

INVESTIGAÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ E H₂ EM RESERVATÓRIOS DEPLETADOS DE PETRÓLEO E GÁS

Data de aceite: 02/06/2023

Matheus Pinheiro

Universidade Federal da Bahia, UFBA

Alana Almeida da Costa

Universidade Federal da Bahia, UFBA

Rosana Fialho

Universidade Federal da Bahia, UFBA

Roberto J. B. Câmara

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, UFRB

Rui Lima

Laboratório de Petróleo e Gás, LAPEG/
IBTR

Thallyta Fogaça

Laboratório de Petróleo e Gás, LAPEG/
IBTR

George A. B. Câmara

Senai Cimatec

medium, such as interfacial tensions (IFT), permeability, diffusivity, and solubility, which profoundly affect the feasibility and efficiency of storage. This study presents an experimental analysis of fluid-fluid and rock-fluid interactions involving H₂ and CO₂ gases, along with the effects of pressure and brine salinity on maintaining the storage integrity of these gases. In this work, data collection from systematic studies covering tests simulating the pressure, temperature, and salinity ranges of brine found in the Recôncavo Basin reservoirs was developed. Investigations and data categorization of experiments were conducted to determine the minimum miscibility pressure (MMP) of CO₂ in oil, as well as the density, CO₂ and H₂ IFT in brine, the diffusion capacity of these gases in the porous medium, permeability, and gas adsorption capacity in the rock. The obtained results may provide important insights into the potential for H₂ and CO₂ storage in exhausted oil and natural gas reservoirs.

KEYWORDS: Gas storage, depleted oil and natural gas reservoirs, Interactions, Hydrogen, Carbon Dioxide.

ABSTRACT: Depleted oil and natural gas reservoirs have been considered a viable option for large-scale gas storage, helping to mitigate issues related to the intermittency of renewable energy sources. However, gas storage involves complex interactions between fluids and porous

1 . INTRODUÇÃO

Na crescente tentativa de atenuar os efeitos da ação humana de emitir altas quantidades de gases de efeito estufa, tal como o dióxido de carbono (CO_2), as fontes renováveis de energia estão progressivamente tornando-se protagonistas em um futuro cenário sustentável de sociedade. Contudo, é inerente às energias renováveis, a intermitência produtiva ocasionada pela sua estrita ligação com o clima e outros recursos naturais, os quais sofrem com o comportamento sazonal. Assim sendo, há a necessidade de estocar o excedente energético produzido de forma duradoura e segura.

Tecnologias Power-to-Gas apresentam participação significativa no armazenamento de energia remanescente de diversos processos da indústria, fomentando a prática da economia verde, cuja hidrogênio é um dos principais protagonistas (Câmara et al., 2021). Nesse contexto, conforme Muhammad et al. (2023), os reservatórios depletados de óleo e gás natural são a alternativa economicamente mais viável para o armazenamento do hidrogênio, haja vista a distribuição geográfica dessas estruturas, facilitando as operações logísticas, além de uma estrutura e documentações sobre as características do reservatório preexistentes, que facilita no desenvolvimento das estratégias de armazenamento.

O armazenamento de gás implica em interações complexas em uma escala microscópica entre as fases fluida e sólida presentes nos poros, incluindo óleo, gás, salmoura e rocha. Essas interações provocam alterações nas propriedades interfaciais das fases dos agentes, como a tensão interfacial (IFT) e a molhabilidade, sendo essenciais para compreender de forma clara os mecanismos potenciais de armazenamento ou perda de gás no subsolo, tais como a solubilidade, a difusão gasosa, a permeabilidade e outras características. Este estudo apresenta uma análise da literatura acerca dos dados experimentais das interações fluido-fluido e fluido-rocha, envolvendo os gases H_2 e CO_2 , assim como categorizar as condições em que os testes foram submetidos como pressão e concentração salina da salmoura, além de analisar os efeitos dessas variáveis na eficiência, segurança e integridade do armazenamento desses gases.

