

4

Principais conceitos envolvidos na simulação da injeção de CO₂ em aquíferos salinos

O estudo do fluxo dos fluidos nos meios porosos tem como ponto central uma equação, chamada *equação da difusividade hidráulica* ou simplesmente *equação da difusividade*, a partir da qual são desenvolvidas soluções para diversas situações em que os reservatórios podem se encontrar.

A equação da difusividade hidráulica, como é utilizada na engenharia de reservatórios, é obtida a partir da associação de três equações básicas: a *equação da continuidade*, que é uma equação de conservação de massa, a *lei de Darcy*, que é uma equação de transporte de massa, e uma equação de estado que tanto pode ser uma *lei dos gases* como a *equação da compressibilidade* para o caso de líquidos.²¹

No caso mais específico do processo de injeção de CO₂ em aquíferos, equações de equilíbrio termodinâmico governam a divisão do CO₂ entre as fases “gás” (na verdade pode ser líquido ou supercrítico) e água. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido através da igualdade das fugacidades do CO₂ na fase “gás” e do CO₂ na fase água. A fugacidade do CO₂ na fase “gás” é calculada através de uma equação de estado e a fugacidade do CO₂ na fase água é calculada através da *lei de Henry*.

Efeitos de difusão molecular dos componentes, de pressões capilares, de reações químicas entre os componentes em fase aquosa e efeitos de reações químicas de dissolução e precipitação mineral podem também ser considerados.

A equação de balanço de materiais unidimensional para componentes em fluxo (água e CO₂), expressa na forma discreta (diferenças finitas), sem considerar tais efeitos e para uma dada célula é:

$$\psi_i = \Delta T_g^u y_{ig}^u (\Delta p^{n+1} - \rho_g^u g \Delta d) + \Delta T_w^u y_{iw}^u (\Delta p^{n+1} - \rho_w^u g \Delta d) + q_i^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_i^{n+1} - N_i^n) = 0$$

onde:

d = profundidade (m)

N_i = número de mols do componente i por volume total da célula

p = pressão (kPa)

q_i = vazão molar do componente i (mol/dia)

T_{ij} = transmissibilidade molar do componente i na fase j

V = volume total da célula (m^3)

y_{ij} = fração molar do componente i na fase j

ρ_j = massa específica da fase j (kg/m^3)

O Apêndice A mostra a dedução da equação de balanço de materiais.

O simulador utiliza o método adaptativo implícito (Collins, Nghiem e Li, 1986; Thomas e Thurnau, 1983) para discretizar as equações no tempo. De acordo com tal técnica, alguns critérios impõem que certas células terão suas equações resolvidas explicitamente (no final do timestep) e outras implicitamente (no início do timestep). Portanto, o sobrescrito “u” da equação anterior, será igual a “n” para células explícitas e “n+1” para células implícitas.

Desta forma a equação para o componente CO_2 , e para células resolvidas explicitamente, fica:

$$\psi_{CO_2} = \Delta T_g^n y_{CO_2g}^n (\Delta p^{n+1} - \rho_g^n g \Delta d) + \Delta T_w^n y_{CO_2w}^n (\Delta p^{n+1} - \rho_w^n g \Delta d) + q_{CO_2}^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_{CO_2}^{n+1} - N_{CO_2}^n) = 0$$

Na equação anterior N_{CO_2} é o número total de mols de CO_2 dividido pelo volume total da célula, ou seja, N_{CO_2g} (número de mols de CO_2 na fase “gás”) + N_{CO_2w} (número de mols de CO_2 na fase aquosa).

$$N_{CO_2} = \phi [(\rho_w S_w y_{CO_2w}) + (\rho_g S_g y_{CO_2g})]$$

onde:

N_{CO_2} = número total de mols de CO_2 por volume total da célula

Φ = porosidade

ρ_j = volume molar da fase j (mol/m³)

S_j = saturação da fase j

No caso do componente água a equação fica:

$$\psi_{H_2O} = \Delta T_g^n y_{H_2Og}^n (\Delta p^{n+1} - \rho_g^n g \Delta d) + \Delta T_w^n y_{iw}^n (\Delta p^{n+1} - \rho_w^n g \Delta d) + q_{H_2O}^{n+1} - \frac{V}{\Delta t} (N_{H_2O}^{n+1} - N_{H_2O}^n) = 0$$

Da mesma maneira, na equação anterior N_{H_2O} é o número total de mols de água dividido pelo volume da célula, ou seja, N_{H_2Og} (número de mols de H₂O na fase “gás”) + N_{H_2Ow} (número de mols de H₂O na fase aquosa).

$$N_{H_2O} = \phi [(\rho_w S_w y_{H_2Ow}) + (\rho_g S_g y_{H_2Og})]$$

As equações anteriores permitem o cálculo dos acúmulos dos componentes CO₂ e água, respectivamente, em cada célula. A equação de restrição de volume garante que o volume ocupado por diferentes fases deve ser igual aos volumes porosos. Em outras palavras:

$$\psi_v = \sum_{j=g,w} \left(\frac{N_j^{n+1}}{\rho_j^{n+1}} \right) - V\phi^{n+1} = 0$$

com:

$$N_j = \sum_{i=CO_2, H_2O} N_{ij}$$

onde:

N_j = número total de mols na fase j

Φ = porosidade

ρ_j = volume molar da fase j (mol/m³)

4.1

Modelo de Fluidos

Neste t3pico ser3o apresentados alguns princ3pios considerados no simulador para representar o comportamento do CO₂, da 3gua salgada e da mistura CO₂-3gua salgada.

Inicialmente ser3 mostrada a equa3o de estado empregada no c3lculo da massa espec3fica do CO₂ e na estimativa do comportamento de fases do CO₂, em seguida a correla3o emp3rica adotada para obten3o da viscosidade do CO₂; as correla3es emp3ricas para massa espec3fica e viscosidade da 3gua salgada; o c3lculo da solubilidade do CO₂ na 3gua doce, as correla3es semi-emp3ricas para solubilidade do CO₂ na 3gua salgada; as regras para estimativa da massa espec3fica da mistura CO₂-3gua e da viscosidade da mistura CO₂-3gua.

