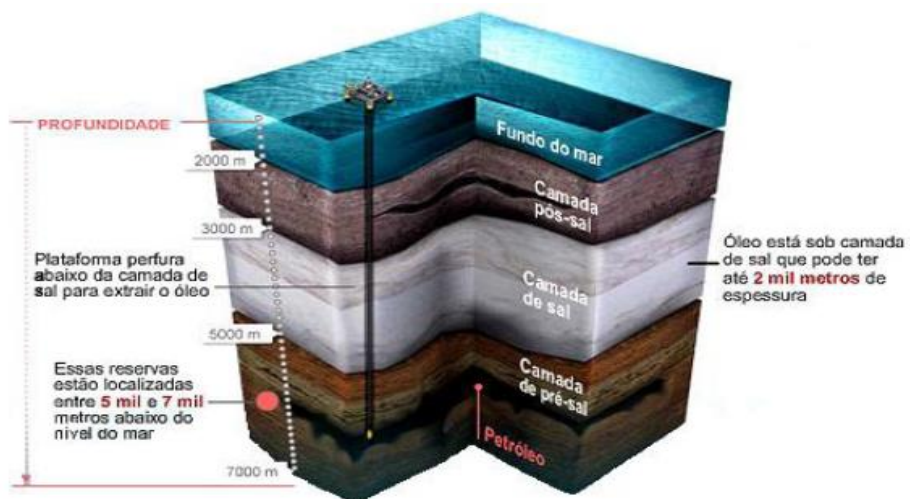


Figura 1 – Representação esquemática da localização do Pré-Sal (VEJA, 2009)

De acordo com as descobertas, as rochas do Pré-sal se estendem por 800 quilômetros do litoral brasileiro, desde Santa Catarina até o Espírito Santo, conforme mostra a Figura 2, nas quais se encontram grandes volumes de óleo leve (bem diferente do óleo pesado encontrado no resto do país). Por exemplo, na área do Pré-sal da Bacia de Santos, identificou-se óleo com densidade de 28,5°API, baixa acidez e baixo teor de enxofre. Tais características elevam o seu valor de mercado, gerando derivados mais finos e poluindo menos quando é refinado (PETROBRAS, 2014 b).



Figura 2 – Área do Pré-sal do litoral brasileiro (VEJA, 2009)

O início da produção nesses reservatórios deu-se na Bacia de Campos em 2008 e tem-se uma estimativa de se alcançar uma produção diária superior a 1 milhão de barris de óleo nas áreas do Pré-Sal em 2017 (PETROBRAS, 2014 a). Diariamente, são produzidos 400 mil barris nas bacias de Santos, com três plataformas, e de Campos, com seis plataformas (PETROBRAS, 2014 b). No dia 27 de fevereiro de 2014, atingiu-se um novo recorde de produção no Pré-Sal com 412 mil barris de petróleo por dia, obtido com apenas 21 poços produtores (G1, 2014).

Porém, não só benefícios estão surgindo com o Pré-sal, mas também certas complicações na exploração desses reservatórios em lâminas d'água ultra profundas (mais de 1.500 metros). Uma das desvantagens é o forte desprendimento de dióxido de carbono (CO_2) que ocorre na etapa de perfuração dessa camada de sal. A reinjeção do CO_2 nos reservatórios de onde foram produzidos aparece como uma adequada solução do ponto de vista ambiental, e acarreta num aumento da produção de óleo devido à elevação de pressão no reservatório (Campos, 2009).

Novas tecnologias resistentes à corrosão, a altas temperaturas e a altas pressões estão sendo desenvolvidas para superar os desafios da produção de tal óleo (Campos, 2009). E frente a este cenário, torna-se fundamental a identificação das possíveis fases existentes entre as substâncias encontradas nos reservatórios do Pré-sal. Para esta caracterização, faz-se primordial um estudo do comportamento das fases em função das condições de temperatura e pressão que as mesmas encontram-se submetidas (faixas de 60 a 150°C e 200 a 700 bar). Neste aspecto, são fundamentais modelos termodinâmicos aptos a prever o comportamento das fases dos sistemas de interesse.

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo termodinâmico com base em equações de estado cúbica e não cúbica, como por exemplo Peng-Robinson e PC-SAFT, a partir de dados da literatura, a fim de descrever o comportamento de sistemas presentes nos reservatórios do Pré-Sal.