2 . METODOLOGIA

Neste trabalho, foi desenvolvido a coleta de dados de estudos sistemáticos que abrangem análises que simulam os intervalos de pressão, temperatura e salinidade da salmoura encontrados nos reservatórios da Bacia do Recôncavo, visto que esta é a primeira bacia produtora do Brasil e possui inúmeros reservatórios depletados de petróleo e gás natural. Foram feitas investigações e uma categorização de dados dos experimentos realizados para determinar a pressão mínima de miscibilidade (PMM) do CO_2 no óleo, bem como a densidade, a tensão interfacial (IFT) do CO_2 e H_2 na salmoura, a capacidade de difusão desses gases no meio poroso, a permeabilidade e a capacidade de adsorção dos gases na rocha.

3 . RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tensão interfacial (IFT) gás-salmoura

A profunda compreensão das propriedades físicas interfaciais entre os agentes em contato, possibilita determinar as reais capacidades de armazenamento dos reservatórios depletados de óleo e gás, assim como prever o comportamento do fluido estocado quando em contato com a salmoura, a rocha e os minerais que compõem a parede do reservatório (Medina et al., 2024). Consequentemente, dados como a quantidade de fluido que pode ser armazenado sem comprometer a estrutura do armazenamento, estimativa de perdas com vazamento e estabilidade entre as interfaces dos fluidos, podem ser obtidos para o desenvolvimento das estratégias de armazenamento (Medina et al., 2024). Os dados das condições experimentais apresentados na Tabela 1 advêm de projetos de pesquisas que desenvolveram experimentos com o objetivo de estudar e desvendar as propriedades interfaciais entre os componentes presentes nos possíveis reservatórios.

Tabela 1 - Condições experimentais na obtenção de dados sobre IFT com CO₂ e H₂

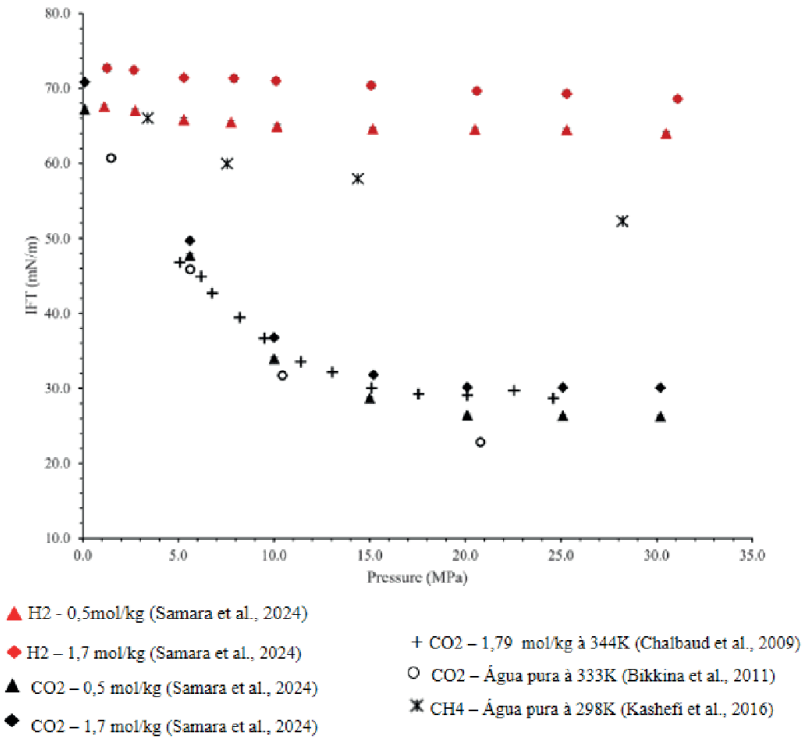
Gás	Salinidade	Pressão (MPa)	Temperatura (K)
CO ₂	0,5 mol/kg	0,1 - 30,0	333
CO ₂	1,7 mol/kg	0,1 -30,0	333
CO ₂	1,79 mol/kg	4,5 - 24,5	344
CO ₂	Água pura	5,0 - 20,8	333
H ₂	0,5 mol/kg	1,0 - 31,0	333
H ₂	1,7 mol/kg	1,0 - 32,0	333

Fonte: Samara et al. (2024).

O experimento desenvolvido por Samara et al. (2024), utiliza o método da gota pendente a partir de um sistema de análise de forma de gota em alta pressão. Nesse sistema, capaz de simular condições de temperatura e pressão que podem ser encontradas em reservatórios geológicos, uma gota do líquido a ser estudado fica suspensa em uma câmara com CO₂ ou H₂ e um software baseado na equação de Young-Laplace que estima, a partir da forma da gota submersa no gás, a tensão interfacial entre o gás e a salmoura (Samara et al., 2014).

