



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0919359-6 B1



(22) Data do Depósito: 30/09/2009

(45) Data de Concessão: 10/11/2020

(54) Título: METODOS DE SEQUESTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO

(51) Int.Cl.: E21B 43/22; E21B 43/24.

(30) Prioridade Unionista: 02/10/2008 US 61/102,256.

(73) Titular(es): AMERICAN SHALE OIL, LLC; LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL SECURITY, LLC.

(72) Inventor(es): ALAN K. BURNHAM; SUSAN A. CARROLL.

(86) Pedido PCT: PCT US2009059006 de 30/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/039818 de 08/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/03/2011

(57) Resumo: MÉTODOS DE SEQUESTRO DE DIÓXIDO DE CARBONO São descritos método e equipamento para sequestrar gás carbônico subterrâneo mineralizando o gás carbônico com fluidos e minerais co-injetados permanecendo a partir do óleo de xisto de extração. Numa modalidade, o folhelho betuminoso de um xisto rico em ilita é aquecido para pirolisar o xisto subterrâneo e gás carbônico é suprido ao folhelho betuminoso esgotado restante, enquanto a uma temperatura elevada. As condições são suficientes para mineralizar o gás carbônico.

“MÉTODOS DE SEQUESTRO**DE DIÓXIDO DE CARBONO”****RELATÓRIO DESCRITIVO**

REFERÊNCIA REMISSIVA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] O presente pedido reivindica o benefício do Pedido Provisional US N.º de Série 61/102.256, com o mesmo título, depositado em 2 de outubro de 2008, cuja divulgação é por meio deste incorporada por referência em sua totalidade.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção geralmente se refere ao sequestro de dióxido de carbono durante produção de hidrocarbonetos e, mais particularmente, ao sequestro de dióxido de carbono no depósito de folhelho oleífero esgotados.

ANTECEDENTES

[003] Sequestro de carbono é uma técnica para armazenamento em longo prazo de dióxido de carbono (CO₂) para reduzir o impacto ambiental da produção de hidrocarbonetos. O sequestro de CO₂ como uma forma de atenuar o impacto do uso de combustíveis fósseis na mudança climática global é atualmente objeto de pesquisa.

[004] Uma maneira de inibir a fuga de CO₂ para a atmosfera é pela mineralização. Mineralização envolve reagir CO₂ gasoso com materiais para formar ou sólidos ou sais solúveis que podem ser armazenados na crosta da Terra. Vários grupos estão investigando a mineralização subterrânea associada com a injeção em aquíferos salinos profundos e concluíram que a cinética mostra que leva muitos anos para mineralizar CO₂. Embora a expectativa de mineralização subterrânea de CO₂

resolvesse muitos problemas associados com a liberação de carbono para a atmosfera, não foi demonstrado nenhum sistema prático para fazer isso. Assim, há uma necessidade na arte de um método e um aparelho que permitam o permanente sequestro de gases de carbono.

SUMÁRIO

[005] O presente pedido trata de algumas das desvantagens dos sistemas e das técnicas conhecidas, fornecendo um método e aparelho para o sequestro de CO₂ por mineralização subterrânea em locais nos quais querogênio foi extraído *in situ* de depósitos de folhelho oleífero.

[006] Em geral, depósitos de folhelho oleífero subterrâneos incluem querogênio e outros materiais que podem incluir, mas sem limitação, dolomita, calcita, quartzo, feldspato, minerais de argila, apatita, analcima e sulfetos de ferro. Os minerais de argila podem incluir, por exemplo, e sem limitação, um ou mais de uma caulinita, uma montmorilonita, uma esmectita, um ilita, um clorito, uma muscovita ou similares.

[007] Sob condições adequadas, materiais podem estar disponíveis ou podem ser disponibilizados para reagir com gases contendo carbono, tal como CO₂, para mineralizar os gases. A mineralização de CO₂, por exemplo, sequestra o carbono subterrâneo em uma forma sólida ou de sal solúvel. Por exemplo, alguns materiais de argila podem formar carbonatos, tal como, por exemplo, magnesita ou dausonita, com dióxido de carbono. O carbonato está contido no ou é sequestrado no terreno, o que reduz efetivamente o dióxido de carbono lançado na atmosfera pela produção de hidrocarbonetos.

[008] Em uma modalidade, querogênio preferencialmente é extraído de depósitos de folhelho oleífero *in situ*, deixando pelo menos alguns dos outros materiais subterrâneos. Para extrair o querogênio, *in situ*, o folhelho oleífero pode ser aquecido em retortas subterrâneas à

temperatura de pirólise para permitir que o óleo e gás gerados sejam removidos através de um poço de produção como desejado. A remoção de querogênio pode resultar em fraturamento e porosidade do material remanescente. Parte ou todo o CO₂ gerado durante a extração de querogênio pode ser armazenado nos vazios causados pelo fraturamento e a porosidade.

[009] CO₂ pode ser mineralizado reagindo com minerais de argila, feldspatos, sulfetos ou carbonatos naturais. Em uma modalidade, os minerais de argila incluem ilitas. Em outra modalidade, os minerais podem incluir dolomita.

[0010] Em uma modalidade onde querogênio é extraído *in situ* por pirólise a temperaturas elevadas, o óleo e gás gerados são removidos através de, por exemplo, um poço de produção, deixando outros materiais subterrâneos, tal como as argilas acima mencionadas. CO₂ pode ser sequestrado dentro do local de extração *in situ* por injeção e reações de mineralização com todo ou parte do material restante a uma temperatura elevada, efetivamente usando excesso de calor da pirólise para facilitar a mineralização para sequestrar CO₂.

[0011] Oxigênio (O₂) pode ser adicionado para reagir com minerais subterrâneos para elevar a temperatura para promover reações de mineralização. Assim, por exemplo, e sem limitação, O₂ pode ser fornecido para a área de reação para oxidar com, por exemplo, carvão animal residual de pirólise e/ou de sulfetos de ferro para aumentar ou manter a temperatura da área de reação subterrânea. O oxigênio também pode ser usado para ajustar o estado de oxidação de ferro e outros metais para promover reações de mineralização selecionadas.

[0012] Para facilitar a mineralização, outros materiais podem ser fornecidos com o ou separados do CO₂. Os outros materiais incluem, mas sem limitação, salmouras, que podem ser concentradas de poços de gás natural nas proximidades, aquíferos no local ou similares. Os materiais

também podem incluir materiais tais como amônia ou hidróxido de sódio para modificar o pH dos fluidos injetados.

[0013] Em uma modalidade, um método de sequestrar gases contendo carbono proporciona a injeção dos gases contendo carbono em uma região subterrânea que inclui minerais de argila e a contenção dos gases contendo carbono por um tempo suficiente para mineralizar os gases contendo carbono. Em uma modalidade, a região subterrânea anteriormente incluía um depósito de folhelho oleífero tendo um teor de minerais de argila superior a aproximadamente 10% em peso (% em peso). Em outra modalidade, a região subterrânea anteriormente incluía um depósito de folhelho oleífero tendo 10% em peso de minerais de argila e outros minerais que podem fornecer sódio, potássio, magnésio, cálcio ou ferro para uma reação de mineralização com gases contendo carbono. Os outros minerais que incluem sódio, potássio, magnésio, cálcio ou ferro podem incluir minerais de argila ou podem incluir, sem limitação, cloritos, feldspatos, analcima, sulfetos de ferro ou apatita.

[0014] Em uma modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero é de aproximadamente 50% em peso. Em outra modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 45% em peso e aproximadamente 55% em peso. Em ainda outra modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 40% em peso e aproximadamente 60% em peso. Em uma modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 30% em peso e aproximadamente 70% em peso. Em ainda outra modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 20% em peso e aproximadamente 70% em peso. Em ainda outra modalidade, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 10% em peso e aproximadamente 70% em peso.

[0015] Em várias modalidades, a concentração de ilita no depósito de folhelho oleífero é: superior a aproximadamente 10% em peso; maior que aproximadamente 20% em peso; maior que aproximadamente 30% em peso; maior que aproximadamente 40% em peso; maior que aproximadamente 45% em peso; ou maior que aproximadamente 50% em peso.

[0016] Em outra modalidade, a região subterrânea anteriormente incluía um depósito de folhelho oleífero tendo 20% em peso de minerais de argila e outros minerais que podem fornecer sódio, potássio, magnésio, cálcio ou ferro para uma reação de mineralização com gases contendo carbono. Os outros minerais que incluem sódio, potássio, magnésio, cálcio ou ferro podem incluir minerais de argila ou podem incluir, sem limitação, feldspatos, analcima, sulfetos de ferro ou apatita.

[0017] Em uma modalidade, a concentração de argila e outros minerais no depósito de folhelho oleífero é de aproximadamente 50% em peso. Em outra modalidade, a concentração no depósito de folhelho oleífero é de aproximadamente 45% em peso e de aproximadamente 55% em peso. Em ainda outra modalidade, a concentração no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 40% em peso e aproximadamente 60% em peso. Em uma modalidade, a concentração no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 30% em peso e aproximadamente 70% em peso. Em outra modalidade, a concentração no depósito de folhelho oleífero está entre aproximadamente 20% em peso e aproximadamente 70% em peso.

[0018] Em várias modalidades, a concentração de argila e outros minerais no depósito de folhelho oleífero é: maior que aproximadamente 20% em peso; maior que aproximadamente 30% em peso; maior que aproximadamente 40% em peso; maior que aproximadamente 45% em peso; ou maior que aproximadamente 50% em peso.

[0019] Em uma modalidade, a mineralização de gases contendo

carbono é facilitada pela contenção dos gases contendo carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que a pressão hidrostática da região subterrânea.

[0020] Em outra modalidade, a mineralização de gases contendo carbono é facilitada pela contenção dos gases contendo carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 0,8 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

[0021] Em ainda outra modalidade, a mineralização de gases contendo carbono é facilitada pela contenção dos gases contendo carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 1,2 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

[0022] Em uma modalidade, a mineralização dos gases contendo carbono é facilitada pela contenção dos gases contendo carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 1,5 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

[0023] Em uma modalidade, a mineralização dos gases contendo carbono é facilitada pela contenção dos gases contendo carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 2,0 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

[0024] Estas características juntamente com as várias disposições e características acessórias que se tornarão aparentes para aqueles versados na técnica da seguinte descrição detalhada são atingidas pelo aparelho e método da presente divulgação, modalidades preferidas dos mesmos sendo mostradas aqui.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0025] A **FIG. 1** é um diagrama de blocos funcional ilustrando um método exemplar de sequestro de carbono em depósitos de folhelho oleífero esgotados.

[0026] A **FIG. 2** é um esquemático de um local rico em folhelho oleífero na Formação de Green River do Colorado.

[0027] A **FIG. 3** ilustra que o folhelho rico em illita contém uma quantidade substancial de querogênio, a matéria orgânica que gera folhelho oleífero.

[0028] A **FIG. 4** ilustra a mudança em teor de óxido em função da profundidade, com 1900 a 1950 pés sendo uma mudança gradual em muitos elementos.

[0029] A **FIG. 5** ilustra a análise de minerais determinada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, com 1900 a 1950 pés sendo uma mudança gradual em muitos minerais.

[0030] A **FIG. 6** ilustra a temperatura da retorta de folhelho oleífero esgotado quando ele é preenchido com água.

[0031] A **FIG. 7** mostra simulações a 180, 132, 100 e 60°C da estabilidade das fases aluminosas em solução com NaCl=0,4 molal, quartzo em seu limite de solubilidade e fugacidade de CO₂ (f_{CO_2}) igual a 60 bar.

[0032] A **FIG. 8** mostra simulações a 180, 100 e 60°C da estabilidade de fases de ferro em função de pe e pH em soluções com [NaCl]=0,1 molal, [FeSO₄]=2x10⁻⁴ molal, quartzo em seu limite de solubilidade e fugacidade de CO₂ de 60 bar.

[0033] A **FIG. 9** mostra um exemplo de taxas de reação iônica selecionadas em função do tempo para efluente de NaCl 0,4 molal passado sobre folhelho oleífero rico em illita esgotado a uma temperatura de 160°C.

[0034] A **FIG. 10** mostra uma comparação de taxas de dissolução de illita do folhelho oleífero esgotado com taxas de dissolução de illita extrapoladas de dados obtidos de 5 a 50°C.

[0035] A **FIG. 11** mostra as taxas de liberação de íons de ferro e sulfato do folhelho oleífero esgotado a 140, 160 e 180°C de pH 2 a 7.

[0036] A **FIG. 12** ilustra um dispositivo de teste exemplar geralmente conhecido como uma Bomba Dickson.

[0037] A **FIG. 13** mostra um espectro de difração de raios-x exemplar.

[0038] As **FIGS. 14 e 15** mostram uma amostra antes e após análise termogravimétrica; e

[0039] A **FIG. 16** mostra mudanças na composição de gás e solução quando folhelho oleífero é reagido com CO₂ a temperatura e pressão elevadas. Fugacidade de CO₂ ($f\text{CO}_2(\text{g})$), carbono inorgânico dissolvido total (CO_{3aq, total}), alcalinidade (como bicarbonato) e pH são calculados da concentração de carbono inorgânico dissolvido total usando equilíbrios de carbonato.

[0040]

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0041] Fornecidos neste documento estão um método e um aparelho que permitem o permanente sequestro de carbono. O presente pedido fornece um método para o sequestro de CO₂ por mineralização subterrânea em locais nos quais querogênio foi extraído *in situ* de depósitos de folhelho oleífero. Os métodos e aparelhos aqui discutidos são uma modalidade exemplar da tecnologia do presente pedido. A palavra “exemplar” é usada aqui para significar “servindo como um exemplo, situação ou ilustração”. Qualquer modalidade descrita como “exemplar” não é necessariamente interpretada como preferida ou vantajosa sobre outras modalidades descritas neste documento. Além disso, quaisquer modalidades descritas devem ser consideradas exemplares a menos que especificamente definidas em contrário.