A obtenção do diagrama de fases dos sistemas envolvidos é fundamental para as etapas de projeto e otimização. Portanto, será possível se ter um melhor conhecimento, por exemplo, para a escolha de materiais para a fabricação de equipamentos de perfuração, para o estudo do escoamento de fluidos nos reservatórios e para a escolha de fluidos de injeção para a recuperação de poços.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Campos (2009) estudou o comportamento de fases de sistemas binários e ternários formados por hexadecano, água de produção (presença de eletrólitos), CO_2 e CH_4 , concluindo que a melhor estratégia para estimação dos parâmetros de modelos que utilizam equações de estado cúbica (PR-VDW) foi a correlação dos dados a baixas pressões e predição dos dados a altas pressões.

No mesmo ano, Mehl (2009) estudou o equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico, utilizando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson e regras de misturas do tipo van der Waals. Concluiu que o modelo desenvolvido era capaz de correlacionar os dados, exceto quando a concentração de CO_2 era alta.

Nascimento (2010) percebeu que a velocidade do som assume valores consideravelmente diferentes nos três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso, utilizando tal propriedade para detectar mudanças de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos, que são por vezes difíceis de serem observados com os métodos PVT clássicos, principalmente em fluidos de reservatórios opacos como os situados na camada do pré-sal. A partir das definições termodinâmicas para os coeficientes de compressibilidade e utilizando as equações de estado PR e Lee-Kesler com regras de mistura

Spencer-Danner e Lee-Kesler, ele realizou uma modelagem termodinâmica com o cálculo da velocidade do som e percebeu que os resultados obtidos por PR foram melhores que os de Lee-Kesler quantitativamente.

Li *et al.* (2001) acoplaram o modelo LIFAC à equação de estado de PSRK na determinação de equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos, onde o cálculo da energia de Gibbs em excesso está presente nas regras de mistura através de contribuição de grupos. Os resultados das solubilidades de gases, como o CO_2 e o CH_4 , em sistemas aquosos eletrolíticos com NaCl foram satisfatórios nas condições estudadas: 290-530 K e 0,1 a 70 MPa com concentração do sal de até 6 M.

Trusler *et al.* (2013) estudaram o equilíbrio de fases do sistema binário formado por CO_2 e H_2O com eletrólitos NaCl e KCl num intervalo de temperaturas entre 323,15 K a 423,15 K e com pressões de até 18 MPa. Eles utilizaram a abordagem γ - ϕ para modelar o comportamento de fases dos sistemas, com a equação de estado de PR para descrever a fase vapor e o NRTL para eletrólitos para a fase líquida. O modelo proposto foi consistente com estudos anteriores, mas devido à falta de bons dados experimentais para altas temperaturas e pressões, existiram lacunas no que se diz respeito a precisão.

3. METODOLOGIA

No interior desses reservatórios, identifica-se um contato direto entre gás, óleo e água de produção a altas pressões e temperaturas, conforme mostra a Figura 3. Normalmente, em estudos teóricos sobre as propriedades médias desse petróleo, o óleo pode ser aproximado por um ou mais hidrocarbonetos, enquanto que o gás pode ser representado pelo CO_2 ou CH_4 . Na água de produção, observa-se a presença de eletrólitos, principalmente, os sais de cloreto, o que dificulta ainda mais a modelagem termodinâmica.

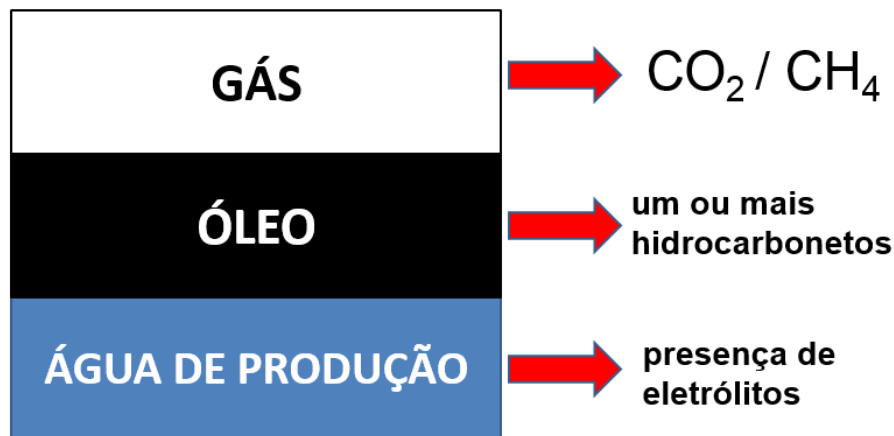


Figura 3 – Representação simplificada dos sistemas sobre estudo nos reservatórios do Pré-Sal