Conforme é apresentado na Figura 1, para o gás dióxido de carbono (CO₂), a tensão interfacial entre o líquido testado e o gás diminui consideravelmente à medida que a pressão aumenta, até que esta atinja um determinado valor (15 MPa) em que, acima dessa pressão, a variação no aumento da solubilidade e na densidade entre as fases líquida e gasosa diminui, gerando uma diferença de densidade quase constante, consequentemente, a partir desse ponto, não há uma expressiva variação da IFT com o aumento da pressão (Samara et al., 2024).

Figura 1- Variação do IFT entre gás e salmoura em função da pressão



Fonte: Samara et al. (2024).

Na Tabela 2, encontram-se as condições de pressão, temperatura e salinidade da salmoura para a determinação da IFT do gás hidrogênio com a salmoura. No experimento desenvolvido por Medina et al. (2024), a medição foi feita utilizando molecular dynamics simulation (MD), método o qual faz uma simulação atômica da interface do binário H₂-salmoura.

Tabela 2 – Condições experimentais na determinação da IFT H₂- salmoura

Sal	%mol NaCl	%mol KCl	Salinidade (M)	Pressão (bar)
KCl	0	100	4,0	30
KCl + NaCl	50	50	4,0	30
NaCl	100	0	2,0	30
KCl	0	100	2,0	30
KCl + NaCl	50	50	2,0	30
NaCl	100	0	2,0	30
KCl	0	100	0,5	30
KCl + NaCl	50	50	0,5	30
NaCl	100	0	0,5	30
KCl	0	100	0,5	10
KCl	0	100	2,0	10
KCl	0	100	4,0	10
KCl	0	100	0,5	45
KCl	0	100	2,0	45
KCl	0	100	4,0	45
KCl	0	100	0,5	60
KCl	0	100	2,0	60
KCl	0	100	4,0	60

Fonte: Medina et al. (2024).

É possível observar, a partir dos resultados mostrados na Tabela 3, que a concentração salina da salmoura afeta diretamente na IFT H₂-salmoura. À medida que a salinidade aumenta, as forças envolvidas na interface entre o gás hidrogênio e a salmoura também aumentam. Contudo, na salmoura formada exclusivamente por cloreto de potássio (KCl), ao manter constante a concentração salina e variando somente a pressão, não houve uma significativa resposta nos resultados da IFT. Pode-se explicar tal fenômeno através da teoria supracitada, em que a partir de uma determinada pressão, o aumento relativo da solubilidade dos agentes em contato diminui, assim como o aumento relativo da densidade, ocasionando em uma diferença de densidade entre as fases participantes quase constante e, conseqüentemente, uma inexpressiva variação nos valores da IFT (Samara et al., 2024).

Tabela 3 - Resultado H₂-salmoura IFT e densidade da salmoura a 293,15 K

Salmoura	Salinidade (M)	Pressão (MPa)	IFT (mN/m ³)	Densidade da salmoura(kg/m ³)
NaCl	0,5	3	73.26	1024.73
	2,0	3	76.43	1088.12
	4,0	3	81.43	1152.68
KCl	0,5	3	72.35	1032.32
	2,0	3	75.57	1115.37
	4,0	3	80.12	1207.13
KCl+NaCl	0,5	3	74.44	1029.35
	2,0	3	77.94	1100.22
	4,0	3	83.04	1178.81
KCl	0,5	1	72.34	1032.32
	0,5	4,5	72.35	1032.32
	0,5	6	72.34	1032.31

Fonte: Medina et al. (2024).

3.2 Adsorção

É de grande importância para o desenvolvimento de estratégias de armazenamento de gases em reservatórios geológicos, o estudo das forças de adesão entre a parede rochosa do reservatório e o gás que será estocado. Devido à grande área de superfície inerente aos reservatórios geológicos, a análise da capacidade de adsorção é um fator indispensável para o estudo das capacidades de armazenamento dos reservatórios esgotados de óleo e gás, além da previsão de perdas, da eficiência na estocagem e na posterior recuperação do gás.