No item 4.1.5 s3o validados os c3lculos de solubilidade do CO₂ na 3gua doce e na 3gua salgada, do aplicativo Winprop 2008.1, com dados de laborat3rio.

4.1.1

Equa3o de Estado

Para representar o comportamento de fases e calcular as massas espec3ficas 3 utilizada a equa3o de Peng-Robinson (1978):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2vb - b^2}$$

onde:

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad ; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

O fator acêntrico (ω) é utilizado para representar adequadamente o comportamento termodinâmico de gases com estruturas moleculares complexas. É dado por: $\omega = -1 - \log(p_v^*/p_c)$, sendo p_v^* a pressão de vapor do fluido a uma temperatura de $0,7T_c$. Esse parâmetro permite avaliar se o comportamento de um determinado fluido se desvia do princípio dos estados correspondentes. Assim, gases nobres apresentam fatores acênticos aproximadamente nulos, enquanto que, para as demais substâncias, seus valores são positivos e inferiores à unidade. Para o CO_2 o valor de ω é 0,225.

A equação de Peng-Robinson também fornece dados para gerar propriedades recorrentes como viscosidade e calcula o coeficiente de fugacidade do CO_2 na fase gás (parâmetro utilizado para obter a solubilidade do CO_2).

Para componentes puros, os parâmetros a e b são expressos em termos de propriedades críticas:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} = \frac{0,0778 R T_c}{P_c}$$

Está sendo considerada a injeção de CO_2 com 100% de pureza. A temperatura crítica e a pressão crítica do CO_2 são respectivamente 304,2 K e 73,8 MPa. A constante R para o CO_2 é 0,1889 KJ/Kmol K.

A equação de estado de Peng-Robinson tem sido extensivamente utilizada na indústria do petróleo para prever o comportamento de fases e as massas específicas de óleos e gases. Resultados relatados na literatura mostram excelentes previsões do comportamento de fases e massas específicas de gases.

As previsões de massas específicas de óleos são menos precisas em geral, embora boas concordâncias com dados de laboratório tenham sido registradas em alguns casos.

A equação de estado é resolvida para as raízes do fator de compressibilidade por solução direta da equação cúbica. Nos casos onde existem 3 raízes positivas reais, aquela que fornecer a menor energia livre de Gibbs é

escolhida (Evelein et al, 1976). Sob circunstâncias normais, isto corresponde à menor raiz para o líquido e maior raiz para o gás.

4.1.2

Viscosidade do CO₂

A viscosidade é a propriedade que determina o grau de resistência do fluido a uma força cisalhante. A viscosidade absoluta (ou dinâmica) de um fluido é a constante de proporcionalidade da lei da viscosidade de Newton e pode ser expressa em centipoise.

A viscosidade absoluta do CO₂ nas condições de P e T do aquífero salino profundo é estimada pela correlação de Jossi, Stiel e Thodos, mostrada na figura 9.

Nas condições típicas de pressão e temperatura dos aquíferos salinos profundos a massa específica do CO₂ é próxima à massa específica de um líquido ao passo que sua viscosidade é semelhante à de um gás.

4.1.3

Massa específica da água salgada

A massa específica da fase aquosa é calculada pela correlação de Rowe e Chou¹⁰. Esta é baseada em medições de compressibilidade para calcular o volume específico da salmoura como função da temperatura, pressão e salinidade.

Esta equação representa os dados experimentais de volume específico com precisão de 0,15% no range de temperaturas de 0 a 150 °C, salinidade de 0 a 25 % em peso de NaCl e pressões de 1 a 350 Kgf/cm².

Posteriormente, o intervalo de pressões e temperaturas de validade da correlação foi ampliado¹¹.

4.1.4

Viscosidade da água salgada

A viscosidade da fase aquosa é calculada pela correlação de Kestin¹¹. Esta equação representa os dados experimentais no range de temperaturas de 20 a 150 °C, e pressões de 1 a 307 Kgf/cm².

Posteriormente o intervalo de pressões e temperaturas de validade da correlação foi ampliado¹¹.

4.1.5

Solubilidade do CO₂ na água

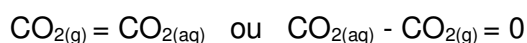
Nos cálculos de equilíbrio de fases CO₂-salmoura o CO₂ é modelado através da equação de Peng-Robinson descrita anteriormente e a solubilidade do CO₂ na salmoura é estimada pela lei de Henry.

As constantes da lei de Henry para vários componentes de interesse na indústria do petróleo são correlacionadas com a pressão e a temperatura.

Os autores Li e Nghiem (1986) desenvolveram uma correlação para as constantes da lei de Henry para hidrocarbonetos leves, CO₂, N₂ e H₂S e calcularam os volumes molares parciais usando a equação de Lyckman (1965). Eles também utilizaram a teoria scaled-particle para modificar as constantes da lei de Henry da solubilidade do CO₂ na água pura e desta forma levar em conta a presença de sal na fase aquosa.

Um extensivo ajuste dos dados experimentais existe na literatura e valida o modelo para as constantes da lei de Henry. Enick e Klara (1990) forneceram uma comparação de diferentes correlações para as constantes da lei de Henry e volumes molares parciais de CO₂, enquanto Garcia (2001) forneceu correlações aperfeiçoadas para volumes molares parciais de CO₂.

A dissolução do CO₂ na fase aquosa pode ser representada pela seguinte reação química reversível:



Como a taxa de dissolução do gás no líquido é muito rápida admi-se que as fases gasosa e aquosa estão em equilíbrio termodinâmico. A equação para o equilíbrio termodinâmico é a igualdade das fugacidades dos componentes nas fases gasosa e aquosa:

$$f_{CO_2}^g = f_{CO_2}^w$$

ou igualdade dos coeficientes de fugacidade:

$$\phi_{CO_2}^g = \phi_{CO_2}^w$$

onde:

$$\phi_{CO_2}^g = \frac{f_{CO_2}}{p_{CO_2}}$$

O coeficiente de fugacidade do CO₂ na fase gás é calculado pela equação de Peng-Robinson:

$$\phi_{CO_2}^g = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad A = \frac{ap}{RT}$$

O fator de compressibilidade do gás CO₂ puro (Z) é função da pressão e da temperatura, como se pode observar na figura 15.