A metodologia do trabalho pode ser dividida em:

- *Escolha dos Dados Experimentais*: Comparação entre os dados obtidos na literatura, criando assim um banco de dados experimentais de interesse.
- *Implementação do Modelo Termodinâmico*: Desenvolvimento e implementação em computador, em linguagem adequada, do modelo termodinâmico e validação do mesmo, bem como do programa computacional para estimação dos parâmetros.
- *Avaliação do Modelo Termodinâmico*: Obtenção dos parâmetros de interação energéticos entre os compostos presentes nos sistemas de predição do comportamento de fases.

A pesquisa está em fase de desenvolvimento, mas algumas correlações já foram realizadas utilizando o software Phase Equilibria 2000 (Pfohl *et al.*, 2000).

Primeiramente, considerou-se o sistema binário formado por CO₂ e n-hexadecano, este último representando as propriedades médias da fase óleo. Os dados experimentais foram obtidos de Brunner *et al.* (1994) conforme ilustra a Tabela 1. Posteriormente, foi considerado o sistema ternário composto por água, n-hexadecano e CO₂, cujos dados experimentais foram também extraídos de Brunner *et al.* (1994) conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 1 – Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário
CO₂(1) + n-hexadecano(2) (Brunner *et al.*, 1994).

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Fase Líquida x ₁	Fase Vapor y ₁
101	473,15 (200°C)	0,440	0,995
151		0,566	0,993
201		0,693	0,988
226		0,726	0,983
257		0,796	0,971

Tabela 2 – Dados de equilíbrio líquido-líquido-vapor para o sistema ternário
água(1) + n-hexadecano(2) + CO₂(3) (Brunner *et al.*, 1994).

P (bar)	T (K)	Fase Óleo		Fase Aquosa		Fase Vapor	
		x ₁ ^I	x ₂ ^I	x ₁ ^{II}	x ₂ ^{II}	y ₁	y ₂
201	473,15 K (200°C)	0,0	0,307	-	-	0,0	0,011
		0,026	0,299	-	-	0,020	0,012
		0,108	0,271	-	-	0,101	0,011
		-	-	0,970	0,0	0,180	0,0
		0,162	0,412	0,981	0,009	-	-
		0,172	0,255	0,979	0,008	0,176	0,021

Para a modelagem termodinâmica, utilizou-se a equação de estado de Peng-Robinson conjuntamente com a Regra de Mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP).

4. RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

Através do modelo termodinâmico proposto, obteve-se o diagrama de fases do sistema binário CO_2 + n-hexadecano como mostra a Figura 4. Pelo gráfico, observa-se uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados. O uso da equação de estado de Peng-Robinson para o sistema se fez bastante satisfatório. O parâmetro de interação binário foi estimado pelo PE 2000: $k_{12} = 0,0649$.

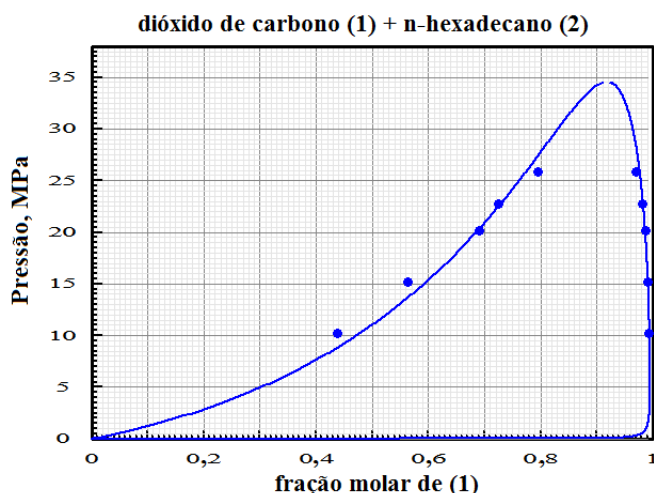


Figura 4 – Diagrama de fases para o sistema binário CO_2 + n-hexadecano

Do mesmo modo, foi obtido o diagrama de fases do sistema ternário água + n-hexadecano + CO_2 como mostra a Figura 5. Utilizaram-se os seguintes valores para os parâmetros de interação binária: $k_{12} = 0,2460$, $k_{13} = 0,1213$ e $k_{23} = 0,1288$ (Brunner *et al.*, 1994). A escolha da equação de estado de Peng-Robinson resultou numa não tão satisfatória correlação entre o modelo e os dados experimentais.