[0042] Com referência primeiro a Figura 1, um fluxograma 100 fornece um fluxograma de um método exemplar de implementar a tecnologia do presente pedido. Em termos gerais, as etapas no método são as seguintes. Em primeiro lugar, uma formação adequada de folhelho oleífero que é isolada de aquíferos que podem ser usados para agricultura ou consumo humano e é profunda o suficiente para conter pressões de gás maiores que 40 atmosferas é identificada ou localizada, etapa 102. Em seguida, uma fonte de calor externa é usada para converter o querogênio no folhelho oleífero *in situ* em óleo e gás por aquecimento durante um período de algumas semanas a alguns anos a temperaturas abaixo de 400°C, etapa 104. Uma vez suficientemente fluido, o óleo e o gás são removidos da formação de folhelho oleífero para a superfície criando porosidade e permeabilidade na formação de folhelho oleífero (tipicamente denominada folhelho oleífero esgotado), etapa 106. CO₂ gerado durante o aquecimento é capturado na superfície e injetado no folhelho oleífero esgotado, etapa 108. Opcionalmente, o CO₂ injetado pode ser injetado em combinação com água, sais dissolvidos, amônia, oxigênio ou qualquer combinação dos mesmos, etapa 110. O O₂ pode ser usado para manter a temperatura da retorta entre 100 e 350°C por tempos de até 10 anos. Sais tal como, por exemplo, salmouras, podem ser usados para aumentar cátions disponíveis para reações. O CO₂ reage com materiais dentro da retorta para formar bicarbonatos solúveis e carbonatos insolúveis, etapa 112. A retorta contendo o folhelho oleífero esgotado é resfriada até a sua temperatura nativa, etapa 114, sequestrando dióxido de carbono como bicarbonatos solúveis e carbonatos insolúveis para o tempo geológico.

[0043] Modalidades ou variações diferentes do processo envolvem injeção de fluidos diferentes a fim de adequar às reações de sequestro desejadas. Os fluidos injetados em diferentes variações incluem CO₂ e água, CO₂ e salmouras e CO₂ mais O₂ com água ou salmouras.

[0044] Como um exemplo ilustrativo, que não se destina a limitar o

escopo do presente pedido, o sequestro de dióxido de carbono é promovido em um folhelho oleífero rico em ilita, isto é um depósito de folhelho oleífero contendo mais do que 10 % em peso de ilita, tal como o folhelho do membro Garden Gulch da formação Green River no Colorado. Folhelhos ricos em ilita são considerados particularmente eficazes na mineralização de CO₂. O processo de mineralização pode ser ainda intensificado, se necessário, por injeção de cátions adicionais, que podem ser fornecidos em uma salmoura conforme descrito acima.

[0045] A Figura 2 é uma vista em elevação de um local rico em folhelho oleífero 200 no Colorado conhecido como a Formação de Green River. A Figura 2 é uma ilustração exemplar não limitante. Algumas das camadas mostradas na vista em elevação incluem, a profundidade crescente, uma Zona Mahogany 202, uma Camada de Rocha de Capa de Folhelho Oleífero rica em Nacolita 204 e a Zona de Folhelho Oleífero rica em Iilita 206. As distâncias mostradas são aproximadas e dar uma ideia aproximada da geologia da formação. A região acima da Zona Mahogany 202 tipicamente tem boa qualidade de água. A salinidade da água aumenta à medida que a Camada de Rocha de Capa de Folhelho Oleífero rica em Nacolita 204 é aproximada. A Zona de Folhelho Oleífero rica em Iilita 206 tem uma baixa permeabilidade.

[0046] Um processo exemplar para extrair querogênio, *in situ*, inclui aquecer a Zona de Folhelho Oleífero rica em Iilita 206 até a temperatura de pirólise. O calor pode ser fornecido por uma fonte de calor através de um poço aquecedor 208. Querogênio fluido pode ser removido através de um poço de produção 210. A extração *in situ* é ainda descrita no Pedido de Patente US copendente número de série 11/655.152, intitulado *In Situ Method and System for Extraction of Oil from Shale*, depositado em 19 de Janeiro de 2007, incorporado aqui por referência como se estabelecido na íntegra. Como pode ser visto, tanto o poço aquecedor 208 quanto o poço de produção 210 têm uma seção se na Zona de Folhelho Oleífero rica em Iilita 206. Embora mostrados como uma seção de poço horizontal,

os poços podem ser horizontais, verticais ou a qualquer ângulo entre eles.

[0047] Em uma modalidade, o poço aquecedor 208 pode incluir um trocador de calor de contracorrente para preaquecer gases combustíveis (não especificamente mostrados) que são, então, queimados para gerar calor na Zona de Folhelho Oleífero rica em Ilita 206. Em outra modalidade, o poço aquecedor 208 pode incluir um queimador dentro do poço dentro da Zona de Folhelho Oleífero rica em Ilita 206. O poço aquecedor 208 fornece calor para pirolisar o folhelho, de modo que o querogênio é convertido em fluidos que podem ser extraídos através do poço de produção 210. Os gases combustíveis fornecidos no poço aquecedor podem em várias modalidades, incluindo uma mistura rica em oxigênio e/ou contendo dióxido de carbono, ser recuperados na superfície do poço de produção 210 ou do poço aquecedor 208.

[0048] Com referência agora a Figura 3, medições da Formação de Green River exemplares mostrada na Figura 2, pode-se ver que a Zona de Folhelho Oleífero rica em Ilita 206 contém uma quantidade substancial de querogênio.

[0049] A principal diferença entre da Zona de Folhelho Oleífero rica em Ilita 206 e as camadas acima dela é que a concentração inicial de carbonato é inferior – CO₂ mineral cai de aproximadamente 15% em peso para aproximadamente 10% em peso. Correspondentemente, o teor de sílica aumenta de 30 para 40% em peso, o teor de alumina aumenta de 6% em peso para 12% em peso e o teor de soda cai de 3% em peso para 1% em peso, o teor de óxido de potássio aumenta ligeiramente, o teor de magnésia permanece grosseiramente constante em 5% em peso, o teor de óxido de cálcio diminui de aproximadamente 8% em peso para 4% em peso e o teor de óxido de ferro permanece grosseiramente constante em 4% em peso. Como muito do conteúdo de cátion na formação superior já está ligado como minerais de carbonato, principalmente de calcita, dolomita, há mais cátions disponíveis para formar minerais de carbonato

sólidos na Zona de Folhelho Oleífero rica em Ilita 206. Potenciais materiais de carbonato que poderiam ser formados incluem dausonita, nacolita, calcita e dolomita, anquerita, magnesita, magnesita ferroan e siderita. Minerais de carbonato poderiam ser formados ou com ou sem água líquida.

[0050] Os minerais de carbonato natural no folhelho oleífero podem intensificar o sequestro reagindo com dióxido de carbono injetado e água para formar bicarbonatos solúveis. Esta intensificação é particularmente útil em formações geológicas nas quais a água não é potencialmente utilizável para agricultura ou consumo humano.

[0051] Durante a extração de folhelho oleífero *in situ*, dióxido de carbono é gerado da criação de calor de processo e da pirólise do querogênio no folhelho. As capacidades de calor de folhelho rico em ilita e rochas arenosas são semelhantes, o que significa que uma quantidade similar de calor de processo precisa ser gerada do combustível, por exemplo, pela queima de gás natural. Além disso, o folhelho rico em ilita é considerado como gerando uma quantidade comparável de CO₂ de pirólise como produzido de pirólise de rocha arenosa típica.

[0052] A quantidade de CO₂ gerada da recuperação de óleo de folhelho pode ser reduzida melhorando a eficiência térmica do processo. O requisito de energia depende do teor de água e das eficiências de processo. Assim, por exemplo, o processamento *in situ* de 27 galões por tonelada de folhelho oleífero exige ~1 GJ/bbl (supondo 5% em peso de água e 75% de rendimento recuperado Fischer Assay por volume). O óleo de folhelho recuperado tem um conteúdo energético de 6 GJ/bbl (ganho de 6:1) (para comparação, eletricidade com 50% de eficiência de conversão dá ganho de 3:1).

[0053] A quantidade de CO₂ gerado por barril de óleo produzido depende de como o calor é liberado. Gás natural, por exemplo, gera aproximadamente 55 kg de CO₂/GJ térmico, ou 55 kg/bbl. *in situ*.

Pirólise de folhelho oleífero gera 15 kg de CO₂ por bbl *in situ*. Assumindo perdas de calor e cancelamento de recaptura de calor, o folhelho pode gerar 70 kg de CO₂/bbl *in situ*, ou 3,2 gCeq/MJ de óleo de folhelho. Com perdas de refino e transporte, o valor final de combustível é de ~6 gCeq/MJ.

[0054] Mesmo um processo de recuperação de óleo de folhelho finamente afinado gerará algum CO₂. Há porosidade suficiente gerada durante a retorta para armazenar o CO₂ formado durante operações de geração de calor. Além de CO₂ gerado localmente, CO₂ pode ser sequestrado de operações de combustão e produção de gás vizinhas ou outras fontes.

[0055] Dadas condições termodinâmicas favoráveis, a porosidade gerada durante pirólise pode promover reações para armazenar CO₂ gerado da criação de calor de processo. O CO₂ pode ser bombeado, por exemplo, para o poço aquecedor. Estima-se que aproximadamente 35 kg de CO₂ sejam gerados por tonelada de folhelho oleífero processado. Se este CO₂ for convertido em calcita, constituiria aproximadamente 9% em peso do folhelho da retorta. Isto indica que deve haver material e volume suficientes para sequestrar pelo menos o CO₂ produzido durante a recuperação de folhelho oleífero.

[0056] Em uma modalidade, durante ou logo após pirólise, CO₂ é bombeado para a região aquecida conforme descrito pela etapa 108 acima. O CO₂ injetado ou bombeado reage com material na retorta para mineralizar. Como um exemplo da porosidade disponível, querogênio (o principal composto orgânico no folhelho oleífero) compreende aproximadamente um terço do volume de folhelho oleífero rico em ilita e a pirólise remove aproximadamente dois terços da matéria orgânica. A densidade do carvão animal restante é mais alta devido ao teor de hidrogênio mais baixo, mas o carvão animal é microporoso. Dependendo da amostra exata, aproximadamente 30% da porosidade está disponível

para armazenar CO₂. Compactação pode reduzir a porosidade para ~20%, com a mineralização de carbonato ocupando aproximadamente um terço da porosidade disponível.

[0057] Além da mineralização do CO₂ por reação com ilita, outros materiais não de carbonato restantes no depósito de folhelho podem estar disponíveis para fornecer sódio, potássio, magnésio, cálcio ou ferro para reações de mineralização. Estes outros materiais incluem, mas sem limitação, outras argilas (por exemplo, muscovita, clorito ou caulinita), feldspatos, analcima, sulfetos de ferro e apatita.

[0058] Conforme identificado na Figura 1, o CO₂ é injetado na retorta após a extração, etapa 106. O fornecimento de CO₂ apenas depois da pirólise usa o calor residual no solo para facilitar as reações de mineralização. Por exemplo, o dióxido de carbono e a ilita podem reagir a temperaturas entre 150°C e 300°C. De preferência, a reação ocorre entre aproximadamente 200°C e 250°C. Em ainda outra modalidade, a temperatura para reações de mineralização é de aproximadamente 225°C.

[0059] Como alternativa, o CO₂ pode ser injetado na etapa 106 pouco depois da pirólise. O CO₂ pode ser injetado na etapa 106 juntamente com água ou salmoura quando a temperatura da retorta esgotada está tão quente que a temperatura inicial após a injeção é quente o suficiente para formar minerais metaestáveis. Os minerais metaestáveis posteriormente podem reagir com CO₂ durante resfriamento para formar minerais de carbonato, tal como dausonita, entre 150 e 100°C, ou de mais preferência, entre 130 e 120°C.

[0060] Como alternativa, o CO₂ pode ser injetado na etapa 106 pouco depois da pirólise com água suficiente para rapidamente resfriar a retorta de folhelho oleífero esgotado até abaixo de 150°C, ou até abaixo de 130°C, dependendo da pressão de CO₂ e do pH. As reações com os minerais de folhelho oleífero podem, então, formar minerais de

carbonato, tal como dausonita, sem a formação de minerais metaestáveis intermediários.

[0061] A temperatura do CO₂ pode ser ajustada por troca de calor ou combustão para ajudar a atingir a temperatura desejada na retorta de folhelho oleífero esgotado.

[0062] Oxigênio pode ser adicionado para reagir com minerais subterrâneos para aumentar ou manter a temperatura para promover reações de mineralização. Assim, por exemplo, e sem limitação, oxigênio pode oxidar com carvão animal residual de pirólise e/ou sulfetos de ferro para elevar a temperatura subterrânea.

[0063] Amônia ou hidróxido alcalino podem ser adicionados para modificar o pH para entre 6 e 7, ou entre 7 e 8 ou acima de 8, para aumentar a taxa de dissolução de ilita.

[0064] Amônia ou hidróxido alcalino podem ser adicionados para modificar o pH para acima de 5, ou entre 6 e 7, para alcançar o campo de estabilidade termodinâmica da dausonita.

[0065] Como mostrado na Figura 6, o enchimento da retorta com água diminui sua temperatura, o que aumenta a termodinâmica conduzindo a formação de carbonato, mas diminui as taxas de reação química formando carbonatos. A temperatura e a pressão de vapor em função da fração de volume de poro cheio de água são mostradas na Figura 6.

[0066] Aproximadamente metade do vazio pode ser preenchida com água antes de a temperatura cair abaixo de 150°C, dependendo da temperatura inicial do folhelho gasto. Temperaturas mais altas podem ser obtidas em frações de preenchimento mais altas preaquecendo a água antes da injeção ou adicionando oxigênio aos fluidos injetados para oxidar o sulfeto de ferro para sulfato de ferro.