A fugacidade do CO₂ na fase água é calculada pela *lei de Henry*:

$$f_{CO_2}^w = y_{CO_2}^w H_{CO_2}$$

ou, em termos de coeficiente de fugacidade:

$$\ln \phi_{CO_2}^w = \ln \left(\frac{H_{CO_2}}{p} \right)$$

H_{CO_2} é a constante da Lei de Henry e é afetada pela salinidade. É calculada pela equação:

$$\ln H_{CO_2} = \ln H_{CO_2}^* + \frac{v_{CO_2}^\infty (p - p^*)}{RT}$$

onde o volume molar na diluição infinita é obtido da correlação de Lyckman et al (1965) relatada por Heidemann e Prausnitz:

$$\frac{p_{c_{CO_2}} v_{CO_2}^\infty}{RT_{c_{CO_2}}} = 0,095 + 2,35 \left(\frac{Tp_{c_{CO_2}}}{CT_{c_{CO_2}}} \right)$$

e:

$$C = \frac{(h_w^0 - h_w^s + p_w^s v_w^s - RT)}{v_w^s}$$

A pressão de saturação da água pode ser obtida como função da temperatura da figura 44.³

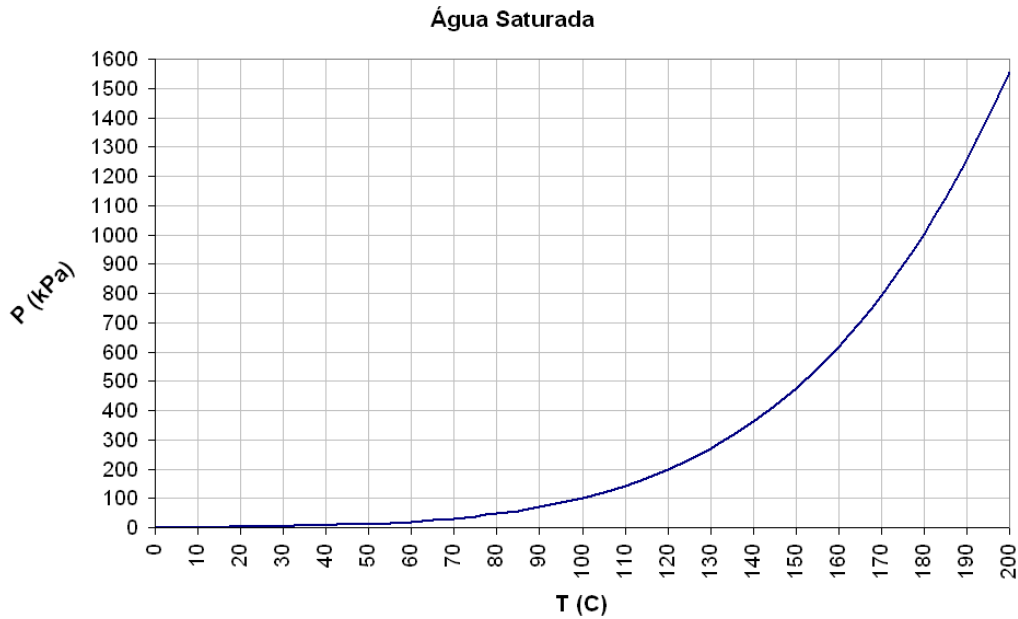


Figura 44 - Variação da pressão de saturação da água pura com a pressão. ³

As constantes da lei de Henry são obtidas ao ajustar os resultados previstos aos dados experimentais de solubilidade binária.

A fase gás é modelada com a equação de Peng-Robinson.

As composições das fases aquosas e fases gás foram ajustadas por regressão dos coeficientes de interação da equação de estado entre a água e o soluto, e a constante de referência da lei de Henry. Uma vez que as constantes da lei de Henry serão utilizadas para prever as solubilidades do gás nas condições de reservatório, maior ênfase será dada para o ajuste dos dados experimentais a pressões maiores do que 6.9 MPa quando estiverem disponíveis.

Portanto os valores das constantes da lei de Henry obtidos não correspondem às constantes da lei de Henry na pressão zero, relatadas na literatura.

A figura 45 mostra a variação de H_i^* com a temperatura para vários componentes.

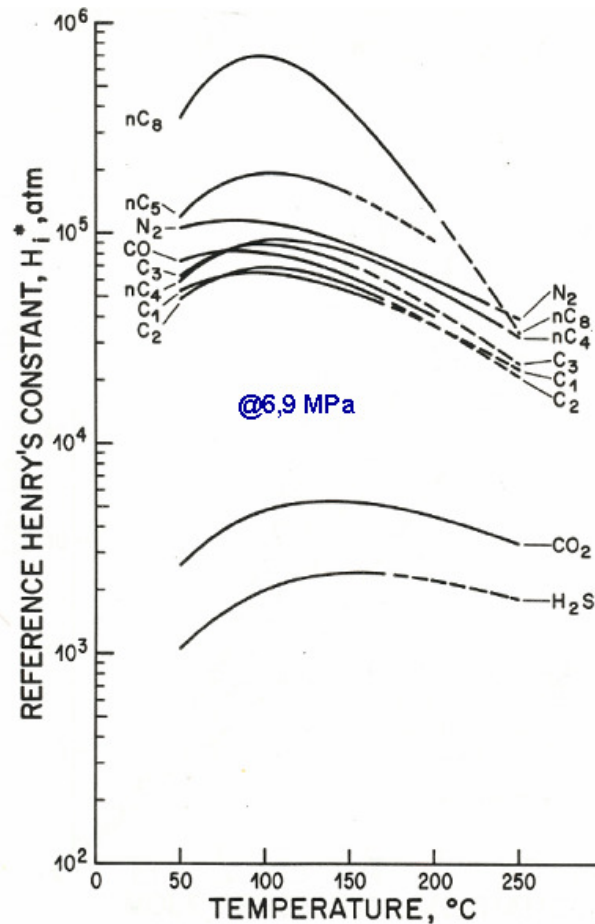


Figura 45 - Variação da constante da lei de Henry com a temperatura para várias substâncias.

