

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO MÍNIMA DE MISCIBILIDADE DO CO₂ EM ÓLEOS ATRAVÉS DO *RISING BUBBLE APPARATUS*

Rocha, P. S.¹; Correia, J. S.²; Ribeiro, A. L.³; Menezes, P. R.⁴

¹ Laboratório de Petróleo e Gás Natural (LAPEG) – Centro de Estudos em Petróleo e Gás Natural (CEPGN) – Universidade Salvador (UNIFACS), Av. Cardeal da Silva, 132, Federação, Salvador-BA, CEP 40220-141, psrocha@petrobras.com.br

² james@unifacs.br

³ alessandra.ribeiro@unifacs.br

⁴ kobda@unifacs.br

Resumo – A injeção miscível de CO₂ tem sido largamente empregada na recuperação avançada de petróleo e a pressão mínima de miscibilidade (PMM) é um parâmetro chave para determinar a aplicabilidade desse tipo de método. O LAPEG do CEPGN-UNIFACS dispõe do único *rising bubble apparatus* (RBA) existente no Brasil, equipamento utilizado para a determinação da PMM de gases em líquidos, a partir da observação do comportamento da bolha de gás (CO₂ neste estudo) injetado num tubo delgado preenchido com fluido (neste caso, amostras de óleo). Evidências experimentais no RBA indicam que mudanças na aparência da bolha ascendente são controladas basicamente por variações na tensão interfacial que ocorrem à medida que componentes são transferidos entre as fases líquida e gasosa. A dinâmica do movimento da bolha num óleo é tratada através da abordagem de grandezas adimensionais e de um modelo de difusão simplificado das variações da composição durante a ascensão da bolha.

Palavras-Chave: recuperação avançada de petróleo, pressão mínima de miscibilidade; injeção de gás carbônico; *rising bubble apparatus*.

Abstract – The CO₂ flooding has been largely used in enhanced oil recovery and the minimum miscibility pressure (MMP) is a key parameter to determine the applicability of this method. The LAPEG at CEPGN-UNIFACS has the only rising bubble apparatus (RBA) operating in Brazil, which is used to determine the MMP of gases in liquids from the observed behavior of a rising gas bubble (CO₂ in this study) injected in a thin glass tube containing a fluid (oil samples in this case). Experimental evidences in the RBA indicate that changes in the rising bubble appearance are basically controlled by changes in the interfacial tension as components are transferred between liquid and gas phases. The dynamic of the bubble displacement into the oil is considered through an approach of dimensionless numbers and a simplified diffusion model of compositional changes during the bubble ascension.

Keywords: enhanced oil recovery, minimum miscibility pressure, carbon dioxide injection, rising bubble apparatus.

1. Introdução

O método de injeção de gás em reservatórios tem sido largamente usado nos últimos tempos para aumentar a recuperação de óleo. Como o gás injetado não está inicialmente em equilíbrio com o óleo nas condições de reservatório, o contato entre as fases resulta em transferência de massa e, portanto, mudanças nas propriedades das duas fases. O deslocamento do óleo pelo gás torna-se altamente eficiente quando as propriedades do gás em avanço e do óleo deslocado se tornam similares, ou seja, as duas fases alcançam a miscibilidade completa e a interface líquido-vapor desaparece. O deslocamento miscível tem eficiência próxima a 100% à medida que o desaparecimento dessa interface elimina a retenção de óleo nos poros.

A injeção miscível de CO₂ é empregada na recuperação avançada de petróleo e a pressão mínima de miscibilidade (PMM) é um parâmetro chave para determinar a aplicabilidade desse tipo de método. A PMM é a menor pressão na qual o gás de injeção atinge a miscibilidade com o óleo do reservatório. Dessa forma, a PMM do CO₂ num óleo se constitui em um importante parâmetro de seleção de reservatórios para projetos de injeção com CO₂. Para a recuperação ser adequada, um reservatório candidato deve ser capaz de suportar uma pressão média do reservatório maior do que a PMM do CO₂. Um conhecimento da PMM do CO₂ é também importante quando se seleciona um modelo para prever ou simular o desempenho do reservatório como resultado da injeção de CO₂.