[0067] Como indicado acima, o CO₂ pode ser fornecido com salmoura para proporcionar cátions adicionais para mineralização. A injeção de CO₂ com salmoura reduz a temperatura da retorta. Uma vez retorta atinge uma temperatura entre 150°C e 100°C tal como, por exemplo, 150°C, 130°C ou 120°C, essa temperatura é mantida por alguns anos injetando em pequenos níveis oxigênio a fim de oxidar minerais de sulfeto.

[0068] CO₂ pode ser armazenado como bicarbonato por dissolução de dolomita e calcita. Como o folhelho ílítico é, em uma modalidade preferida, hidrologicamente isolado de águas protegidas e contém água muito salina para começar (que em alguns casos pode ser aproximadamente o mesmo que água do mar), sólidos dissolvidos não constituem um problema ambiental. Este pode não ser o caso de folhelho oleífero superior na formação que pode ou não ser isolado de águas protegidas.

[0069] CO₂ reage de múltiplas maneiras com material na retorta para mineralizar o CO₂. Por exemplo, o CO₂ reage com minerais de carbonato na retorta para formar minerais de bicarbonato ou em solução ou como minerais sólidos. Por exemplo, e sem limitação, $2\text{CO}_2 + \text{dolomita} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 4\text{HCO}_3^-$. Idealmente, os produtos de reação são isolados de águas protegidas por barreiras geológicas impermeáveis quando minerais dissolvidos são formados.

[0070] Além da disponibilidade natural de cátions para mineralização, o isolamento do folhelho oleífero rico em ílita de água potencialmente utilizável na zona lixiviada significa que a água salina pode ser injetada em retortas gastas nas zonas de ílita para aumentar os cátions disponíveis para fazer minerais de carbonato. A água salina poderia vir de operações de processamento de folhelho oleífero ou de operações de gás natural nas proximidades. As salmouras podem ser concentradas por destilação, troca iônica ou filtração por membrana

(osmose reversa).

[0071] Uma fonte adicional de minerais de carbonato é a formação de dausonita usando Al_2O_3 de albita e Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 de ilita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]]$ ou muscovita $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2]$. O Al_2O_3 seria convertido em dausonita $[\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2]$ e o MgO e Fe_2O_3 iriam para magnesita (MgCO_3), siderita (FeCO_3) ou magnesita ferroan (Fe, carbonato de Mg misturados). Outra reação de formação de mineral de carbonato resulta do ferro em FeS e FeS_2 reagindo para siderita e H_2S ou sulfato.

[0072] A capacidade de captura do folhelho está relacionada ao seu tamanho de grão e minerais de argila normalmente têm o tamanho de grão mais fino, daí, fontes de cátions mais reativas. A capacidade de captura do folhelho pode ser intensificada pela injeção de salmoura (principalmente NaCl).

[0073] Como mostrado na Figura 4, a composição elementar dos minerais de folhelho oleífero muda em função da profundidade, o que afeta os tipos de reações de mineralização de CO_2 possíveis. A concentração de sílica aumenta e o CO_2 mineral diminui. Alumina e Fe_2O_3 aumentar aproximadamente 50%, enquanto CaO e MgO diminuem um pouco, com CaO sendo uma mudança um pouco maior. Na_2O diminui significativamente e K_2O aumenta ligeiramente. Estas tendências são consistentes com a transição para um folhelho rico em ilita. Os altos níveis de Na_2O entre 1700 e 1950 pés estão associados com uma zona Salina, não especificamente mostrada.

[0074] Os minerais presentes no folhelho oleífero não reagido mudam com a profundidade. Minerais de folhelho oleífero acima de 1700 pés são dominados por dolomita, com feldspatos de sódio e potássio também em grandes concentrações. No intervalo de 1700 a 1900 pés, minerais salinos tais como dausonita se tornam abundantes. A profundidades maiores, argila de ilita torna-se o mineral mais abundante

compreendendo aproximadamente 35% da rocha, em média, conforme mostrado na Figura 4. O quartzo é o próximo mineral mais abundante compreendendo aproximadamente 20% da rocha e dolomita compreende aproximadamente 15% da rocha.

INVESTIGAÇÃO QUANTO A MINERALIZAÇÃO DE CARBONATO DE FOLHELHO OLEÍFERO GASTO

[0075] Sequestro geológico é um componente possível para a redução a longo prazo de emissões de CO₂ geradas por combustíveis fósseis. Portanto, há interesse em formas de mitigar emissões de CO₂ geradas de processamento de folhelho oleífero *in situ*.

[0076] A estratégia explorada pela tecnologia do presente pedido inclui possibilidades de mineralização depois que o óleo é produzido de folhelho oleífero rico em ilita tal como, por exemplo, no membro Garden Gulch da formação de Green River a uma profundidade de aproximadamente 1950 a 2350 pés (ver Figura 2). Nesta formação exemplar, a unidade de folhelho oleífero é considerada hidraulicamente isolada dos aquíferos de água potável subjacentes por rochas de capa adequadas ou similares. No final da produção, a zona produzida (também chamada de formação de folhelho oleífero esgotado) é estimada ser um material poroso fraturado a cerca de 350°C. Reações geoquímicas CO₂ injetado, que pode ser enriquecido com salmoura, e o material residual na formação podem sequestrar CO₂ como minerais de carbonato estáveis (dausonita, dolomita, calcita). Isto oferece o benefício adicional de redução de porosidade de formação e intensifica a subsidência a longo prazo. A salmoura pode vir de águas produzidas com gás natural profundo na área ou do aquífero salino acima da unidade de folhelho oleífero.

[0077] A ideia de converter o gás CO₂ em minerais de carbonato sólidos é particularmente atraente, porque em uma escala de tempo

humana, isto é descarte permanente. Infelizmente, a mineralização típica de CO₂ é limitada por lenta cinética de reação para a maioria dos sistemas aquíferos salinos. Zonas de produção de folhelho oleífero são diferentes da maioria dos sistemas aquíferos salinos. Uma diferença inclui o fato de que a produção *in situ* de folhelho oleífero aquece a terra a altas temperaturas. Em temperaturas mais altas, a cinética de reação normalmente é muito mais rápida e, conseqüentemente, o potencial para capturar CO₂ como minerais de carbonato é maior. Recentes experimentos de rocha-salmoura-CO₂ a 200°C mostram que minerais de carbonato de ferro e magnésio prontamente se formam dentro de três meses da reação. Da mesma forma, pretratamento a alta temperatura de minerais de silicato de magnésio reage prontamente com elevadas concentrações de CO₂ dissolvido para formar minerais de carbonato. A extensão da mineralização de CO₂ deve aumentar a temperatura alta, porque minerais de silicato dissolvem mais rápido e fornecem mais metais para formar os minerais de carbonato sólidos para sequestro de carbono.

[0078] O maior depósito de carbonatação mineral de folhelho oleífero íltico tipicamente seria a conversão de alumínio na ilita em dausonita e a conversão de ferro na pirrotita em siderita. Fontes adicionais de carbonatação mineral são cálcio e magnésio dissolvidos presentes em fases de silicato.

[0079] As Figuras 7 e 8 resumem a geoquímica de alumínio e ferro em 60, 100, 180°C em diagramas de atividade. A estabilidade das fases de carbonato de alumínio e ferro tende a aumentar com temperatura decrescente, pH crescente, pressão de CO₂ crescente e no caso de carbonatos de ferro com ambientes mais redutores. Assim, a extensão da carbonatação mineral do folhelho oleífero esgotado com salmouras saturadas com elevadas concentrações de CO₂ em grande parte depende da relação entre as taxas de resfriamento de folhelho oleífero esgotado, taxas de dissolução de folhelho oleífero esgotado, taxas de precipitação

de carbonato e oxihidróxido secundários e a estabilidade dos oxihidróxidos formados a temperatura mais elevada quando o folhelho gasto resfria. O limite de temperatura entre os campos de estabilidade de dausonita e albita aumenta à medida que a pressão de CO₂ aumenta, assim o aumento da pressão de CO₂ permite que o processo de mineralização acesse taxas de reação mais rápidas, por exemplo, de 126 a 136°C à medida que a pressão de CO₂ aumenta de 40 bar para 100 bar.

[0080] A tecnologia do presente pedido foi testada em laboratório um estudo exemplar. O objetivo deste estudo foi avaliar a taxa de conversão de gás de dióxido de carbono para carbonatar minerais quando reagidos com folhelho oleífero residual depois de o material orgânico ser extraído por meio de processos térmicos *in situ*. Na primeira fase deste estudo dois tipos de experimentos foram conduzidos. As taxas de liberação de íon metálico chave para a potencial mineralização de carbonato foram medidas por reagindo folhelho oleífero gasto a 140, 160 e 180°C de pH de 2 a 7 em reatores de escoamento direto mistos. A extensão da carbonatação mineral foi avaliada em uma temperatura de experimento em batelada de 160 a 100°C reagindo CO₂, folhelho gasto e salmoura.

[0081] O folhelho oleífero gasto usado em todos os experimentos foi uma mistura de intervalos discretos de folhelho oleífero rico em ilita que produziu quantidade média de óleo de material esmagado (< 3mm) quando ensaiado pelo método Fischer. O método Fischer é geralmente entendido na arte e não será explicado aqui, exceto na medida em que seja necessário para um entendimento completo da tecnologia do presente pedido. A difração de raios-x em pó mostra que a mistura de folhelho oleífero gasto consistiu em quartzo, ilita, dolomita e quantidades detectáveis de albita e pirrotita. A detecção de pirrotita apóia a conclusão de que a correlação 1:1 próxima entre Fe e S representa a conversão de pirita (FeS₂) em pirrotita (Fe₇S₈) durante a retorta.

[0082] O folhelho gasto foi reagido em salmoura de NaCl 0,4 molal, porque uma salmoura de reservatório mais complexa pode mascarar reações geoquímicas relevantes. A salmoura de NaCl foi sintetizada dos sal NaCl Omnipure. As salmouras foram acidificadas usando HCl de alta pureza para experimentos de dissolução. CO₂ líquido de alta pureza foi pressurizado a temperatura e pressão para gerar CO₂ supercrítico para os experimentos em batelada.

[0083] O folhelho gasto foi reagido com salmoura de NaCl 0,4 molal de pH 2 a 7, a 140, 160, 180°C em um reator de fluxo misto de titânio para determinar as taxas de dissolução líquidas para metais que poderiam formar minerais de carbonato na presença de dióxido de carbono. Em dada temperatura, o efeito do pH foi conduzido em uma série de experimentos empilhados, nos quais soluções de entrada de pH diferente foram reagidas sequencialmente na mesma fração de folhelho gasto. Minerais de carbonato presentes no folhelho gasto tenderam a amortecer a reação a pH 7 e mascararam também a liberação de cálcio e magnésio da dissolução de silicato. Por estas razões, o folhelho gasto foi reagido a pH 2 para remover todos os minerais de carbonato do folhelho gasto, seguido por reação com soluções de pH 3 a 5 para imitar a acidez associada com salmouras equilibradas com CO₂ supercrítico nas condições experimentais. As taxas líquidas de dissolução de folhelho gasto foram calculadas a partir da mudança nas concentrações de entrada e de saída em estado constante (quando as concentrações são constantes com o tempo).

[0084] Antes do experimento, o reator foi lavado com ácido e passivado a 400°C para criar uma camada de TiO₂ nas paredes do vaso. Após o carregamento de aproximadamente 4 g de folhelho gasto no reator, ele foi vedado, ar foi evacuado do sistema reator, o reator foi cheio com salmoura de NaCl 0,4 molal acidificada, e finalmente a temperatura e a pressão foram aumentadas para condições de operação (140 a 180°C e 1000 a 1200 psi).

[0085] Os experimentos usaram soluções de pH 3,0 e 5,0 acidificadas com HCl de alta pureza substitutas para a acidez que é gerada em salmouras equilibradas com CO₂ supercrítico. Isto foi feito porque o efeito de CO₂ na cinética de reação mineral é devido à acidez associada com a solubilidade de ácido carbônico em soluções equilibradas com CO₂ supercrítico. O próprio CO₂ não tem nenhum efeito direto na dissolução de minerais de silicato de alumínio.

[0086] Metais principais e de traço nas amostras e na solução de estoque foram analisados utilizando espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplada (ICP-MS). As amostras foram preparadas volumetricamente com uma diluição de 20:1 usando uma solução padrão interna em ácido nítrico a 2%. Foi realizada uma análise totalmente quantitativa usando uma curva de calibração linear baseada em padrões conhecidos. O padrão interno foi corrigido para desvio do instrumento e supressão da matriz de cloreto de sódio. As e Si foram executados no modo CCT (Collision Cell Technology) devido a interferências poliatômicas. Um Limite Mínimo de Detecção (MDL) foi estabelecido usando 7 preparações separadas e diluição em série, amostras duplicadas e amostras de pico de matriz foram analisadas para controle de qualidade. Os resultados foram corrigidos através de diluições à amostra original e relatados como ng/g (ppb).

[0087] Cromatografia iônica foi usada para analisar Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Sódio e cloreto não mostraram, nenhuma mudança em relação à solução de entrada, e as concentrações de potássio estavam abaixo do limite de detecção uma vez diluídos para o eletrólito de fundo.

[0088] Concentrações de carbono inorgânico total (TIC) são determinadas usando um Analisador de Carbono Aurora 1030W OI Analytical e autoamostrador rotativo modelo 1088. O Aurora 1030W usa uma bomba de seringa para transferir amostras e reagentes para uma câmara de reação de temperatura controlada. Amostras de TIC são

reagidas com 5% de ácido fosfórico para desprender gás CO₂, que é purgado por uma corrente de gás N₂ e quantificado utilizando um detector NDIR. Todas as medições de pH foram feitas à temperatura ambiente calibrada contra tampões de pH 4,01 e 7,00.