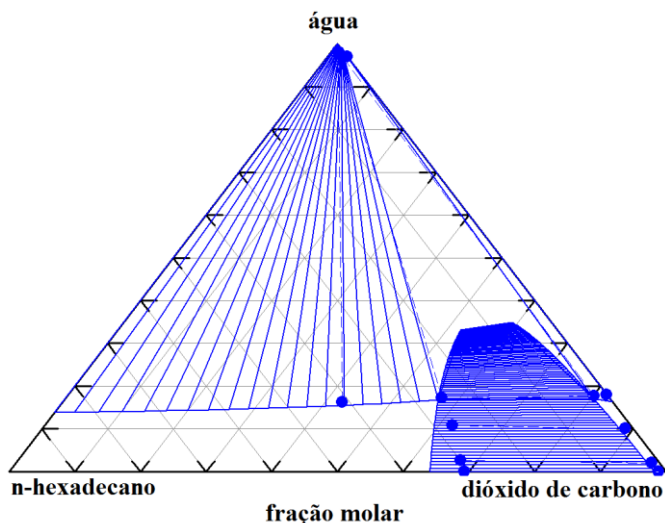


Figura 5 – Diagrama de fases para o sistema ternário água + n-hexadecano + CO_2

5. CONCLUSÕES

A utilização da equação de estado de Peng-Robinson se mostrou apropriada para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio do sistema binário em estudo, porém seu uso não se fez muito adequado para o sistema ternário escolhido. Para o prosseguimento do trabalho, tem-se o intuito de levar em consideração o efeito dos eletrólitos na modelagem termodinâmica e de obter os valores de desvios entre dados experimentais e dados calculados. Além disso, outras abordagens da representação do sistema em estudo estão a ser consideradas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Programa de Formação de Recursos Humanos N°28 (PFRH-28 ANP/PETROBRAS) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pelos recursos financeiros e ao Professor Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Professor Titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e coordenador do Programa de Recursos Humanos N°13 da ANP (PRH-13) da referida Universidade, pela parceria e pelo incentivo na pesquisa.

7. REFERÊNCIAS

BRUNNER, G.; TEICH, J.; DOHRN, R. Phase Equilibria in Systems Containing Hydrogen, Carbon Dioxide, Water and Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v.100, p. 253-268, 1994.

CAMPOS, C.E.P.S. Estudo do equilíbrio de Fases do Sistema Ternário Gás + Hexadecano + Água de Produção: Dados experimentais e Modelagem Termodinâmica. Tese (Doutorado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

G1, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/negocios/noticia/2014/03/petrobras-bate-novo-recorde-de-producao-no-pre-sal.html>>. Acesso em: 08 de abril de 2014 às 22:00

LI, J., TOPPHOFF; M., FISCHER, K.; GMEHLING, J. Prediction of Gas Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems Using the Predictive Soave-Redlich-Kwong Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.40, pp.3703-3710, 2001.

MEHL, A. Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico. Tese (Doutorado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

NASCIMENTO, F. P., Estudo teórico e experimental da velocidade do som em sistemas

contendo hidrocarbonetos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

PETROBRAS, 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>>. Acesso em: 08 de abril de 2014 às 22:00.

PETROBRAS, 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 08 de abril de 2014 às 22:00.

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. *PE 2000 – A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria*. 1st Ed. München, Germany: Herbert Utz Verlag, 2000.

TRUSLER, J.P.M.; HOU, S.X.; MAITLAND, G.C. Phase equilibria of (CO₂ + H₂O + NaCl) and (CO₂ + H₂O + KCl): Measurements and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.78, p. 78-88, 2013.

VEJA, 2009. Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/em-profundidade/pre-sal/>>. Acesso em: 08 de abril às 22:00.