Como mostrado na figura, H_i^* geralmente exibe um máximo quando plotado em função da temperatura. Jonah (1983) descobriu que $\ln(H_i/f_s)$ varia linearmente com o inverso da temperatura absoluta para os sistemas que ele investigou.

Para os sistemas binários CO_2 -água que estão sendo considerados, foi descoberto que $\ln(H_i^*/f_w^S)$ se desvia suavemente do comportamento linear sugerido, mas segue bastante bem um polinômio de segunda ordem em $1/T$. Estes polinômios, assim como os coeficientes de interação da equação de estado de Peng-Robinson obtidos por regressão, são mostrados na tabela 7.

Tabela 7 – Constantes de referência da lei de Henry e coeficientes de interação com a água.

REFERENCE HENRY'S LAW CONSTANTS AND WATER INTERACTION COEFFICIENTS

$$\ln \left(\frac{H_i^*}{f_w^s} \right) = -A + B \left(\frac{10^3}{T} \right) - C \left(\frac{10^6}{T^2} \right) \quad f_w^s = \phi_w^s \times p_w^s$$

T : temperature, K

 f_w^s : fugacity of saturated water, atm H_i^* : reference Henry's constant, atm

Coeficientes de interação da EOS-PR obtidos por regressão

Component	Coefficients			Water Interaction Coefficient
	A	B	C	
Methane	10.9554	11.3569	1.17105	0.4907
Ethane	13.9485	13.8254	1.66544	0.4911
Propane	14.6331	14.4872	1.78068	0.5469
n-Butane	13.4248	13.8865	1.71879	0.5080
n-Pentane	16.0045	16.2281	2.13123	0.5000
n-Octane	31.9431	28.6725	4.37707	0.4500
Carbon Dioxide	11.3021	10.6030	1.20696	(1)
Carbon Monoxide	10.7069	11.1313	1.08920	0.2000
Nitrogen	10.7090	11.4793	1.16549	0.2750
Hydrogen Sulfide	10.8393	9.8897	1.11984	0.1200

(1) 0.2 $T < 373$ K
 0.49852-0.0008(T), $T > 373$ K

A fugacidade f_w^s é obtida multiplicando-se Φ_w^s dado na equação pela pressão de saturação da água p_w^s .

$$\phi_w^s = 0,9958 + 9,68330 \times 10^{-5} T' - 6,1750 \times 10^{-7} T'^2 - 3,08333 \times 10^{-10} T'^3; T' > 90$$

$$\phi_w^s = 1; T' \leq 90$$

$$T' = 1,8T - 459,67 ; T'(F); T(K)$$

Para o sistema dióxido de carbono-água H_i^* e d_{ij} (coeficiente de interação da EOS) foram estimados do dado de Wiebe e Gaddy (1939), Todheide e Franck (1963) e Takenouchi e Kennedy (1964).

Os últimos dois conjuntos de dados cobrem aproximadamente o mesmo intervalo de pressões e temperaturas. Infelizmente algumas discrepâncias existem entre estes dois conjuntos. Os resultados calculados são mostrados nas figuras. Foi descoberto que é necessário um coeficiente de interação dependente da

temperatura para atingir um bom ajuste para $T > 373 \text{ K}$ (tabela 7). No entanto, as previsões ainda deterioram a altas temperaturas.

Os cálculos anteriores mostram que a lei de Henry é aplicável até a temperatura de cerca de 200°C e a pressão de cerca de 100 MPa. Exceto para misturas H_2S -água, as variações das constantes da lei de Henry com a pressão e a temperatura podem ser modeladas adequadamente pela equação para o cálculo da constante da lei de Henry (página 41) onde $\ln(H^*/f_w^s)$ é um polinômio de segunda ordem em $1/T$ e onde o volume na diluição infinita v_i^∞ é obtido da correlação de Lyckman et al. (1965).

A figura 46 mostra os ajustes obtidos para a fração molar da água na fase vapor para várias temperaturas e pressões.