[0089] A geoquímica aquosa foi modelada termodinamicamente para saturação com sulfeto, carbonato, óxido/hidróxido e silicato com os códigos geoquímicos de Geochemist's Workbench e a base de dados thermo.com.v8.r6+ thermo.com. desenvolvido no Lawrence Livermore National Laboratory. Coeficientes de atividade foram calculados pelo método Debye-Huckel estendido que é válido para resistências iônicas de aproximadamente 3 mol kg⁻¹. O método Debye-Huckel é geralmente entendido na arte e não vai ser explicado aqui, exceto na medida em que seja necessário para um entendimento completo da tecnologia do presente pedido.

[0090] Taxas de dissolução de folhelho oleífero esgotado foram determinadas a 140, 160 e 180°C para medir as taxas de liberação de metais que poderiam reagir com águas ricas em CO₂ para formar minerais de carbonato à medida que o reservatório de folhelho oleífero gasto resfriava. Resultados de um experimento de dissolução exemplar são mostrados como taxas de liberação iônicas em função do tempo na Figura 9. A taxa de dissolução calculada para um elemento *M* representa a dissolução líquida e a precipitação de todos os minerais no folhelho gasto que contêm elemento *M*. A cada temperatura, as taxas de dissolução foram medidas mudando o pH da solução sem remover o folhelho gasto. Folhelho gasto foi substituído quando a temperatura foi mudada.

[0091] A Figura 10 mostra, por exemplo, a taxa de dissolução de alumínio em função de pH e temperatura. Os resultados determinados neste estudo se comparam favoravelmente a uma extrapolação dos resultados de Kohler et al., 2003, exceto em valores de pH de 3 a 5. Isto

é devido a taxa de dissolução aparente da ilita do folhelho oleífero esgotado refletir não só a dissolução de ilita, mas também a precipitação de um forma de alumínio sólida como diásporo.

[0092] Os dados de taxa de dissolução de Al podem ser usados para estimar o tempo para dissolução de ilita da ilita. A completa dissolução de ilita e a dissolução de quaisquer oxihidróxidos de alumínio secundários varia de 10 a 100 anos dependendo da temperatura e pH. Em, por exemplo, pH 7 e uma temperatura de 160°C, aproximadamente 8 anos são necessários para a completa dissolução de ilita. Diagramas de estabilidade sugerem que a conversão direta de Al dissolvido de ilita para dausonita ocorrerá a temperaturas abaixo de 132°C e pH acima de 6 para fugacidade de CO₂ de 60 bar, onde os oxihidróxidos de alumínio secundários não são estáveis. O folhelho oleífero rico em ilita menos da metade da ilita deve dissolver para fornecer suficiente alumina para armazenar todo o CO₂ gerado durante a extração de querogênio como dausonita, assim a taxa de reação poderia ser tão curta quanto 4 anos.

[0093] Os tempos necessários para mineralizar o Fe encontrado em pirrotita como siderita foram estimados usando os dados de taxa de SO₄ mostrados na Figura 11. Os cálculos sugerem que em um ambiente oxidante, sulfetos de ferro prontamente dissolvem dentro de alguns meses a temperaturas elevadas e são uma fonte de mineralização de CO₂ dentro de uma dada janela redox. Assim, o ambiente redox precisaria ser oxidante o suficiente para dissolver pirrotita e redutor o suficiente para precipitar como carbonato de Fe²⁺ e não óxido de Fe³⁺.

[0094] A extensão da carbonatação mineral do folhelho oleífero processado com salmouras saturadas com elevadas concentrações de CO₂ em grande parte depende da relação entre taxas de resfriamento de folhelho gasto, taxas de dissolução de folhelho gasto, taxas de precipitação de carbonato secundário e oxihidróxidos/óxido, pH e estabilidade de oxihidróxido/óxidos formados a temperatura mais

elevada à medida que o folhelho gasto resfria. Os cálculos geoquímicos e os experimentos aqui relatados indicam que temperaturas abaixo de 150°C, dependendo da fugacidade de CO₂ e do mineral a ser formado, são preferidas para sequestro geológico de CO₂ como minerais de carbonato de solução aquosa. A temperaturas mais baixas (130°C) e soluções quase neutras, a estabilidade do mineral de carbonato aumenta. Isto deve aumentar a probabilidade de converter diretamente os sulfetos de ferro dissolvidos e ilita em carbonatos de ferro e alumínio.

[0095] Ilita e pirrotita são as duas principais fontes para mineralização de emissões de CO₂ geradas do processamento de folhelho oleífero *in situ*, onde a razão molar de CO₂ armazenado para ilita para pirrotita é de aproximadamente 5:1. Embora ilita seja mais abundante, a cinética de reação de pirrotita mais rápida a torna uma candidata viável para mineralização de CO₂. Um exemplo a bem sucedida mineralização de CO₂ poderia implicar permitir ao folhelho processado resfriar até 130°C, controlando o ambiente redox por injeção de oxigênio para promover dissolução de pirrotita e precipitação de siderita, seguidas por injeção de longo prazo de oxigênio para manter 130°C e promover a dissolução de ilita e precipitação de dausonita.

[0096] A formação de carbonato também é favorecida aumentando o pH para mais perto de neutro do que normalmente ocorre para águas em equilíbrio e fugacidade de CO₂ acima de 40 bar. Isto pode ser atingido adicionando amônia, por exemplo, recuperada do gás gerado durante a retorta, ou um hidróxido alcalino tal como, por exemplo, hidróxido de sódio, que formaria uma solução tampão de bicarbonato. Amônia não reagida e bicarbonato de sódio poderiam ser recuperados no final das reações de mineralização por redução de pressão, purga de salmoura ou ambos.

PROVA DE SEQUESTRO DE CARBONO EM FOLHELHO OLEÍFERO EM RETORTA

[0097] Um experimento de sequestro foi conduzido em uma “Bomba Dickson” que continha folhelho em retorta dentro de um saco de ouro. O dispositivo experimental é mostrado na Figura 12. No experimento, NaCl 0,4 molal e CO₂ supercrítico para medir diretamente a conversão de folhelho gasto e dióxido de carbono em minerais de carbonato. Mudanças na composição da solução foram da reação do folhelho gasto com solução carregada com CO₂ porque os reagentes contactam apenas ouro ou titânio passivado. Para este experimento, aproximadamente 100 g de folhelho gasto foram reagidos com 200 g de NaCl 0,4 m a 160°C e 870 psi (60 bar) por 7 dias, foi colhida uma amostra e, em seguida, CO₂ líquido foi carregado no vaso. Quando CO₂ líquido resfriado é bombeado para o vaso ele se transforma de seu estado líquido para seu estado supercrítico à temperatura e pressão de operação. Aproximadamente 1,3 g de CO₂ supercrítico foram adicionados ao vaso de reação para permitir suficiente carbonatação mineral com base nos resultados dos experimentos cinéticos. Em um esforço para imitar o resfriamento do folhelho gasto ao longo do tempo, a temperatura foi diminuída de 160 para 100°C a uma taxa de 10°C por semana. Estes experimentos permitem que a mineralização de carbonato e a abordagem de equilíbrio sejam avaliadas em função do tempo em um experimento de múltiplas fases amostrando a solução em função do tempo.

[0098] No final do experimento, as amostras de folhelho inicial e reagidas foram caracterizadas por difração de raios-x, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial. Todos os três métodos detectaram a formação de magnesita ferroan, o que significa que alguns dos íons de magnésio no carbonato de magnésio foram substituídos por ferro(II). Houve um aumento líquido de 0,8% em peso de CO₂ armazenado em minerais de carbonato na rocha, o que corresponde a um conteúdo mineral adicional de 1,5% em peso.

[0099] A Figura 13 mostra evidência de difração de raios-x para a formação de magnesita ferroan (Mg_{0,8}Fe_{0,2}CO₃). A solução sólida deveria

ter um pico de difração entre siderita e magnesita, e um pico cresceu nessa área.

[00100] As Figuras 14 e 15 mostram evidência de análise térmica para a formação de magnesita ferroan. A técnica de análise térmica simultaneamente mede perda de peso (análise termogravimétrica) e fluxo de calor (calorimetria de varredura diferencial) devido a reações químicas. O pico negativo a 540°C no folhelho de retorta é devido a desidratação de ilita. Após reação com CO₂, um novo pico negativo aparece a 560°C, que é em torno da temperatura esperada para magnesita ferroan. O sinal de ilita original aparece como um ressalto de baixa temperatura no novo pico.

[00101] A Figura 16 mostra como a química de solução também oferece suporte a precipitação de sólidos de carbonato durante o experimento. A queda em ambos o carbono inorgânico dissolvido e a fugacidade CO₂ (f_{CO_2}) a 140°C corresponde à precipitação de minerais de carbonato. A queda em ambos o carbono inorgânico dissolvido total e f_{CO_2} requer precipitação de sólidos de carbonato. Se minerais de carbonato não precipitaram, então, uma diminuição na temperatura resultaria em CO₂ dissolvido total constante e f_{CO_2} decrescente e não uma queda em ambos como observado neste experimento.

[00102] Esta falta de formação de dausonita neste experimento demonstra a importância de controlar o pH bem como f_{CO_2} . A Figura 7 mostra que um pH > 5,5 é necessário para precipitação de dausonita a 100°C. O pH calculado da composição de solução medida e do equilíbrio de dolomita varia entre pH 5 e 5,3 uma vez que CO₂ tenha sido adicionado para ao folhelho oleífero esgotado e a mistura de salmoura. Salmouras ligeiramente mais alcalinas renderiam precipitação de dausonita da ilita em dissolução.

[00103] Portanto, a tecnologia do presente pedido foi descrita com certo grau de particularidade direcionada para as modalidades

exemplares e exemplos experimentais a seguir. Deve ser apreciado, porém, que a tecnologia do presente pedido é definida pelas seguintes reivindicações interpretadas à luz do estado da técnica, de modo que modificações ou mudanças podem ser feitas às modalidades exemplares sem se afastar dos conceitos inventivos contidos neste documento.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, caracterizado por que compreende:

remover hidrocarbonetos a partir de uma região subterrânea contendo uma formação de folhelho betuminoso, em que a remoção dos hidrocarbonetos gera o dióxido de carbono e em que a remoção dos hidrocarbonetos compreende aquecer a região subterrânea;

injetar o dióxido de carbono na região subterrânea, onde a região subterrânea previamente incluía um depósito de folhelho betuminoso rico em mineral de argila, onde o depósito de folhelho betuminoso rico em mineral de argila inclui xisto rico em argila contendo sulfetos de ferro;

conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono; e

aquecer o dióxido de carbono e gerar cátions de ferro, enquanto o dióxido de carbono estiver na região subterrânea, oxidando seletivamente os sulfetos de ferro a uma temperatura inferior a 350°C.

2. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que compreende ainda:

pré-aquecer o dióxido de carbono antes da injeção em dita região subterrânea.

3. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que compreende:

aquecer o dióxido de carbono ao mesmo tempo em que, em dita região subterrânea, oxida carvão animal residual.

4. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono compreende conter o dióxido de carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 2,0 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

5. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 4, **caracterizado** por que conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono compreende conter o dióxido de carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 1,5 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

6. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por que conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono compreende conter o dióxido de carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 1,2 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

7. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 6, **caracterizado** por que conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono compreende conter o dióxido de carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que a pressão hidrostática da região subterrânea.

8. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 7, **caracterizado** por que conter o dióxido de carbono por tempo suficiente para mineralizar o dióxido de carbono compreende conter o dióxido de carbono na região subterrânea a uma pressão de menos do que 0,8 vezes a pressão hidrostática da região subterrânea.

9. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que compreende ainda injetar água em combinação com dito dióxido de carbono para criar um ambiente de

reação compreendendo a água, o dióxido de carbono e a região subterrânea.

10. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 9, **caracterizado** por que compreende ainda pré-aquecer dita água.

11. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 9, **caracterizado** por que dita água contém sais dissolvidos.

12. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 9, **caracterizado** por que dita água contém compostos químicos para aumentar o pH do ambiente de reação.

13. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que compreende ainda injetar oxigênio em combinação com dito dióxido de carbono.

14. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 13, **caracterizado** por que compreende ainda injetar água.

15. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 14, **caracterizado** por que compreende ainda pré-aquecer dita água.

16. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 14, **caracterizado** por que dita água contém sais dissolvidos.

17. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, **caracterizado** por que compreende:

selecionar uma formação de folhelho betuminoso capaz de

conter pressões de gás maiores do que 40 atmosferas, em que a formação de folhelho betuminoso compreende querogênio;

aquecer o querogênio *in situ* a uma temperatura abaixo de 400°C durante um primeiro intervalo de tempo;

remover óleo e gás a partir do querogênio, resultando em folhelho betuminoso esgotado;

injetar dióxido de carbono no folhelho betuminoso esgotado;
e

manter a temperatura do folhelho betuminoso esgotado entre 100 e 350°C durante um segundo intervalo de tempo, fazendo que dito dióxido de carbono reaja com o folhelho betuminoso esgotado para formar bicarbonatos solúveis e carbonatos insolúveis.

18. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que inclui arrefecer o folhelho betuminoso esgotado à sua temperatura nativa.

19. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que dito primeiro intervalo de tempo está entre uma semana e cinco anos.

20. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que dito segundo intervalo de tempo é de menos do que 10 anos.

21. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que manter dita temperatura inclui injetar água em combinação com o referido dióxido de carbono.

22. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 21, **caracterizado** por que compreende ainda pré-aquecer

dita água em combinação com o citado dióxido de carbono.

23. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 22, **caracterizado** por que dita água contém sais dissolvidos.

24. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que manter a referida temperatura inclui injetar oxigênio em combinação com dito dióxido de carbono.

25. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 24, **caracterizado** por que manter dita temperatura inclui injetar água.

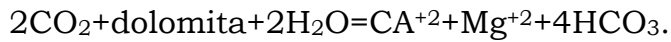
26. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 25, **caracterizado** por que dita água contém sais dissolvidos.

27. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que a formação de folhelho betuminoso inclui querogênio, ilita, dolomita, calcita e minerais de sulfeto.

28. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 27, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com a calcita para formar minerais de bicarbonato dissolvidos.

29. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 27, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com a dolomita para formar minerais de bicarbonato dissolvidos.

30. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 29, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com a dolomita de acordo com a reação



31. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 27, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com os minerais de sulfeto para formar sulfato e carbonatos.

32. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 31, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com o sulfeto de acordo com a reação $4\text{FeS} + 9\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 = 4\text{Fe}^{+3} + 4\text{SO}_4^{-2} + 4\text{HCO}_3^-$.

33. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 17, **caracterizado** por que inclui manter o folhelho betuminoso esgotado a uma temperatura entre 100 e 150°C, fazendo que dito dióxido de carbono reaja com o folhelho betuminoso esgotado formando carbonatos sólidos.

34. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 33, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com o folhelho betuminoso esgotado para formar dawsonita.

35. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 33, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com o folhelho betuminoso esgotado para formar magnesita.

36. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 33, **caracterizado** por que dito dióxido de carbono reage com o folhelho betuminoso esgotado para formar siderita.

37. Método de Sequestro de Dióxido de Carbono, de acordo com a Reivindicação 33, **caracterizado** por que manter dita temperatura inclui adicionar oxigênio ao folhelho betuminoso esgotado a fim de oxidar a pirrotita.