Na segunda metade do século XX, três tipos de procedimentos experimentais passaram a ser usados para determinar os limites de miscibilidade entre um fluido de injeção e óleo: diagramas ternários, diagramas de pressão *versus* composição (cujos dados experimentais são obtidos em célula PVT) e testes de deslocamento em *slim-tubes*, utilizados para determinar PMM em deslocamentos de óleo por gás. No entanto, no início dos anos 80 foi desenvolvido um método alternativo, o *rising bubble apparatus* (RBA), que permite determinar a PMM de forma mais eficaz e com menores custos. Pode-se ainda determinar a PMM utilizando-se uma medida direta da tensão interfacial entre os fluidos. Neste trabalho, foi utilizado o RBA, método desenvolvido por Christiansen e Haines (1987). A vantagem do experimento no RBA é que ele pode ser realizado muito mais rapidamente que experimentos realizados num *slim-tube* (os quais duram cerca de duas semanas para cada amostra de óleo).

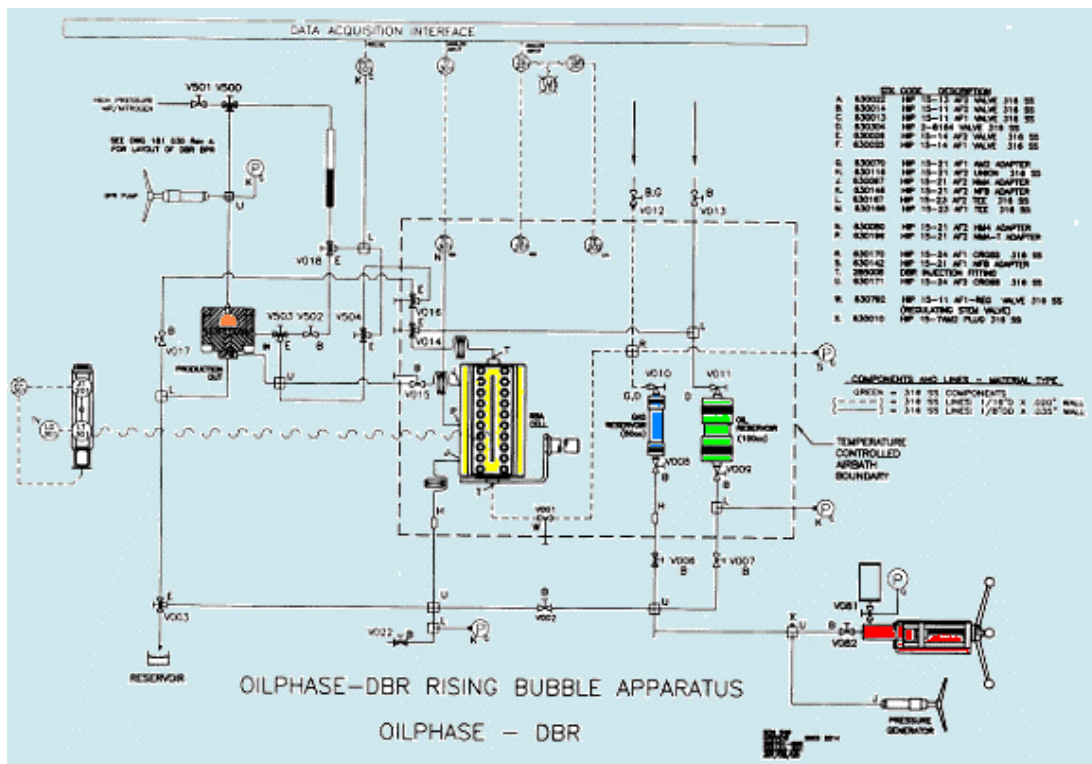


Figura 1 – Esquema da aparelhagem do RBA

2. Determinação Experimental da PMM em um RBA

No RBA a miscibilidade ocorre por múltiplos contatos de uma bolha ascendente de gás num tubo delgado contendo óleo, principalmente através da extração de hidrocarbonetos intermediários do óleo para a fase gasosa. Nesse equipamento o desenvolvimento da miscibilidade pode ser observado visualmente. A PMM é determinada pela observação do formato da bolha de gás que ascende no óleo em diferentes pressões, para uma dada temperatura (Mihcakan e Poettmann, 1994).