Tabela 4 - Capacidade de adsorção de H₂ e CO₂ por grama de rocha

Gás	Pressão (MPa)	Temperatura (K)	Capacidade de adsorção (mmol/g)
H ₂	5,0	333K	0,08
	11,7	333K	0,10
	16,8	333K	0,14
	23,7	333K	0,18
CO ₂	5,0	333K	0,19
	10,9	333K	0,60
	15,0	333K	0,84
	20,0	333K	0,86
	25,0	333K	0,76
	30,8	333K	0,74

Fonte: Samara et al. (2024).

Conforme os dados apresentados na Tabela 4, os quais apresentam a quantidade de gás adsorvido por grama de rocha em função da pressão, para o gás hidrogênio, o aumento da pressão ocasiona, conseqüentemente, um aumento nos valores da capacidade de adsorção. Contudo, ao aumentar a pressão, a capacidade de adsorção do CO₂ aumenta de 0,19 mmol/g a 5,0 MPa para 0,86 mmol/g a 20,0 MPa, atingindo um valor máximo na capacidade de adsorção. Porém, à medida que a pressão é aumentada ainda mais, a capacidade de adsorção do CO₂ diminui. Pode-se atribuir a responsabilidade por esse fenômeno, às forças de flutuação ou empuxo, que com o aumento da densidade do gás em altas pressões, gera uma força ascendente do fluido que supera as forças de adesão responsáveis pela adsorção do gás na rocha (Samara et al., 2024).

3.3 Permeabilidade e Difusão

Por conta das condições de alta pressão e por estarem em constante contato, o estudo da capacidade de difusão e permeabilidade dos gases nos componentes do reservatório é indispensável para a escolha de estruturas adequadas, para a previsão do comportamento do fluido estocado e para a prevenção de vazamento do gás. No trabalho de Samara et al. (2024), a medição da permeabilidade dos gases hidrogênio e dióxido de carbono foi conduzida usando o método de decaimento de pulso de pressão não estacionário, assumindo a validade da lei de Darcy. No método de decaimento do pulso de pressão, a permeabilidade do gás (k) é avaliada com base nas características de decaimento da curva de pressão, conforme calculado usando as equações:

$$P_u(t) - P_d(t) = \Delta P_0 \left(\frac{V_d}{V_u} + V_d \right) e^{-\alpha t}. \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{kA}{\mu\beta L} \left(\frac{1}{V_u} + \frac{1}{V_d} \right). \quad (2)$$

Em que P_u e P_d representam, respectivamente, a pressão da parte superior e inferior do reservatório, ΔP_0 diferença de pressão inicial, t é o tempo, V_u e V_d são os volumes dos compartimentos superiores e inferiores do reservatório, respectivamente. Na Equação 2, α é o coeficiente exponencial calculado usando a Equação 1, A é a área da seção transversal do núcleo, μ é a viscosidade dinâmica do gás de acordo com a equação de estado desenvolvida, β é a compressibilidade do gás e L é o comprimento do núcleo.

Neste trabalho, o método experimental utilizado para a medição da permeabilidade dos gases consiste na utilização de uma célula de permeação que trabalha em temperaturas e pressões máximas de 423K e 35 MPa. A amostra é colocada de forma perpendicular à direção do movimento do gás, de forma que divide o compartimento em uma parte superior

e outra inferior. O gás foi então introduzido a uma pressão de 10,9 MPa tanto na região superior quanto na inferior, simultaneamente, de forma que a pressão e a temperatura, em ambos, estejam constantes. Por conseguinte, um pulso de pressão de 0,33 MPa é injetado na parte superior da célula, gerando uma diferença de pressão entre o compartimento superior e inferior. Já para mensurar a difusão dos gases dióxido de carbono e hidrogênio, o modelo uniporo foi aplicado. Este modelo representa uma solução analítica para a difusão não estacionária de Fick para uma esfera sólida, representado abaixo:

$$\left(\frac{Mt}{M_{\infty}}\right) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Da \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2}\right). \quad (3)$$