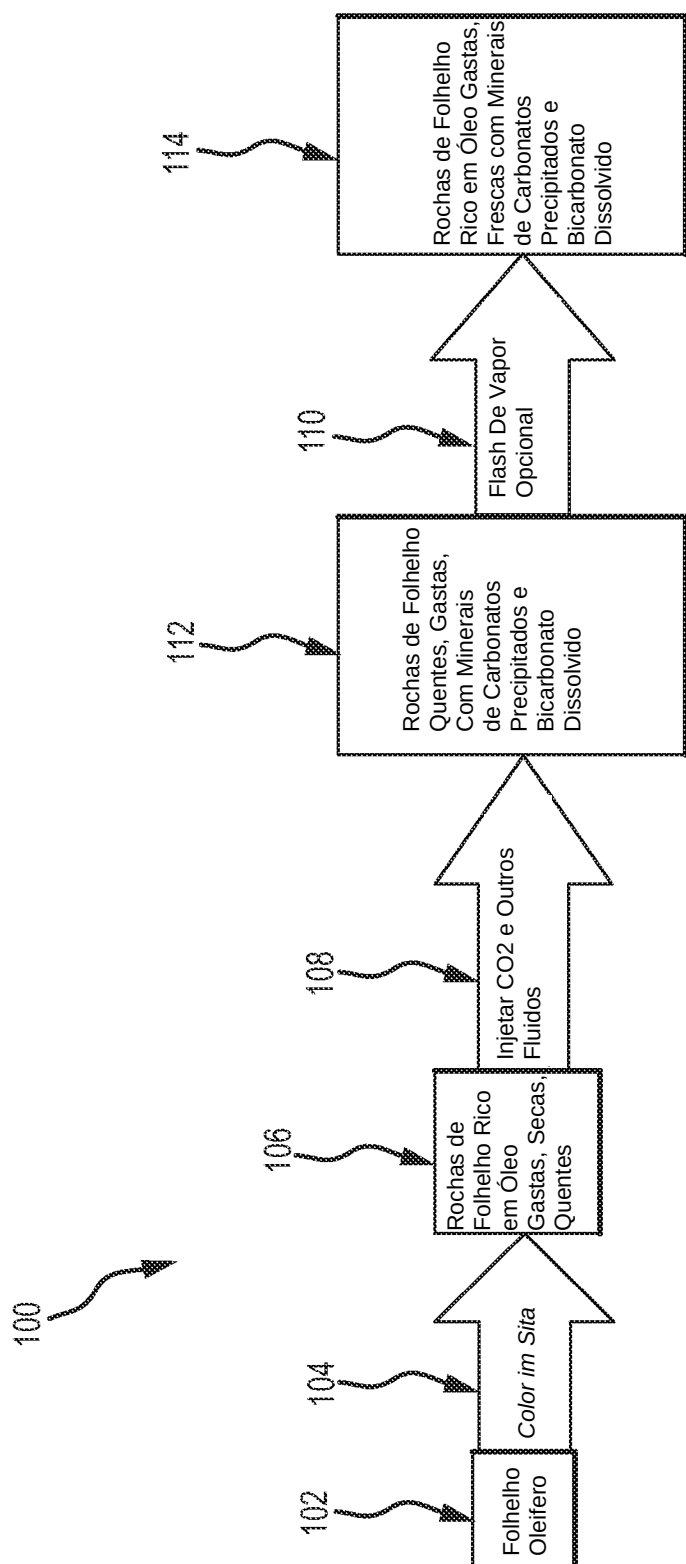


FIG.1

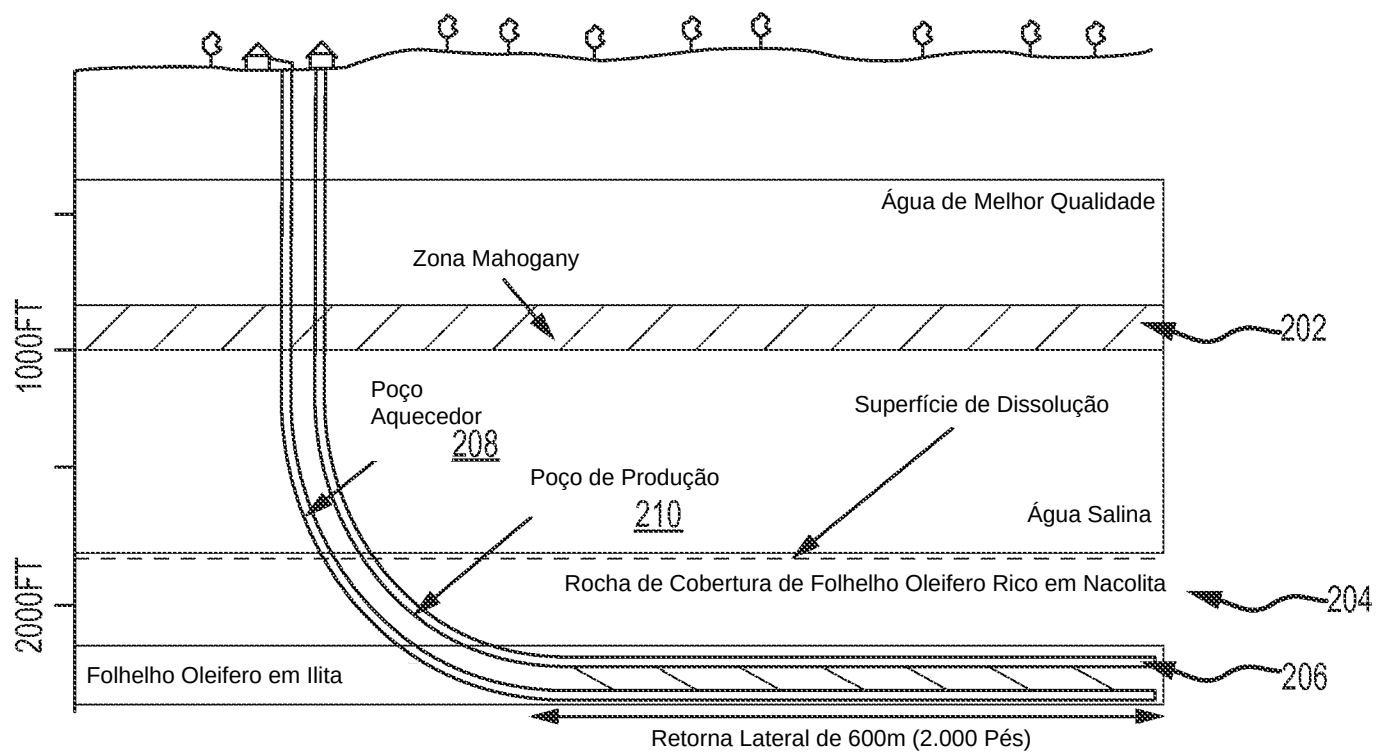


FIG.2

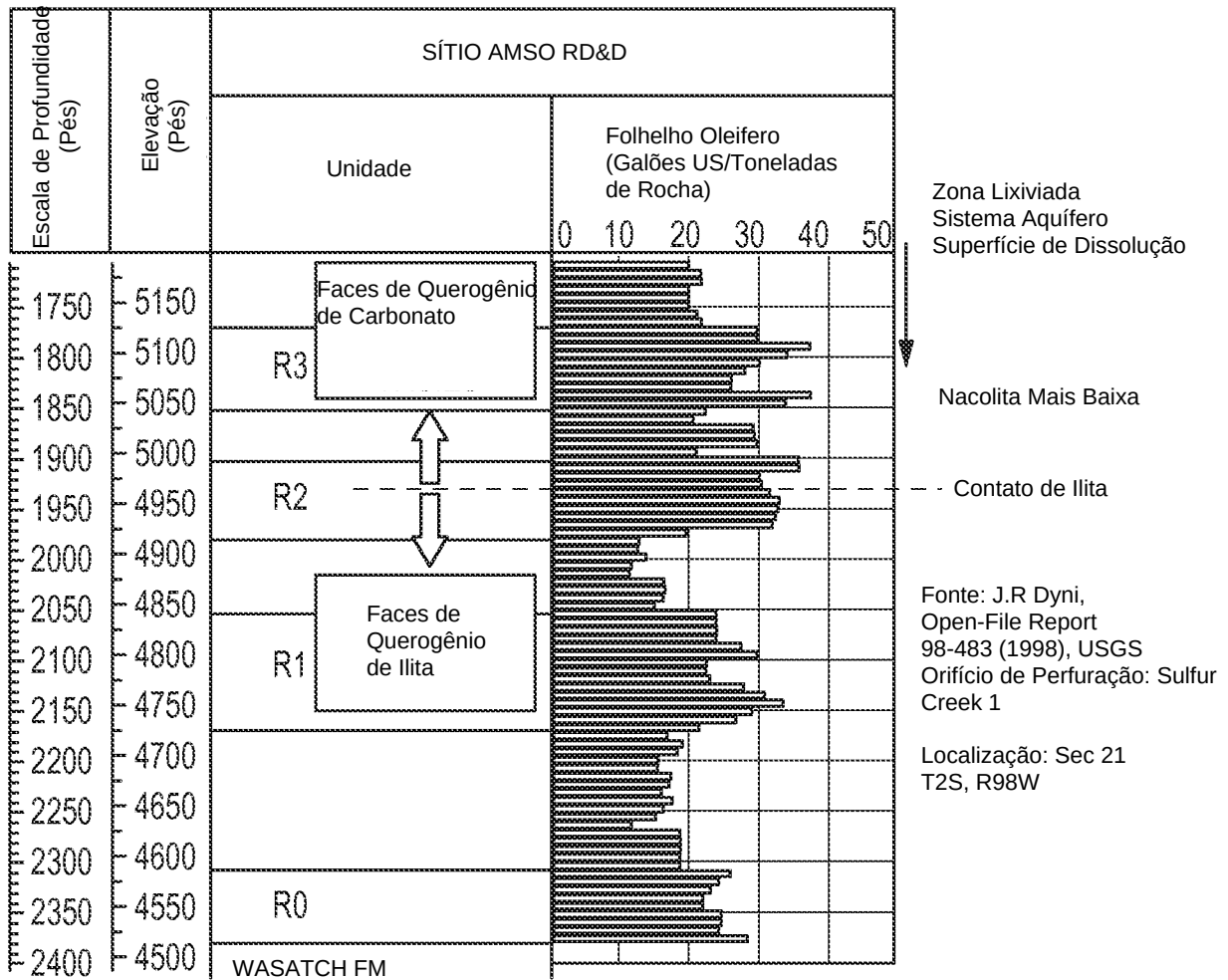


FIG.3

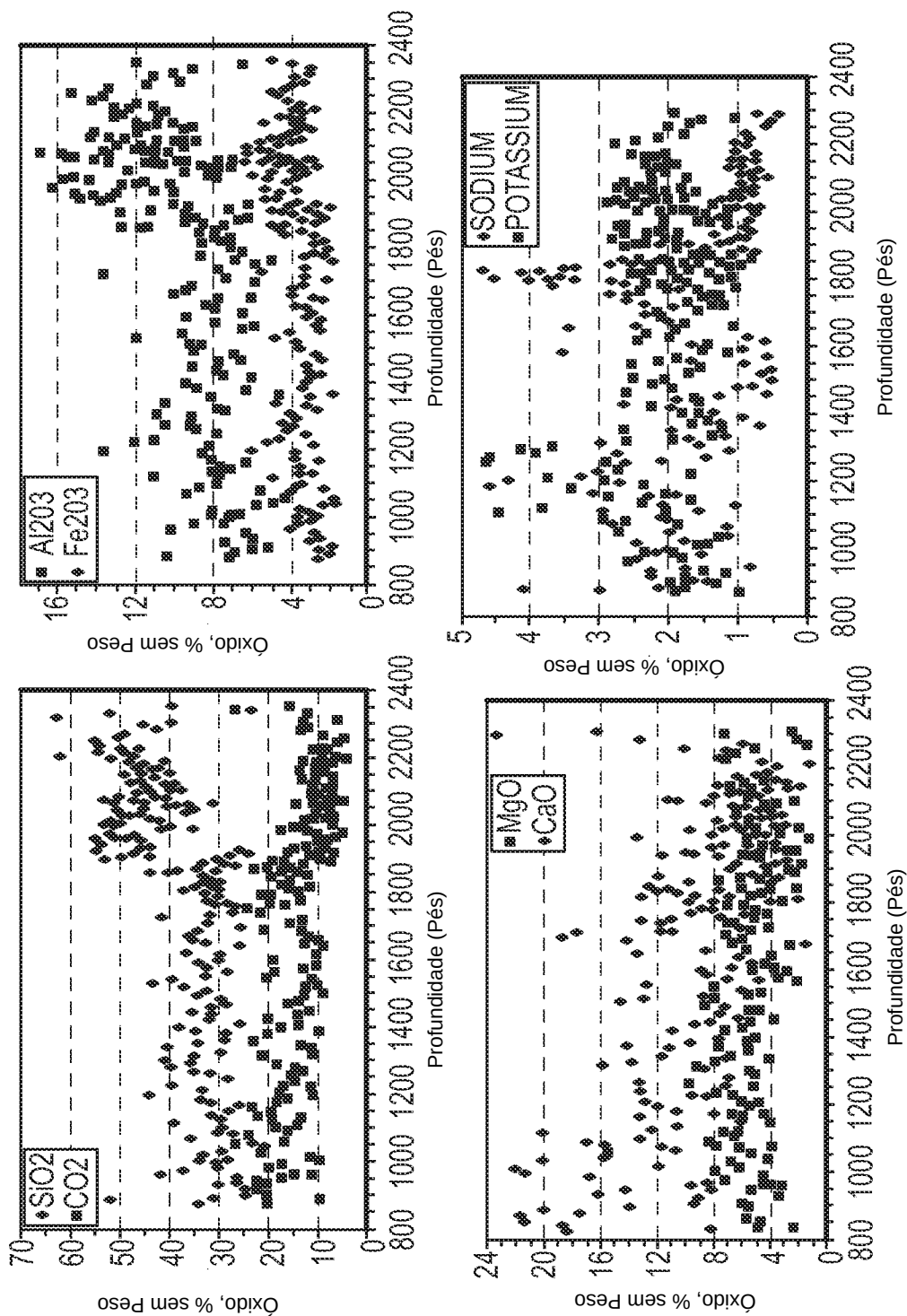


FIG.4

5/16

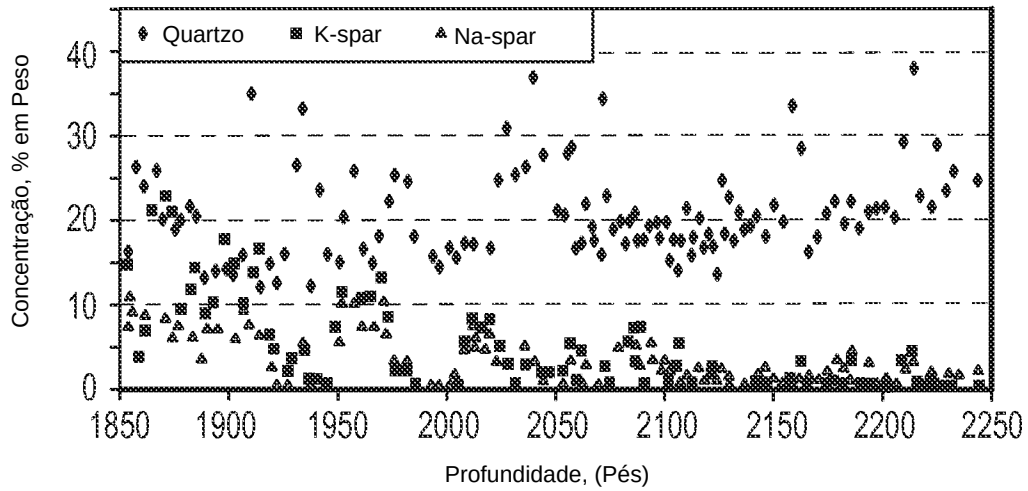
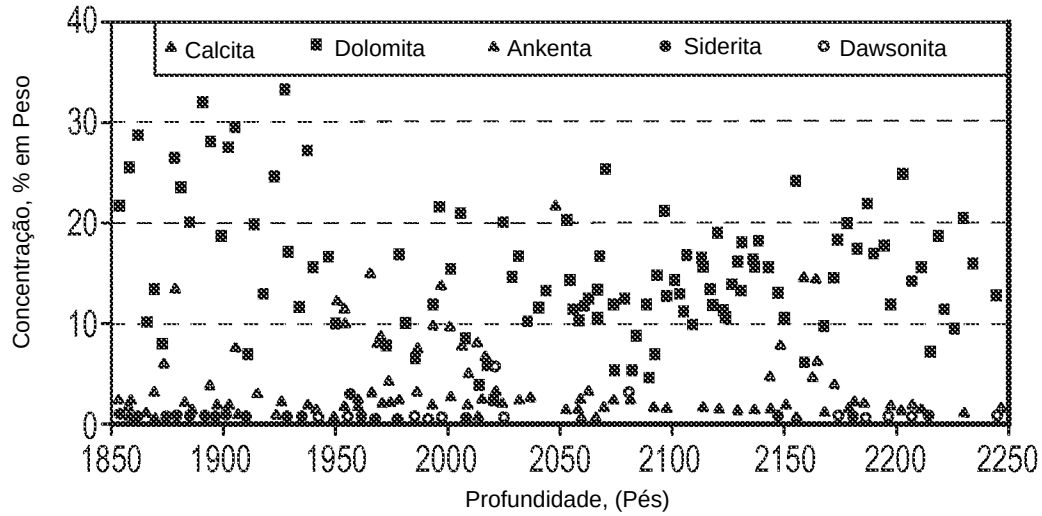
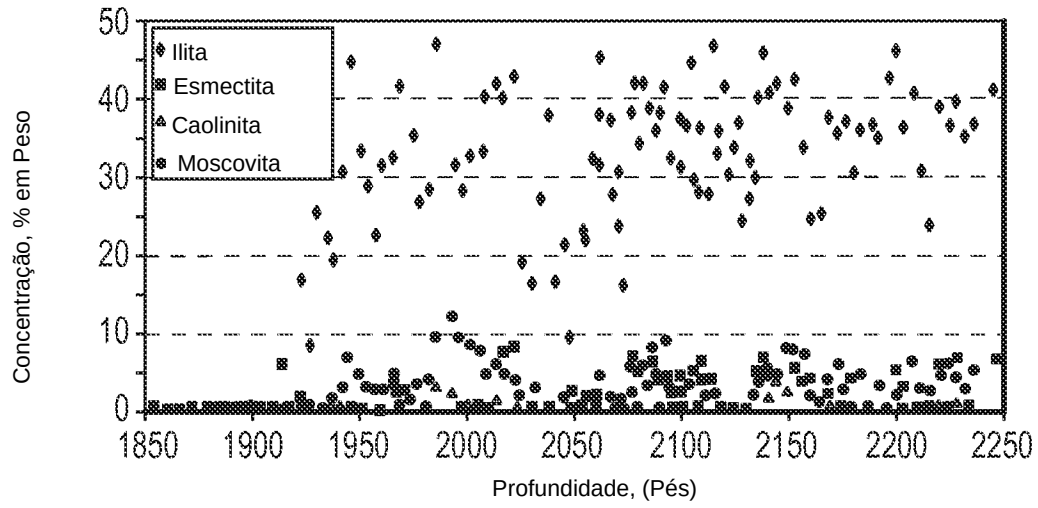


FIG.5

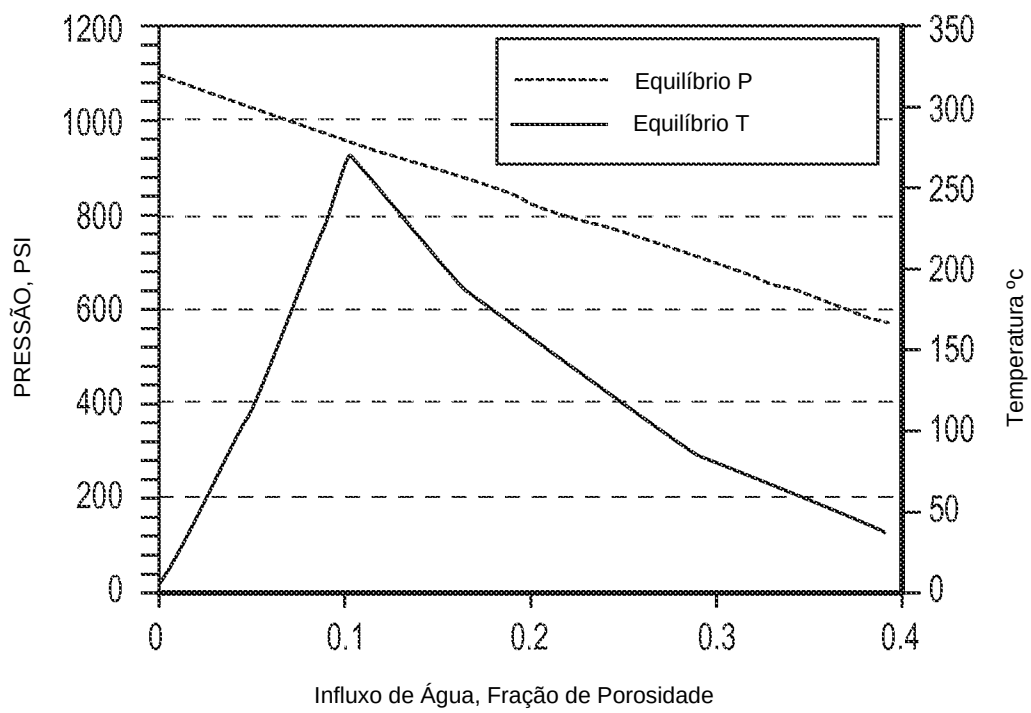
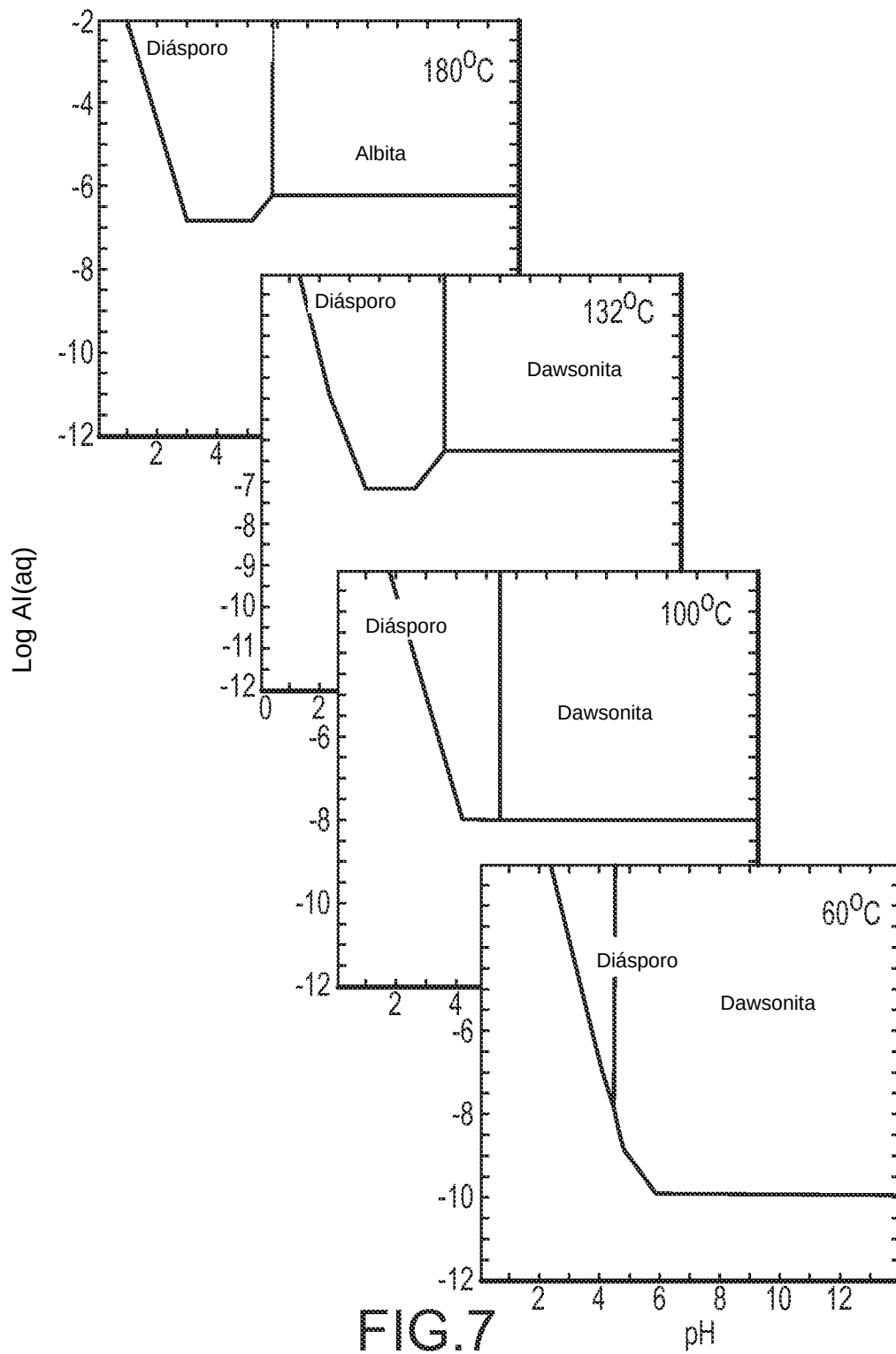