2.1. Descrição do Equipamento

O RBA é basicamente composto de um tubo de vidro delgado montado em uma célula de alta pressão com temperatura controlada. O tubo de vidro é achatado para uma melhor visualização do deslocamento da bolha no óleo. Uma agulha vazada é montada no fundo do aparato; através desse orifício as bolhas de gás são injetadas no tubo de vidro. O equipamento ainda possui dois cilindros para armazenamento dos fluidos (óleo e gás), uma bomba de deslocamento positivo, uma unidade de controle de temperatura e manômetros. Para se ter um registro permanente do comportamento da bolha enquanto ela ascende na coluna de óleo, a montagem inclui uma câmera de vídeo posicionada paralelamente ao caminho que a bolha percorrerá no tubo de vidro, o que permite uma perfeita visualização de todo o deslocamento da bolha. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do RBA existente no Laboratório de Petróleo e Gás Natural (LAPEG) da UNIFACS. O comportamento da bolha é monitorado através de um sistema de vídeo. A imagem ampliada da bolha é monitorada num monitor e gravada num videocassete para posterior visualização, o que permite retroceder a imagem gravada, quadro a quadro ou em qualquer velocidade desejada, para uma avaliação mais detalhada do comportamento da bolha. Os experimentos são realizados à temperatura e pressão constantes, podendo-se variar a pressão para cada experimento.

2.2. Procedimento Experimental

Inicialmente, a célula com o tubo de vidro e a agulha é preenchida com água destilada e deionizada. Em seguida, o óleo é injetado no tubo de vidro para deslocar a água até que a interface água/óleo esteja um pouco abaixo da região achatada do tubo. Portanto, a porção circular inferior do tubo fica preenchida com a água, enquanto que o restante do tubo (parte delgada) contém o óleo. A pressão dentro da célula pode ser ajustada para o nível desejado pela adição ou remoção de água. Ajusta-se a temperatura de acordo com as condições de reservatório. A primeira pressão do teste pode ser estimada a partir de uma correlação disponível para o cálculo da PMM. Inicia-se com uma pressão inferior à PMM esperada e repete-se o teste com pressões crescentes. Após o ajuste da pressão, injeta-se o gás e uma bolha é formada na extremidade da agulha que está em contato com a fase aquosa. Quando as forças de empuxo que suspendem a bolha excedem as forças de adesão que seguram a bolha na agulha, a bolha sobe através da água, através da interface água-óleo e atravessa a coluna de óleo. O deslocamento da bolha é gravado no videocassete acoplado ao sistema. Após a subida de duas bolhas, o óleo já contaminado deve ser substituído por um novo volume do óleo vivo armazenado no cilindro. Eventuais precipitações de componentes mais pesados do óleo (asfaltenos) não comprometem a realização do experimento. Para um par gás-óleo, os experimentos são repetidos em uma faixa de pressões. Na interpretação dos resultados, a PMM é inferida qualitativamente a partir do comportamento da bolha ascendente na coluna de óleo, o qual varia significativamente em função da pressão do sistema e pode ser dividido em três padrões distintos, os quais já haviam sido constatados por Elsharkawy *et al* (1996) e Dong *et al* (2000 e 2001):

- pressões muito inferiores à PMM: a bolha mantém sua forma inicial aproximadamente esférica (elevada tensão interfacial entre as fases) à medida que ascende no óleo, embora seu volume diminua com transferências do gás para a fase líquida. À medida que a pressão se aproxima da PMM, a bolha passa a adquirir um formato de ogiva, mantendo a forma esférica no topo, mas com sua região inferior passando a ficar achatada ou ondulada;
- na PMM ou em pressões ligeiramente superiores: uma cauda se desenvolve rapidamente na porção inferior da bolha ascendente (significativa redução na tensão interfacial entre as fases). Então, começando do fundo da bolha, a interface gás/óleo desaparece e o conteúdo da bolha dispersa rapidamente no óleo. Este tipo de comportamento sugere um processo de miscibilidade por múltiplos contatos e não uma miscibilidade a primeiro contato, já que a bolha não dispersou imediatamente quando entrou em contato com o óleo na interface de óleo/água. Durante este processo de múltiplos contatos, o volume da bolha é quase constante (um inchamento de 10 a 20 % é comum) até que a interface comece a se deteriorar;
- pressões muito superiores à PMM: a bolha ascendente dispersará mais rapidamente no óleo, podendo dispersar imediatamente após alcançar a interface água/óleo no tubo de vidro (miscibilidade ao primeiro contato).