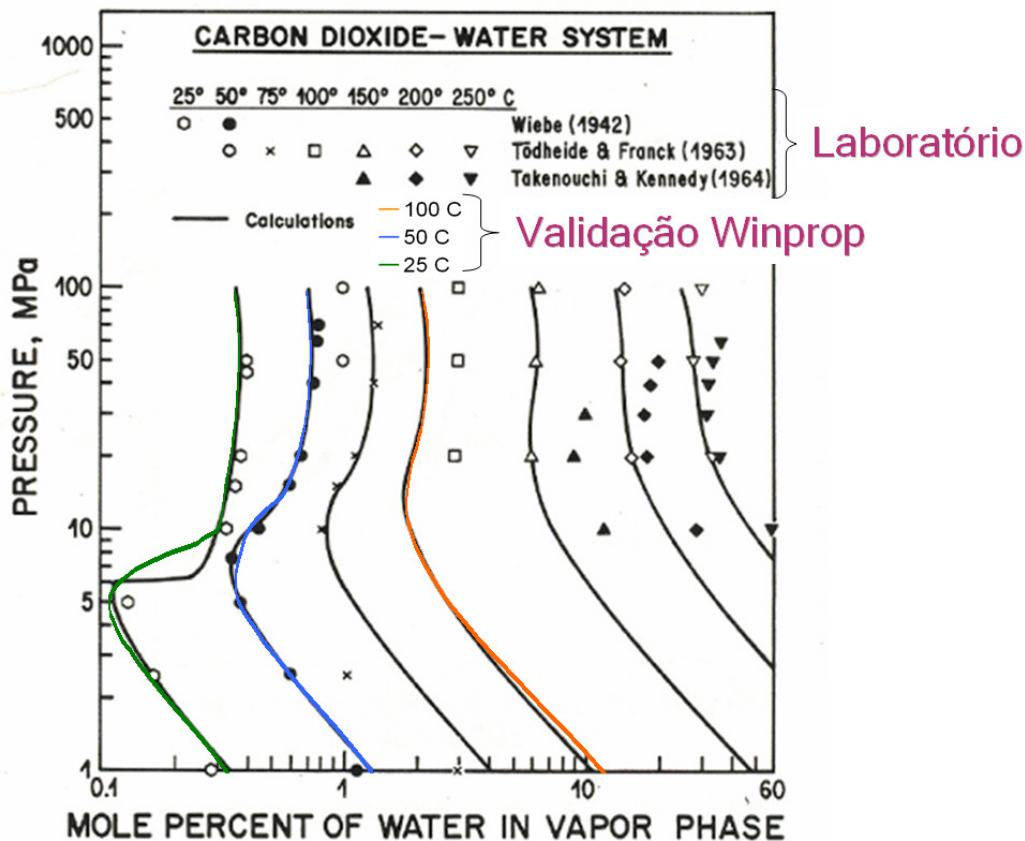


Figura 46 – Composições da fase vapor do sistema CO_2 -água pura.¹⁸

De modo a validar o modelo proposto foi realizada dentro do escopo do presente trabalho uma reprodução do ajuste com o aplicativo comercial Winprop 2008.1, também da CMG. Este aplicativo é um simulador termodinâmico que, dentre outras funções, gera os dados de fluido de entrada para o aplicativo GEM.

Ele é usado também para validar o GEM, uma vez que é um modelo termodinâmico 0 D.

As simulações foram geradas apenas para as temperaturas de 25, 50 e 100°C, com alimentação molar de 50% CO₂ e 50% água pura (figura 47).

A figura 47 mostra os ajustes obtidos para a fração molar de CO₂ na fase aquosa.

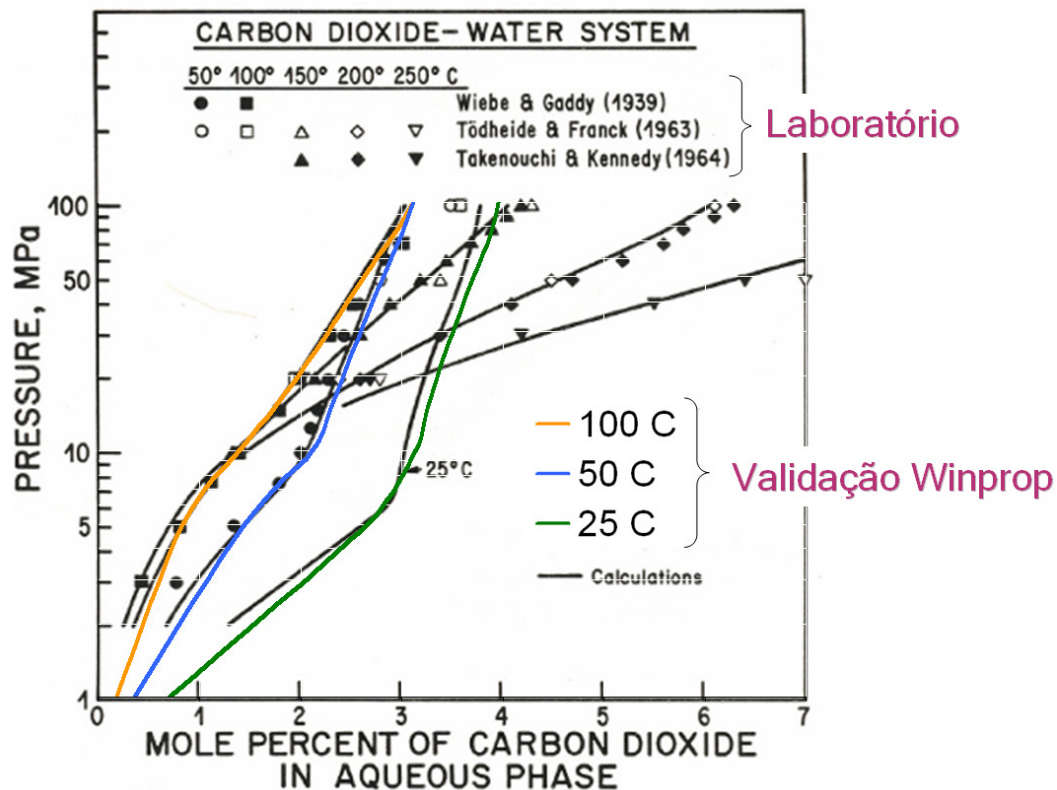


Figura 47 – Composições da fase aquosa do sistema CO₂-água pura.¹⁸

Do mesmo modo que para a fração molar de água na fase vapor foi feito, dentro do escopo do presente trabalho, uma reprodução do ajuste utilizando-se o aplicativo Winprop 2008.1. O resultado é sobreposto na figura 47.

Para modelar este efeito a teoria semi-empírica scaled-particle (SPT) é utilizada para modificar as constantes da lei de Henry desenvolvidas anteriormente.

Somente as equações necessárias que dizem respeito a SPT de fluidos serão relatadas. Mais detalhes podem ser encontrados em Reiss (1960), Lebowitz (1965) e Pierotti (1963, 1967, 1976).

A SPT pode ser utilizada para obter a expressão para a lei de Henry:

$$\ln \frac{H_{CO_2} v_s}{RT} = \left(\frac{G_{bCO_2}}{RT} \right) + \left(\frac{G_{aCO_2}}{RT} \right)$$

onde G_{bCO_2} é a energia de Gibbs (trabalho) necessária para criar uma cavidade no solvente com um tamanho adequado para acomodar uma molécula de soluto, G_{aCO_2} é a energia de Gibbs molar resultante da interação da molécula de soluto com as moléculas de solvente que a cercam, e v_s é o volume molar de solvente puro.