FIG.6



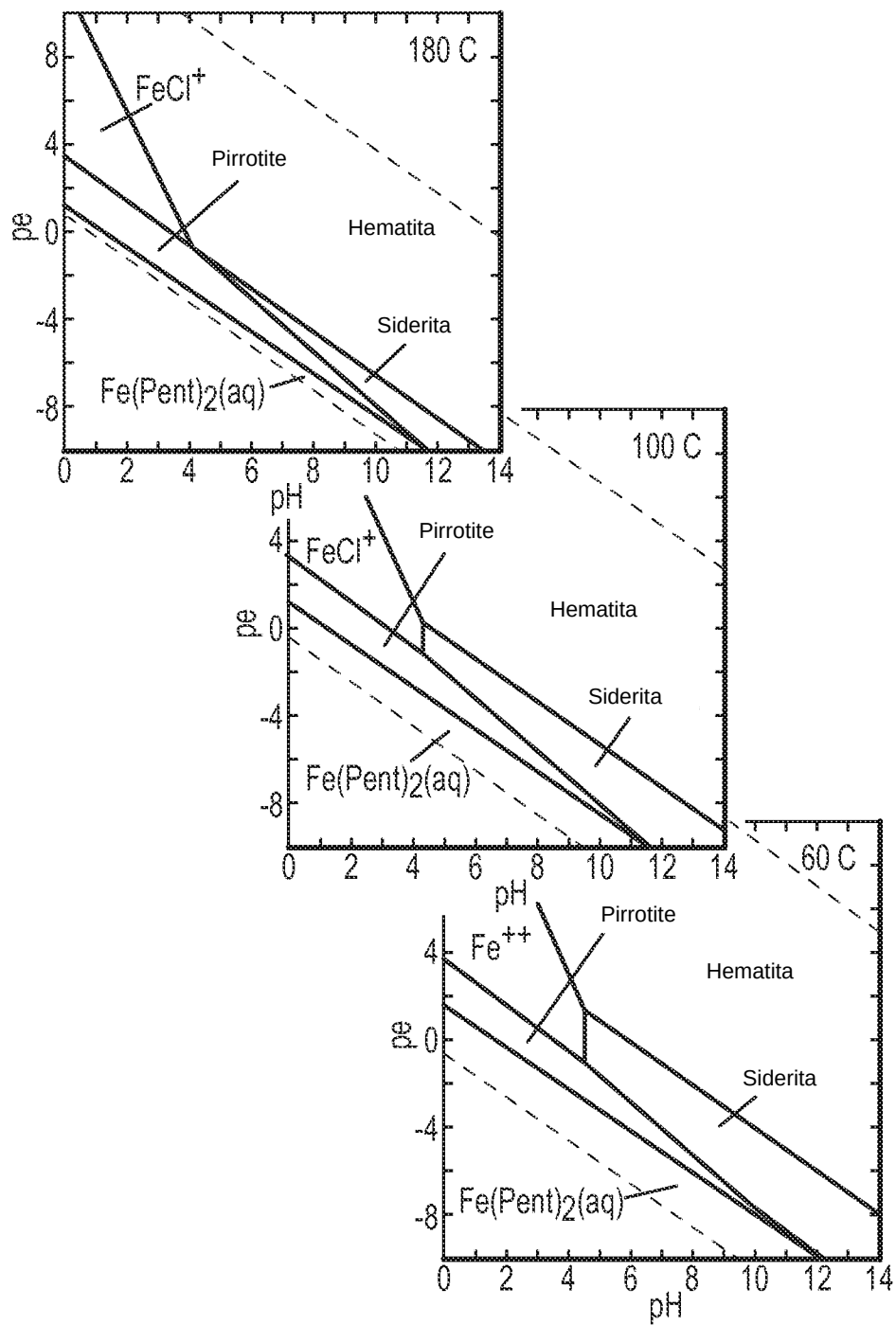


FIG.8

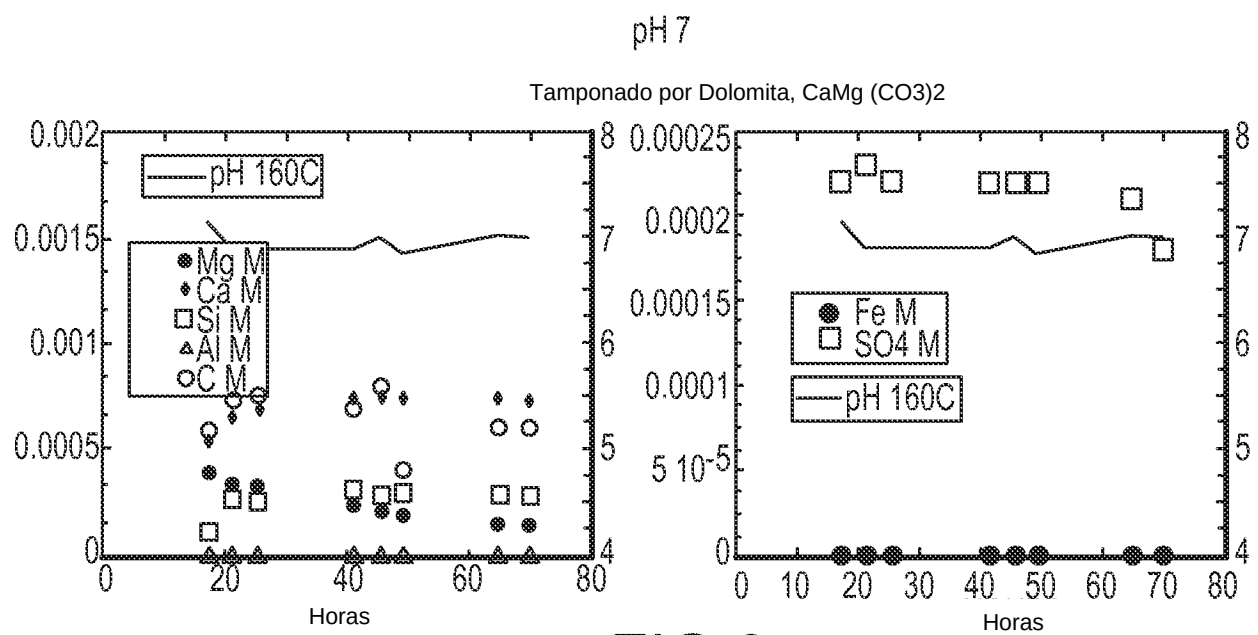


FIG.9

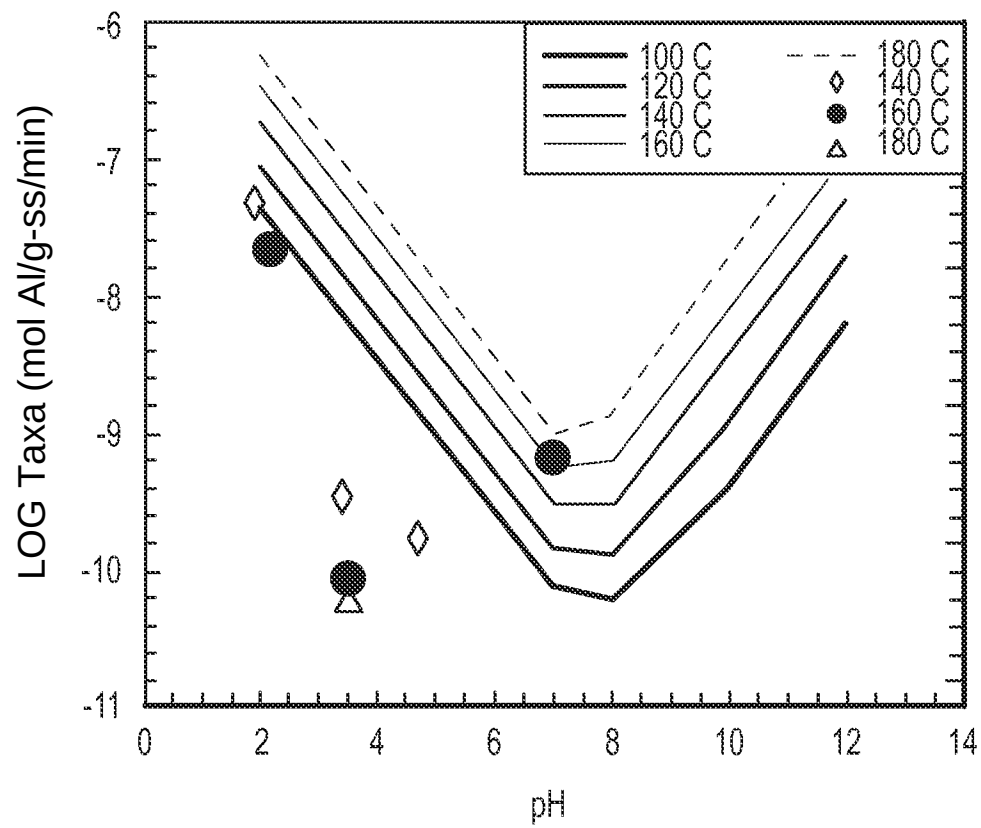


FIG.10

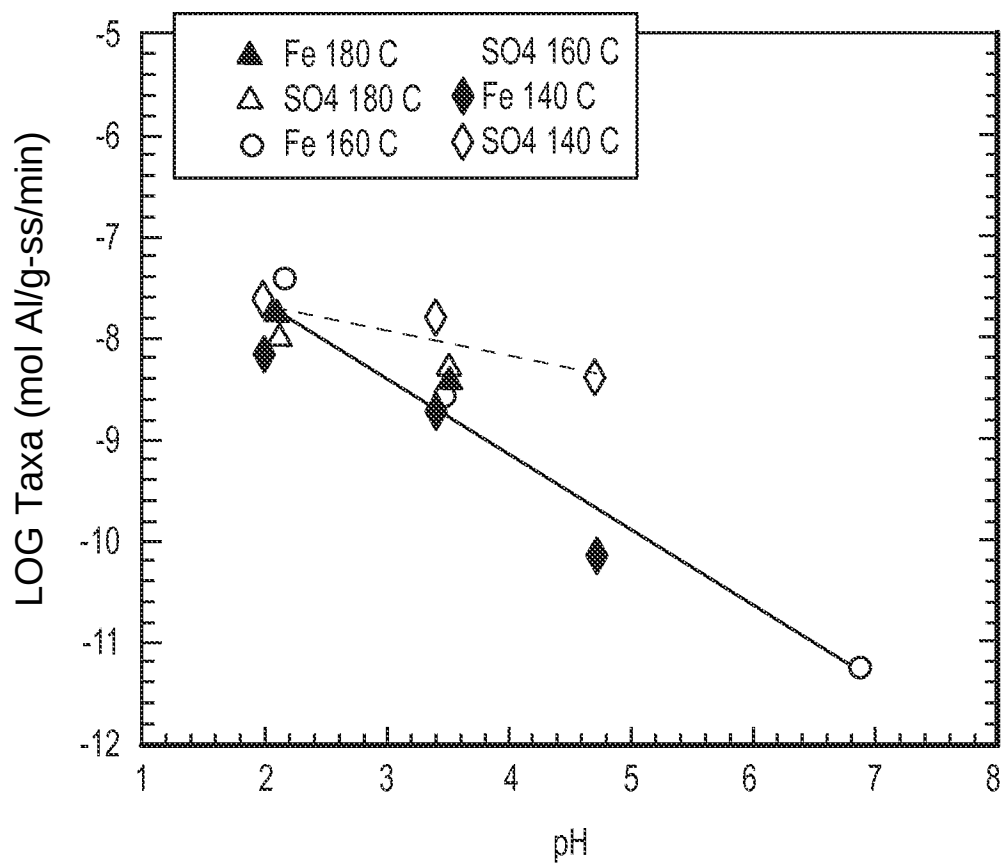
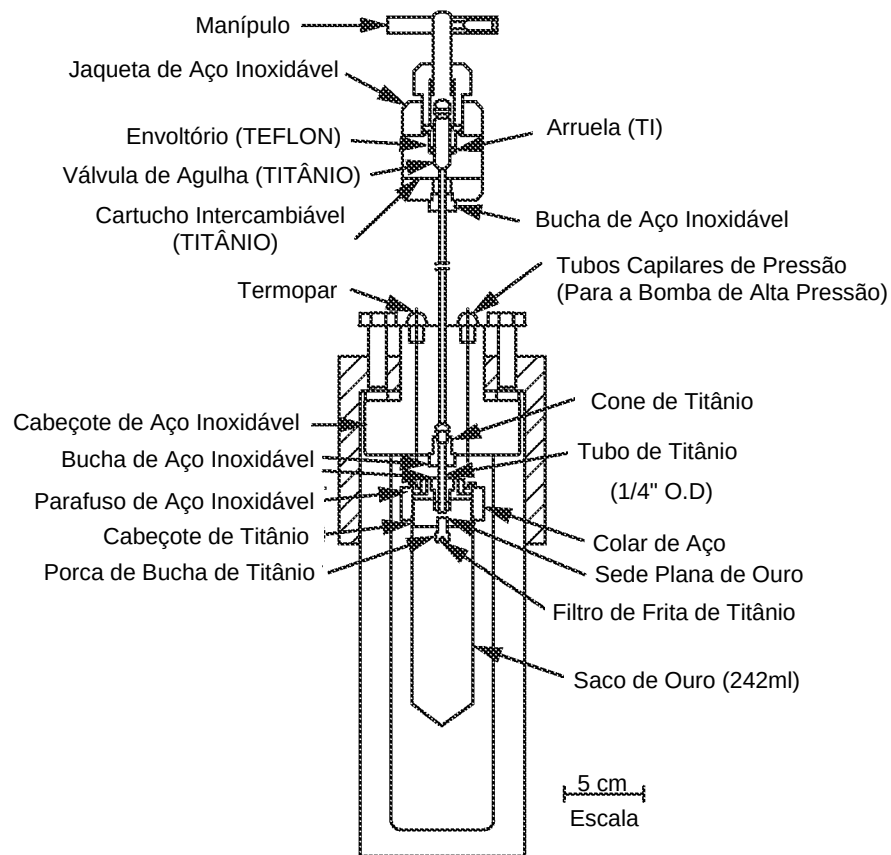