Vale salientar que a formação de “cauda” na bolha não é condição essencial para a ocorrência de miscibilidade. Para alguns óleos, a formação da cauda pode não ser observada na bolha ascendente durante os experimentos no RBA. Contudo, em pressões mais elevadas a bolha desaparecerá no início do tubo de observação, o que indicará uma pressão experimental muito superior à PMM. Isso sugere apenas que o mecanismo de vaporização não é preponderante, ou é inexistente, no desenvolvimento da miscibilidade entre o CO₂ e a amostra de óleo analisada (um mecanismo de condensação ou um mecanismo misto estará controlando o fenômeno). A metodologia utilizada para as determinações experimentais da PMM realizadas através do RBA foi a mesma adotada por Srivastava e Huang (1998):

- a bolha ascendente de CO₂ passa a apresentar uma “cauda” quando a pressão utilizada na análise se aproxima da PMM (fenômeno que indica a ocorrência do mecanismo de miscibilidade por vaporização – ver Figura 2), devido ao desaparecimento das tensões na interface gás-óleo na parte inferior da bolha;
- ao se atingir a PMM, a bolha não ascende até o topo do tubo de vidro, desaparecendo na sua extremidade superior (a cauda eventualmente formada se degrada, dispersando o conteúdo da bolha no óleo);
- o desaparecimento da bolha logo na parte inferior do tubo de vidro indica pressões muito superiores à pressão de miscibilidade;
- bolhas que atravessam todo o tubo de vidro sem desaparecerem indicam pressões muito inferiores à pressão de miscibilidade (prevalecem os formatos esféricos da bolha).



Figura 2 - Determinação da PMM de CO₂ puro em uma amostra de óleo no RBA do LAPEG/UNIFACS.

3. Modelagem do Fenômeno

Zhou e Orr (1998) apresentaram evidências experimentais de que mudanças na aparência da bolha ascendente num RBA são controladas basicamente por variações na tensão interfacial que ocorrem à medida que componentes são transferidos do óleo para a bolha. Além disso, descreveram um modelo de difusão simplificado de variações da composição durante a ascensão da bolha. Nesse modelo, o formato de uma bolha ascendente em um líquido depende do tamanho da bolha e das propriedades físicas do meio, as quais estão correlacionadas por dois números adimensionais:

$$R_e = \frac{\rho_L d_e v_b}{\mu_L} \quad (\text{número de Reynolds}) \quad (1)$$

$$B_o = \frac{(\rho_L - \rho_g) g d_e^2}{\sigma} \quad (\text{número de Bond ou Eotvos}) \quad (2)$$

onde d_e é o diâmetro da esfera de volume equivalente, v_b é a velocidade da bolha, ρ_L e ρ_g são as massas específicas do líquido (óleo) e do gás, μ_L é a viscosidade da fase líquida e σ é a tensão interfacial. R_e expressa a razão entre forças inerciais e viscosas, enquanto que B_o expressa a razão entre a força gravitacional e a tensão interfacial. Dong *et al* (2001) avaliaram a dinâmica do movimento de uma bolha ascendente num tubo através da abordagem da grandeza adimensional denominada número capilar:

$$N_c = \frac{\mu \cdot v}{\sigma} \quad (3)$$

onde μ é a viscosidade da fase líquida, v é a velocidade da bolha e σ é a tensão interfacial. A bolha pode ter um formato constante se o número capilar for suficientemente pequeno. Para números capilares elevados, à medida que a bolha ascende no tubo com óleo, ela fica alongada e ocorre a formação da cauda na sua parte inferior. Nos testes com o RBA a

viscosidade do óleo e a velocidade da bolha não variam muito com a pressão. Com o aumento da transferência de massa entre a bolha de CO₂ e o óleo, a tensão interfacial entre as fases diminui com o aumento da pressão. Quando a pressão atinge a PMM, a extração de componentes do óleo para a bolha de CO₂ aumenta rapidamente, resultando numa redução dramática na tensão interfacial. Após a fase rica em CO₂ ter extraído suficientemente os componentes intermediários do óleo, a bolha de CO₂ torna-se miscível com a frente de óleo e desaparece à medida que ascende.

De fato, bolhas pequenas com elevada tensão interfacial possuem formato esférico, enquanto que bolhas maiores com baixa tensão interfacial apresentam formato de ogiva, freqüentemente com cauda ou rastro oscilatório. As variações no formato da bolha estão estreitamente associadas à transferência de componentes entre a bolha e o óleo. Para sistemas gás/óleo, nos quais pode ocorrer miscibilidade por múltiplos contatos, as variações na tensão interfacial irão proporcionar o efeito mais significativo sobre a aparência da bolha.