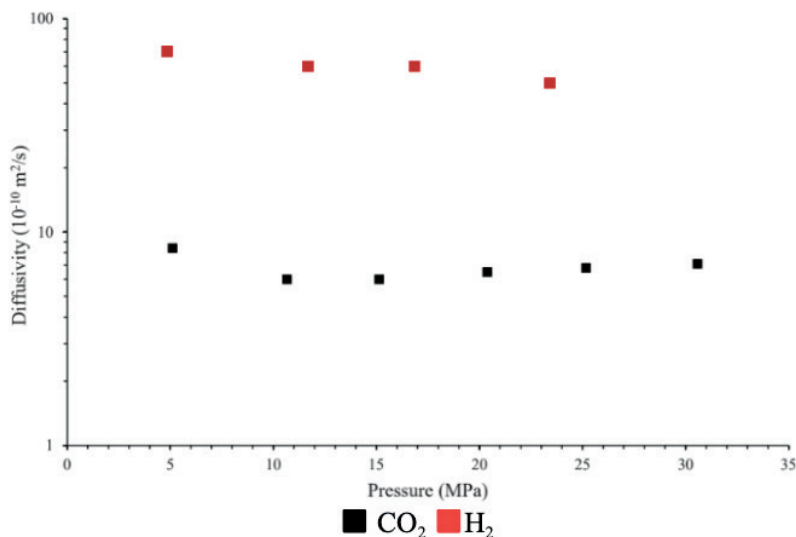
Onde $\left(\frac{Mt}{M_{\infty}}\right)$ é a absorção de massa em cada etapa de tempo dividida pelo valor de equilíbrio, n é o índice de execução da série, t é o tempo, Da é o coeficiente de difusão aparente e r é o raio da esfera. A permeabilidade também pode ser calculada usando a abordagem de solução-difusão:

$$k = D \cdot \mu \cdot S. \quad (4)$$

Em que D é o coeficiente de difusão obtido usando o modelo uniporo, e S é o coeficiente de solubilidade do H_2 , conforme medido usando o método gravimétrico. Da mesma forma, a permeabilidade medida na Eq. 2 também é usada para calcular o coeficiente de difusão usando a Eq. 3. As permeabilidades e difusividades resultantes usando essas duas abordagens diferentes foram então comparadas.

Na difusividade para o dióxido de carbono, observa-se que ao aumentar a pressão de sub para supercrítica (5–10 MPa), a difusividade diminui. Porém, ao aumentar ainda mais a pressão, a difusividade aumenta discretamente. Isso pode ser atribuído a um aumento na difusão superficial e a uma crescente contribuição desta para o transporte de massa geral em pressões mais altas (Samara et al., 2024). Paralelamente, foi analisado que a capacidade de difusão do gás hidrogênio diminui com o aumento da pressão. De acordo com a teoria cinética dos gases, a difusividade de um gás depende de sua massa molecular. A massa molecular do H_2 é menor quando comparada com a do CO_2 por ser uma molécula mais leve, o H_2 experimenta velocidades moleculares mais altas. Além disso, o diâmetro cinético da molécula de H_2 (0,29 nm) é menor que o da molécula de CO_2 (0,33 nm). Consequentemente, esta última está sujeita a efeitos de obstáculos, resultando em uma menor difusividade (Samara et al., 2024).

Figura 2- Difusividade gasosa em função da pressão a 333K



Fonte: Samara et al. (2024).

3.4 Solubilidade e Miscibilidade

A solubilidade dos gases dióxido de carbono e hidrogênio afeta diretamente nas interações e fluido-fluido, haja vista que a solubilização gasosa na salmoura incorpora um novo agente químico que pode influenciar na eficiência e viabilidade do armazenamento por interagir com a salmoura. Conforme os trabalhos desenvolvidos por Chabab et al. (2024), o qual mensura a solubilidade do gás hidrogênio em um sistema H₂O-salmoura em intervalos de temperatura (323K-373K), pressão (maiores que 20MPa) e concentração salina (1 mol/kg_{água}-5mol/kg_{água}), a solubilidade é afetada demasiadamente por essas variáveis de estado. A partir dos resultados obtidos, percebe-se que com o aumento da salinidade da salmoura, a solubilidade de hidrogênio diminui, enquanto ao aumentar os valores da pressão e temperatura a solubilidade também aumenta.