Lebowitz (1965) deduziu uma expressão para G_{bCO_2} para a solubilidade do gás na salmoura:

$$\left(\frac{G_{bCO_2}}{RT} \right) = -\ln(1-\theta_3) + \frac{3\theta_2}{1-\theta_3} \sigma_{CO_2}^* + \left[\frac{3\theta_1}{1-\theta_3} + \frac{9}{2} \frac{\theta_2^2}{(1-\theta_3)^2} \right] (\sigma_{CO_2}^*)^2 + \frac{p\pi}{RT6} n_w (\sigma_{CO_2}^*)^3$$

$$\theta_n \equiv \frac{\pi}{6} n_w \sum_j \rho_j (\sigma_j^*)^n \quad n = 1, 2, 3$$

$$\sigma_k^* \equiv \frac{\sigma_k}{\sigma_w} \quad k = i, j$$

$$n_w \equiv N \sigma_w^3$$

σ_i e σ_j são, respectivamente, o diâmetro molecular do soluto i , da espécie j no solvente, e σ_w é o diâmetro molecular da água pura; N é o número de Avogadro; ρ_j é a massa específica molar das espécies j no solvente. O somatório na segunda equação engloba todas as espécies no solvente. Por exemplo, para a

solubilidade do gás na salmoura o somatório envolve os solutos, água pura e íons Na^+ e Cl^- .

Masterton e Lee (1970) mostraram que os solutos podem ser excluídos do somatório. A aproximação deles é considerada neste aplicativo. (o termo “soluto” no presente trabalho se refere aos componentes solúveis na fase aquosa que estão também presentes nas fases vapor e líquido, ou seja, o CO_2).

Shoor e Gubbins (1969) propuseram a seguinte expressão para a energia de interação de Gibbs $G_{a\text{CO}_2}$.

$$\frac{G_{a\text{CO}_2}}{RT} = -\frac{32}{9} \frac{\pi}{T} n_w \sum_j \frac{\epsilon_{\text{CO}_2 j}}{k} \rho_j (\sigma_{\text{CO}_2 j}^*)^3 - \frac{4}{3} \frac{\pi}{kT} \frac{\rho_w N \mu_w^2 (N \alpha_{\text{CO}_2})}{(\sigma_{\text{CO}_2 w}^*)^3 n_w}$$

$$\epsilon_{\text{CO}_2 j} = \sqrt{\epsilon_{\text{CO}_2} \epsilon_j}$$

$$\sigma_{\text{CO}_2 j}^* = F(\sigma_{\text{CO}_2}^* + \sigma_j^*)/2$$

onde μ_w é o momento dipolar da água, α_{CO_2} é a polaridade do CO_2 , k é a constante de Boltzmann's, ϵ_{CO_2} é um parâmetro que caracteriza a intensidade da força de dispersão e F é a unidade. Schulze e Prausnitz (1981) descobriram que melhores previsões podem ser obtidas fazendo F ser dependente da temperatura, por exemplo:

$$F(T) = 16280/T^2 - 141.75/T + 1.2978$$

com T em K .

Schulze e Prausnitz (1981) registraram os parâmetros da SPT para o cálculo das constantes da lei de Henry para 9 gases em água. Masterton e Lee (1970) tabularam os parâmetros para 9 íons para a previsão da solubilidade do gás em soluções salinas aquosas.

Tabela 8 – Parâmetros para o cálculo da solubilidade de gases na água salgada (SPT).

	σ_s , nm	ϵ/k_s , K	$10^{24}\alpha_s, \text{cm}^3/\text{molecule}$
Water	0.275	85.3	1.590
Carbon Dioxide	0.332	300.0	2.590
Methane	0.413	160.0	2.700
Nitrogen	0.373	95.0	1.730
Na ⁺	0.190	147.4	0.210
Cl ⁻	0.362	225.5	3.020

$$N = 6.02283 \times 10^{23}$$

$$\mu_w = 1.84 \times 10^{-18} \text{ (erg-cm)}^{1/2} \text{ cm}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

Os valores α_i dos íons mostrados na tabela 8 foram calculados pela teoria Mavroyannis-Stephen como descrito em Shoor e Gubbins (1969).

O volume molar da água e dos íons mostrado nas equações anteriores é estimado:

$$\rho_w = (1 - \tilde{w}) \tilde{\rho} / M_w$$

$$\rho_{Na^+} = \rho_{Cl^-} = \tilde{w} \rho_s / \tilde{M}_{NaCl}$$

onde M_w e M_{NaCl} são os pesos moleculares, ρ_s é a massa específica da solução aquosa de NaCl e w é a porcentagem em peso do NaCl na água. w pode ser obtido da molalidade da água m (mol NaCl/kg de água):

$$w = m M_{NaCl} / (m M_{NaCl} + 1000)$$

Como sinalizado por Pierotti (1967), o uso da SPT não necessita da informação explícita de ionização do sal, uma vez que ele está incluso na massa específica do solvente ρ_s . Assim, um valor preciso de ρ_s é necessário, sendo estimado pela correlação de Rowe e Chou (1970).

Algumas previsões da solubilidade do gás na água ou salmoura com a teoria SPT são apresentadas em Schulze e Prausnitz (1981), Shoor e Gubbins (1969) e Masterton e Lee (1970). No entanto, devido às incertezas nos parâmetros da SPT (Schulze e Prausnitz, 1981) e devido às diversas aproximações feitas na teoria (Masterton e Lee, 1970), existem geralmente desvios entre os valores previstos e medidos.

Para reduzir as incertezas, as constantes da lei de Henry da teoria SPT são inicialmente ajustadas com os valores calculados para a solubilidade do gás na água pura (página 42).

O parâmetro de ajuste é o diâmetro molecular σ_i do soluto, o qual tem grande influência nas previsões da SPT (Schulze e Prausnitz, 1981). Subsequentemente, os parâmetros da SPT dos íons e a massa específica da salmoura são usados nas equações (página 52) para calcular as constantes da lei de Henry na presença de sal.

Para uma dada pressão e temperatura, a determinação de σ_i para o soluto envolve a solução de equações não lineares que correspondem à igualdade da constante da lei de Henry da SPT com a constante da lei de Henry obtida para a solubilidade do gás na água pura (página 32). Desde que o sal não esteja presente a equação é relativamente simples e é resolvida utilizando o método de Newton com derivada analítica. O valor inicial para σ_i corresponde ao valor da literatura (tabela 8). Note que σ_i é tratado como parâmetro de ajuste e portanto o valor resultante pode não ter significado físico.