Os mecanismos de transferência de massa através da interface gás-óleo não são triviais devido à complexidade dos formatos das bolhas e da dinâmica do escoamento. Considera-se que a transferência de massa através de uma interface estável é, em geral, dominada pela difusão molecular. Quando uma bolha de gás esférica ascende através de um óleo, o gás contido na bolha é submetido a uma circulação toroidal, ilustrada na Figura 3.

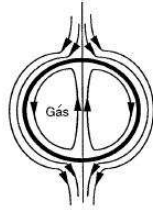


Figura 3. Padrões de fluxo interno e externo de uma bolha ascendente numa amostra de óleo.

À medida que o gás circula, ele entra em contato com óleo de composição original no topo da bolha e escoam em direção à parte inferior da bolha antes de retornar ao topo mais uma vez. Por outro lado, o óleo próximo à interface escoam no sentido inferior e se afasta da bolha após atingir a sua base. Para incluir esse escoamento em uma descrição simplificada da transferência de massa, deve-se assumir que a velocidade de circulação do gás próximo à interface é a mesma que a velocidade do escoamento do óleo próximo à interface, no sentido inferior. Considerando-se a transferência de massa ao longo da linha de corrente superficial dentro da bolha (Figura 3), no topo da bolha o gás entra em contato com óleo de composição original e então ambos os fluidos, gás e óleo, escoam em direção à parte inferior da bolha na mesma velocidade. Ao mesmo tempo, a difusão comanda o fluxo de componentes intermediários através da interface. Já na região inferior da bolha, o gás circula em direção ao topo e o óleo se afasta de sua superfície inferior. A transferência de componentes dentro da bolha deve ser controlada pela difusão devido às linhas de corrente estarem próximas umas das outras. Dessa forma, Zhou e Orr (1998) representaram a transferência de massa aproximadamente pela difusão para dentro, ou para fora, de uma esfera de volume equivalente, calculando a composição dentro da bolha (fase gasosa) pela solução das equações de difusão radial unidimensional descritas pela equação:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (4)$$

onde C_i é a concentração de componente i na fase gasosa ou líquida, D_i é o coeficiente de difusão e r é o raio de circulação da fase gasosa (Ex.: $r = 0,05$ cm). Para um período de tempo necessário para a bolha deslocar-se a distância equivalente a um diâmetro (Ex.: $t = 0,02$ s), as condições de contorno são:

$$C_{i_g} = k_i C_{i_L} \quad (5)$$

onde k_i é uma constante de equilíbrio que reflete o comportamento de fases do sistema (Ex.: $k_i = 10^{-5}$ cm²/s como um valor típico de sistemas líquidos), com:

$$C_{i_L} = C_{i,0} \quad (6)$$

quando $r = \infty$ ou no topo da bolha. $C_{i,0}$ é a concentração inicial do componente i na fase circundante. Então, para um subsequente período igual de tempo, o fluxo na superfície da bolha é considerado nulo e a difusão ocorre no sentido de igualar as concentrações dentro da bolha. Essa seqüência de tempo representa, simplificada, a porção da circulação no interior da bolha. Assim, no modelo idealizado por Zhou e Orr (1998) o formato da bolha foi desacoplado da transferência de massa e a geometria do problema foi significativamente simplificada. Os formatos da bolha muito diferentes do esférico criariam arraste na parte inferior da bolha resultando em maior mistura. Dessa forma, o modelo superestima o tempo para um sistema atingir uma dada tensão interfacial. Além disso, também foram negligenciadas as variações no diâmetro da bolha com a variação na quantidade total de componentes em seu interior. Apesar das simplificações, o modelo retém as características essenciais e uma escala de tempo aproximada para o processo de

transferência de massa. Os cálculos efetuados por Zhou e Orr (1998) indicam que a direção na qual os componentes intermediários se deslocam é muito importante para a observação do desenvolvimento da miscibilidade.