Como a solubilidade entre espécies envolve interações intermoleculares, quanto maior a quantidade de sal dissolvido na salmoura maior a quantidade de interações a serem superadas pela molécula de hidrogênio, conseqüentemente, menor a solubilidade do gás. Já quando há o aumento da pressão e temperatura, a frequência de choques entre a molécula de hidrogênio e da salmoura também aumenta, ocasionando em uma superação entre as forças intermoleculares líquido-líquido e favorecendo as interações gás-líquido. Não obstante, de acordo com Perera et al. (2023), por fazer apenas interações fracas e instáveis de forças de Van der Waals com o líquido, o hidrogênio quando comparado com o dióxido de carbono possui uma solubilidade muito baixa, por conta disso, a capacidade de solubilidade de hidrogênio em reservatórios depletados de óleo e gás em relação ao CO₂ é muito menor.

Paralelamente, assim como na solubilidade, a pressão mínima de solubilidade também é regida pelas interações químicas entre o gás e o conteúdo líquido presente na rocha. O estudo desenvolvido por Almeida da Costa et al. (2020), em que o comportamento de uma gota de gás através do óleo bruto, tais como forma, tamanho, velocidade, estabilidade e cor, em intervalos de pressão (0 – 4000 psi) e temperatura (60°C – 96,5°C), foi documentado a fim de estudar a influência da pressão na miscibilidade do CO₂ em óleo bruto. Conforme apresentado neste estudo, a miscibilidade do CO₂ no óleo não ocorre antes de 4.000 psi, em que a gota começou a dissipar-se quase metade do tubo presente na câmara. Contudo, tal valor de pressão pode mudar de acordo com a composição do líquido em que o gás está inserido e, principalmente, com a temperatura em que as interações ocorrem.

4 . CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das investigações experimentais conduzidas por este estudo para avaliar o potencial de armazenamento de CO₂ e H₂ em reservatórios depletados de petróleo e gás, evidenciou-se que estas estruturas possuem um potencial promissor para o armazenamento de gases dióxido de carbono e hidrogênio, contribuindo para a diminuição na emissão de gases de efeito estufa e para a manutenção de uma produção energética verde com o auxílio do hidrogênio produzido por eletrólise com a energia excedente produzida pelas fontes renováveis.

Não obstante, as investigações elucidam a influência das interações química e físicas, como a IFT, Adsorção gasosa, permeabilidade, solubilidade e PMM, para a construção de estratégias de armazenamento e escolha das estruturas adequadas que possam estocar os gases CO₂ e H₂ com eficiência e segurança, além de ajudar na manutenção da qualidade do armazenamento e na previsão de perdas e reações indesejadas que comprometam a estrutura do reservatório ou a pureza do gás.

5 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA DA COSTA, Alana; LIMA, Rui; GRAZIELE FOGAÇA DA SILVA, Thallyta; CORREIA, James; ROCHA, Paulo; JAEGGER, Philip. Experimental and non-experimental determination approaches of oil-CO₂ minimum miscibility pressure for EOR applications in Brazilian reservoirs. Experimental and non-experimental determination approaches of oil-CO₂ minimum miscibility pressure for EOR applications in Brazilian reservoirs, [S. l.], ano 2020, p. 1-11, 28 fev. 2020.

CÂMARA, G.; GALERA, S. Geological Reservoir Use: New Trends – A Legal Aspect Analysis. In 10th International Workshop on Advances in Cleaner Production. Ferrara, Italy, 2021.

CHABAB, Salaheddine et al. Measurements and predictive models of high-pressure H₂ solubility in brine (H₂O+ NaCl) for underground hydrogen storage application. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 56, p. 32206-32220, 2020.

MEDINA, Oscar E. et al. Salinity influence on underground hydrogen storage: Insights from molecular dynamics and pore-scale analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 60, p. 959-975, 2024.

MUHAMMED, Nasiru Salahu et al. Hydrogen storage in depleted gas reservoirs: A comprehensive review. *Fuel*, v. 337, p. 127032, 2023.

PERERA, M. S. A. A review of underground hydrogen storage in depleted gas reservoirs: Insights into various rock-fluid interaction mechanisms and their impact on the process integrity. *Fuel*, v. 334, p. 126677, 2023.

SAMARA, H.; OSTROWSKI, T. v; JAEGER, P. Interfacial and transport properties of supercritical hydrogen and carbon dioxide in unconventional formations. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 205, p. 106124, 2024.

6 . AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFBA e ao Lapeg por disponibilizarem a infraestrutura necessária ao desenvolvimento desta pesquisa.