A solubilidade do dióxido de carbono em soluções aquosas de NaCl foi calculada e comparada com medições de Takenouchi e Kennedy (1965). Previsões adequadas foram obtidas, como pode ser visto na figura 48.

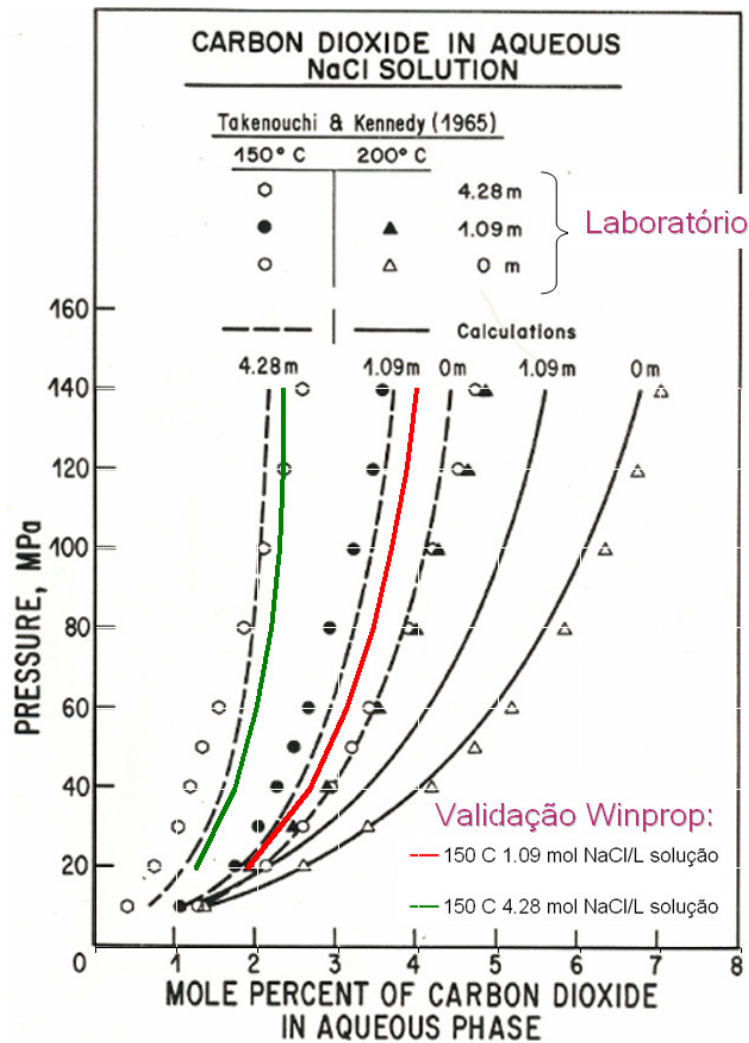


Figura 48 – Comparação entre os valores medidos e calculados de solubilidade do CO₂ em solução aquosa de NaCl. ¹⁸

Novamente, o erro aumenta com a concentração de sal e temperatura.

Os valores de σ_i para o soluto, obtidos do ajuste, com as constantes da lei de Henry para a água pura não estão distantes dos valores registrados na literatura. Para o dióxido de carbono, os valores são 0,33076 nm a 1 MPa e 100°C, e 0,2733 nm a 20 MPa e 250°C comparado com o valor registrado de 0,332 nm (tabela 8).

O ajuste foi, dentro do escopo do presente trabalho, reproduzido no aplicativo comercial Winprop 2008.1, os resultados são sobrepostos na figura 48.

Os capítulos 4.1.6 e 4.1.7 mostram as massas específicas e viscosidades das fases aquosa e vapor da mistura CO₂-H₂O com o aplicativo Winprop, em função da pressão e para as temperaturas de 25, 50 e 100 °C.