Estima-se que no sistema CO₂-óleo a transferência de componentes pode ocorrer em duas direções, da fase gasosa para a fase líquida (condensação) e do óleo para o gás (vaporização). À medida que o CO₂ injetado entra em contato com o óleo, uma parte do CO₂ irá dissolver na fase líquida (a bolha mantém a forma esférica, mas diminui seu volume). Uma vez que o gás injetado (CO₂ puro) não contém hidrocarbonetos, o metano e outros hidrocarbonetos intermediários irão vaporizar para a fase gasosa (rica em CO₂). Como resultado dessa transferência de massa bi-direcional, a fase gasosa será enriquecida por hidrocarbonetos leves e intermediários presentes originalmente no óleo (a bolha passa a ter a forma de ogiva com possível formação de uma cauda oscilatória). A fase gasosa irá conter uma porcentagem alta de metano após esse processo de múltiplos contatos com novas camadas de óleo original. A pressão necessária para esse gás misturar será maior do que a pressão necessária para o CO₂ extrair quantidades suficientes de componentes do óleo e, conseqüentemente, tornar-se miscível com o óleo (quando, então, a bolha desaparece).

4. Conclusões

A partir dos experimentos realizados com diversas amostras de óleo, pode-se relacionar as seguintes conclusões sobre a determinação experimental da PMM gás-óleo em um RBA:

1. O RBA disponível no LAPEG-CEPGN-UNIFACS pode medir PMM de até 10.000 psia a temperaturas de até 200 °C, sendo que a duração de cada experimento varia de 1h a 4h (quando já se tem a amostra de óleo vivo/recombinado). A disponibilidade de uma correlação para a determinação prévia da PMM como um valor estimativo inicial reduzirá sobremaneira o tempo do experimento, uma vez que as medições podem iniciar em valores de pressão já próximos ao valor esperado obtido através da correlação.
2. A eventual precipitação de asfaltenos não se constitui num fator impeditivo da realização das medições de PMM no RBA.
3. A determinação experimental da PMM no RBA, embora apresente resultados com boa exatidão e precisão, tem caráter qualitativo, uma vez que depende de avaliações visuais do comportamento da bolha ascendente, as quais podem variar com cada analista e, por isso, requer uma equipe muito bem treinada.
4. As variações no comportamento de uma bolha ascendente de CO₂, tais como diminuição de tamanho, mudança da forma geométrica, formação de cauda ou desaparecimento são critérios (qualitativos) que são utilizados na metodologia para a determinação da PMM do CO₂ numa amostra de óleo.
5. O formato da bolha ascendente durante os experimentos no RBA está vinculado às variações da tensão interfacial entre as fases gasosa (bolha) e líquida (óleo) provenientes de variações composicionais relacionadas à transferência de massa através da interface CO₂-óleo.
6. Os mecanismos de miscibilidade são quantificados através de um modelo simplificado.
7. Nos casos de miscibilidade por mecanismo misto (condensação/vaporização), ainda é necessário o aperfeiçoamento da metodologia de interpretação dos experimentos no RBA, de modo a trazer maior confiabilidade aos resultados obtidos.

5. Referências

- CHRISTIANSEN, R. L.; HAINES, H. K.; Rapid Measurement of Minimum Miscibility Pressure with the Rising-Bubble Apparatus; SPE 13114; SPE Reservoir Engineering, November, 1987.
- DONG, M.; HUANG, S.; DYER, S. B.; MOURITIS, F. M.; A Comparison of CO₂ Minimum Miscibility Pressure Determinations for Weyburn Crude Oil; *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 31, p. 13-22, 2001.
- DONG, M.; HUANG, S.; SRIVASTAVA, R.; Effect of Solution Gas in Oil on CO₂ Minimum Miscibility Pressure; *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 29, n. 11, November, 2000.
- ELSHARKAWY, A. M.; POETTMANN, F. H.; CHRISTIANSEN, R. L.; Measuring CO₂ Minimum Miscibility Pressures: Slim-Tube or Rising-Bubble Method?; American Chemical Society, *Energy & Fuels*, v. 10, p. 443-449, 1996.
- MIHCAKAN, M.; POETTMANN, F. H.; Minimum Miscibility Pressure, Rising Bubble Apparatus and Phase Behavior; SPE/DOE 27815, *9th Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, 1994.
- SRIVASTAVA, R. K.; HUANG, S. S.; New Interpretation Technique for Determining Minimum Miscibility Pressure by Rising Bubble Apparatus for Enriched-Gas Drives; SPE 39566, *SPE India Oil and Gas Conference and Exhibition*, New Delhi, 1998.
- ZHOU, D.; ORR, F. M.; Analysis of Rising-Bubble Experiments to Determine Minimum Miscibility Pressures; SPE 30786, *SPE Journal*, March, 1998.