FIG.11

Bomba de Dickson



Esquema da Bomba de Dickson

FIG.12

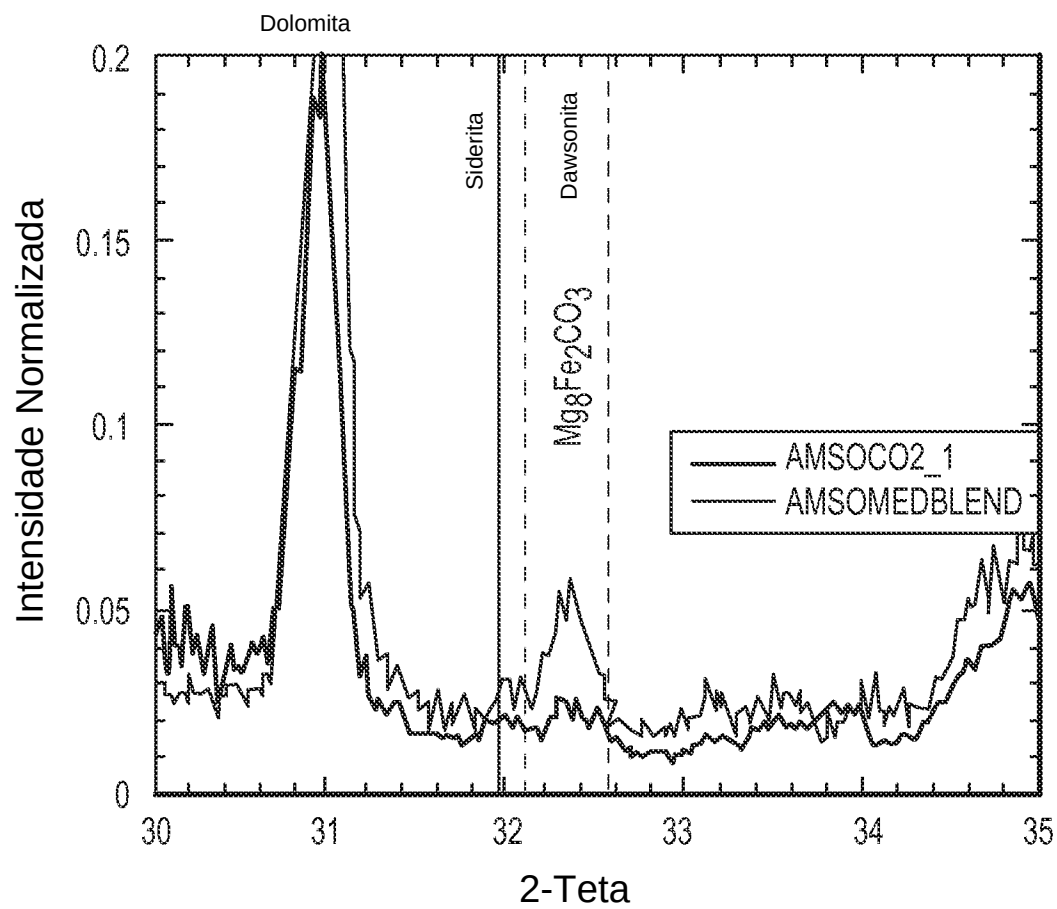


FIG.13

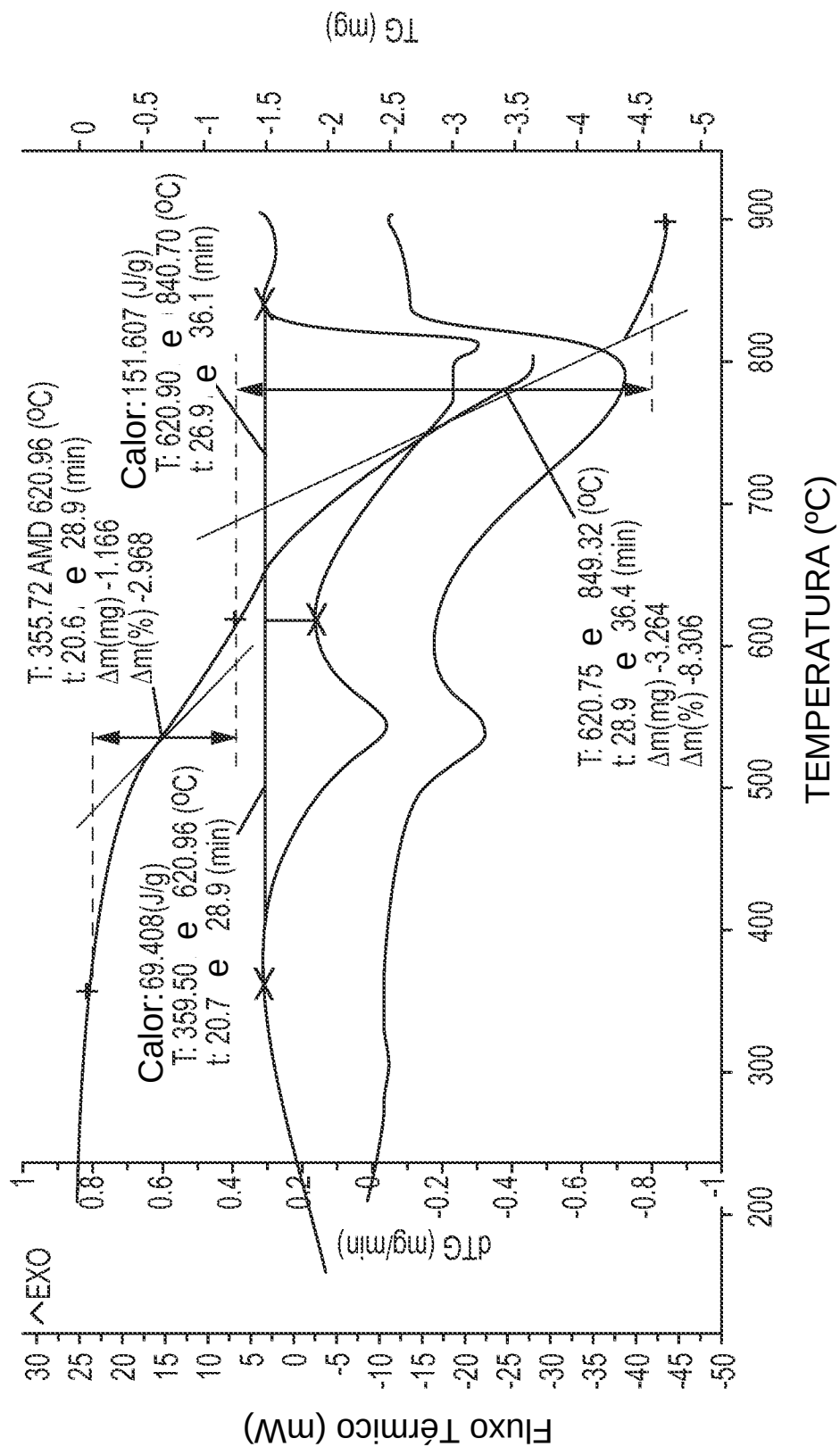
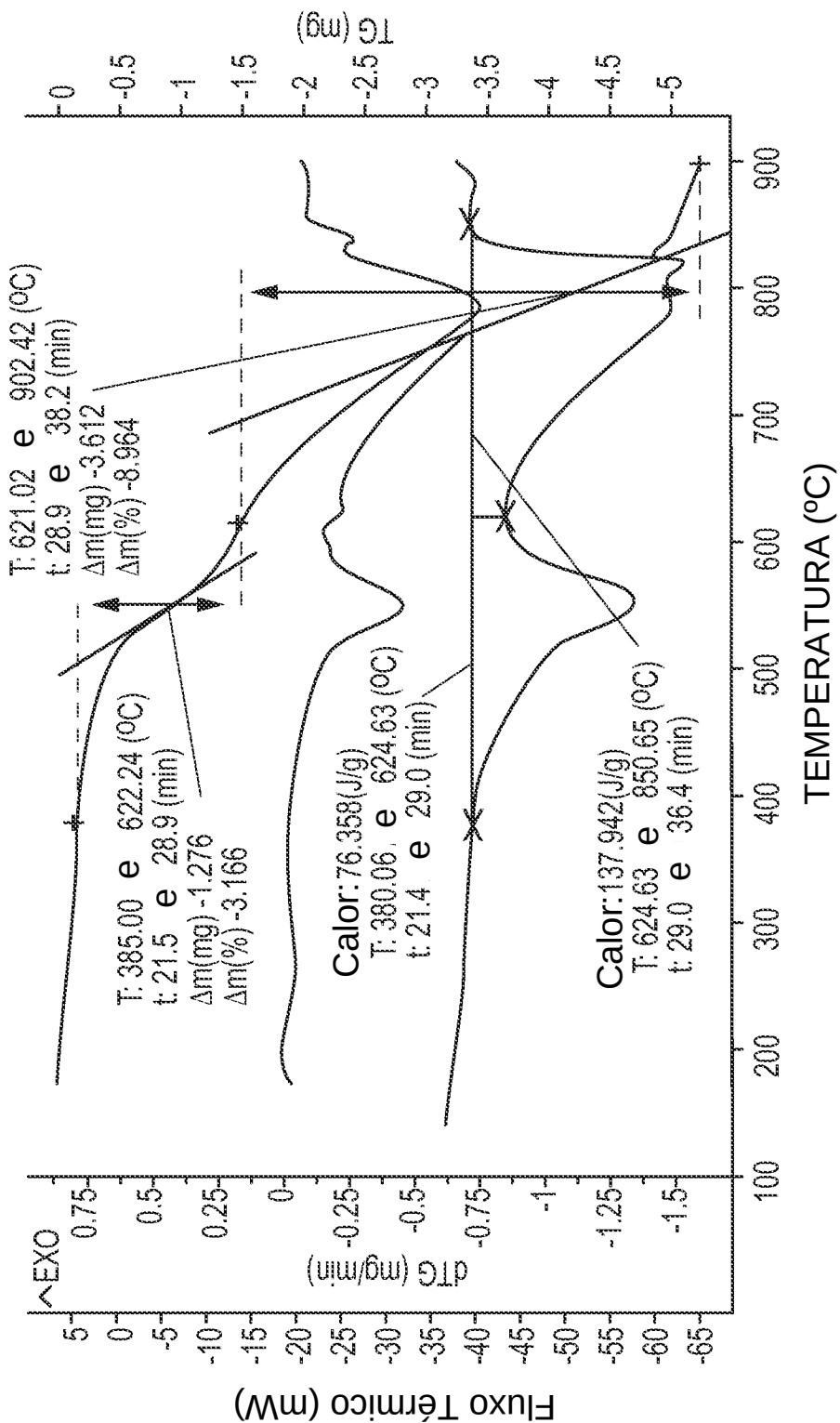


FIG.14



16/16

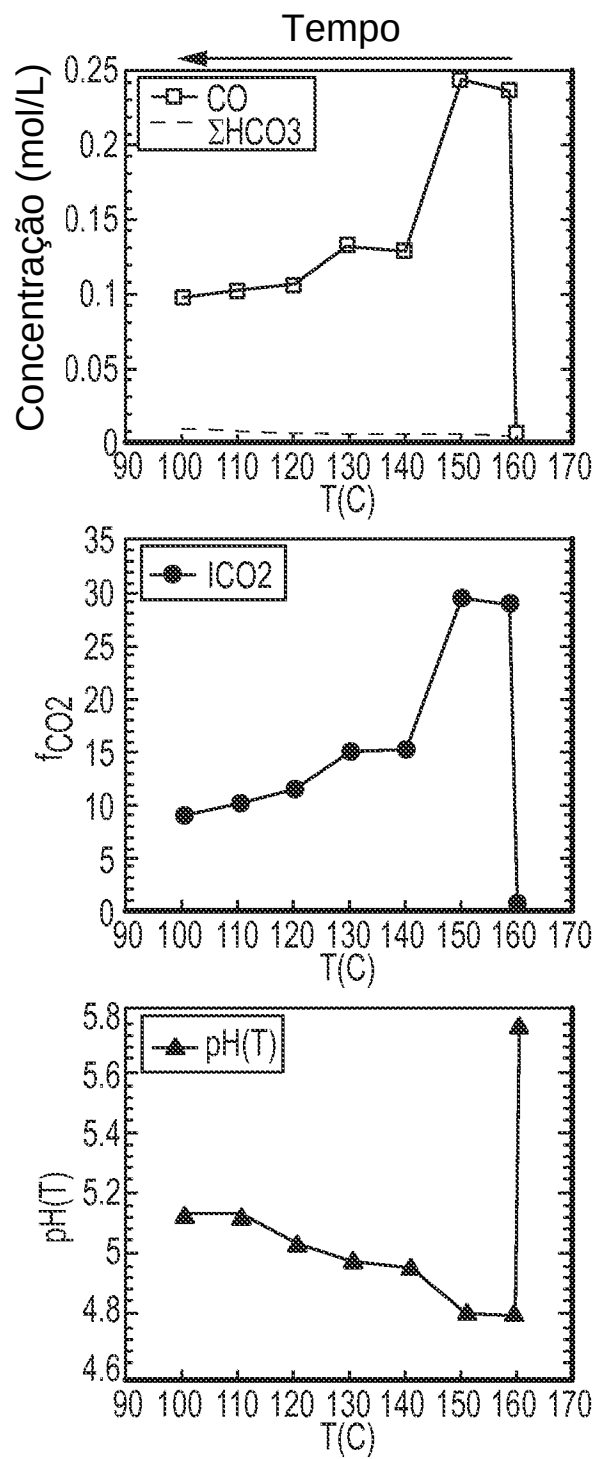


FIG.16