4.1.6

Massa específica da mistura CO₂-H₂O

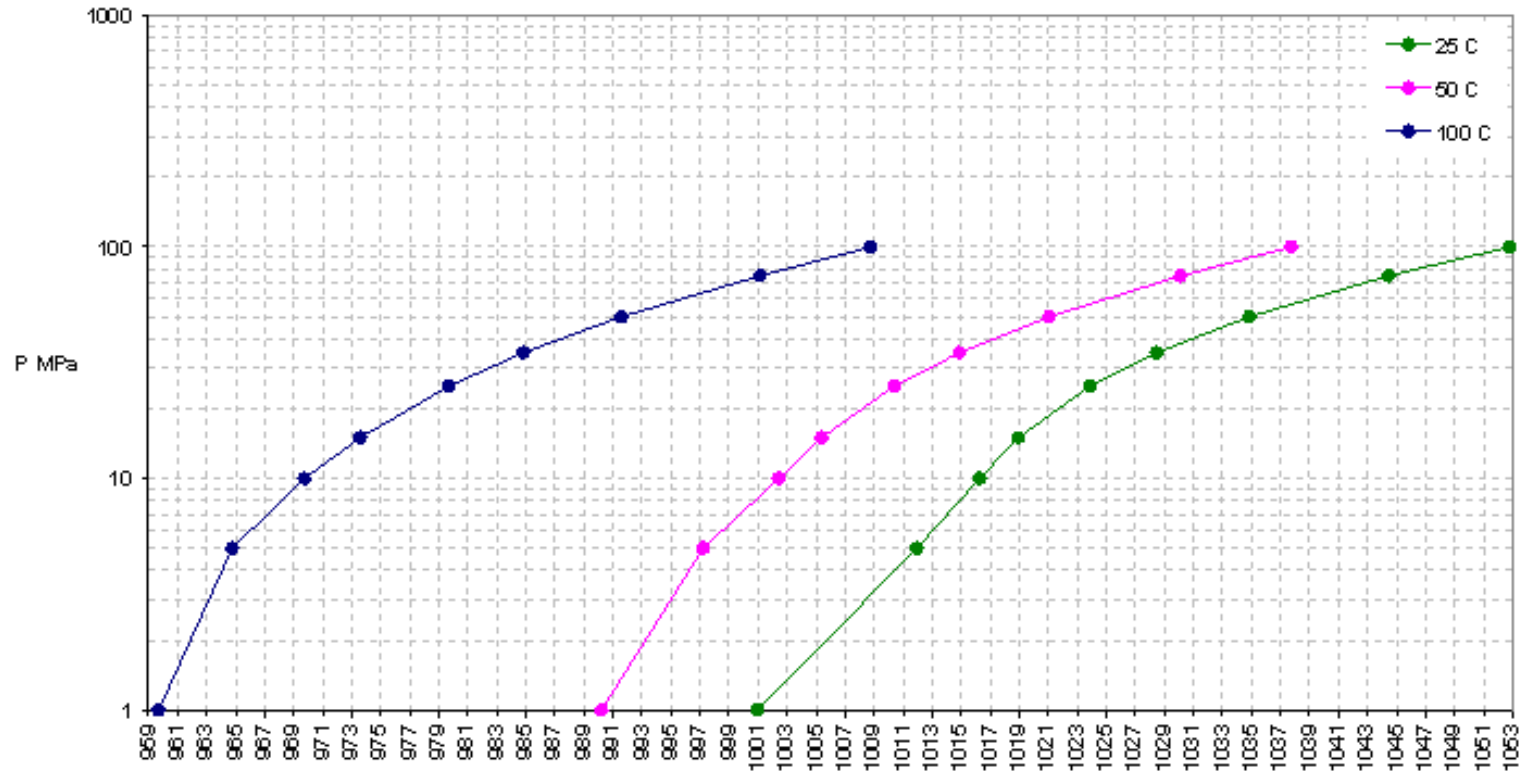


Figura 49 – Valores calculados de massa específica (kg/m³) da fase aquosa da mistura CO₂-água pura – aplicativo Winprop™ (alimentação molar 50% CO₂, 50% água pura).

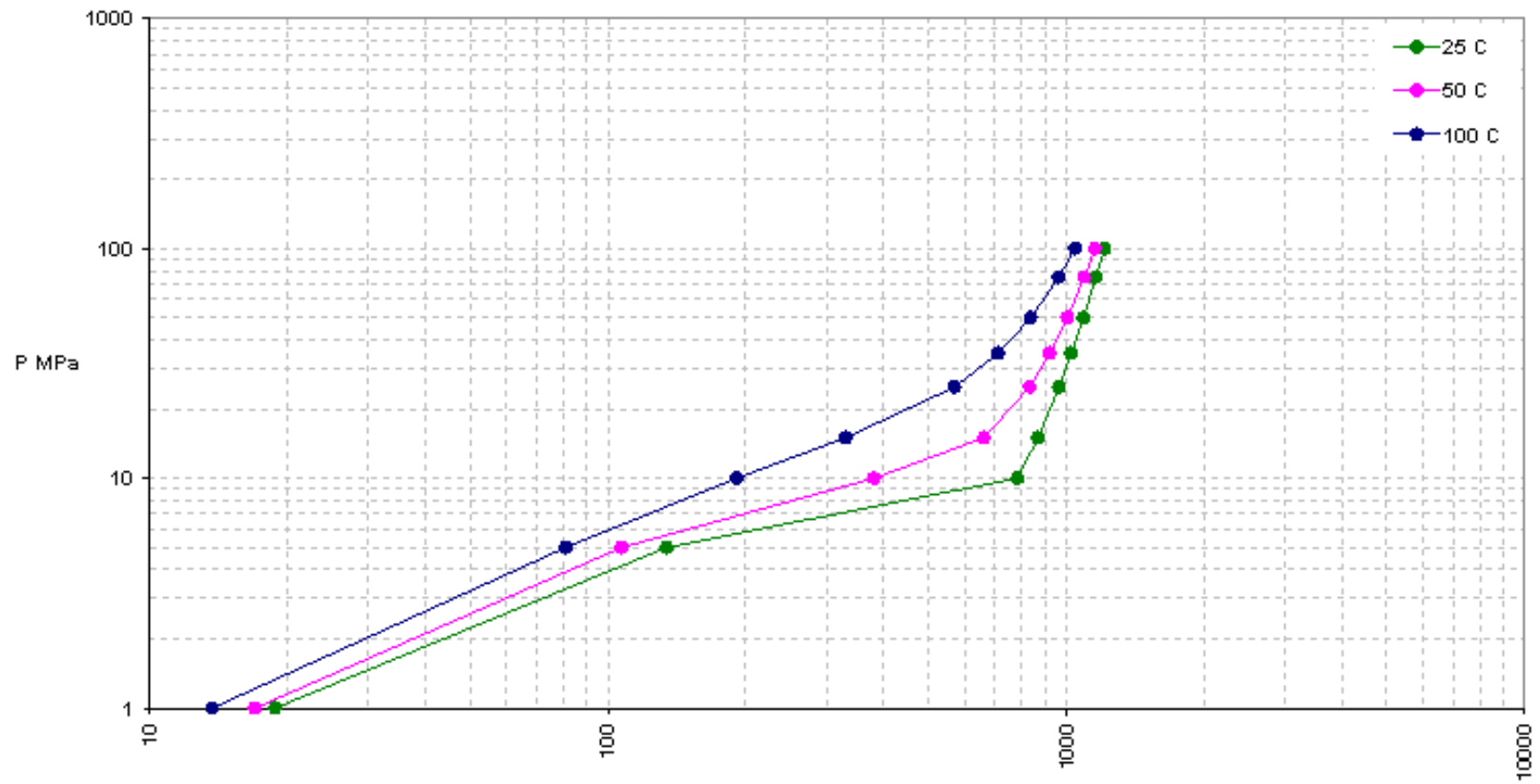


Figura 50 – Valores calculados de massa específica (kg/m³) da fase vapor da mistura CO₂-água pura – aplicativo Winprop™ (alimentação molar 50% CO₂, 50% água pura).

4.1.7

Viscosidade da mistura CO₂-H₂O

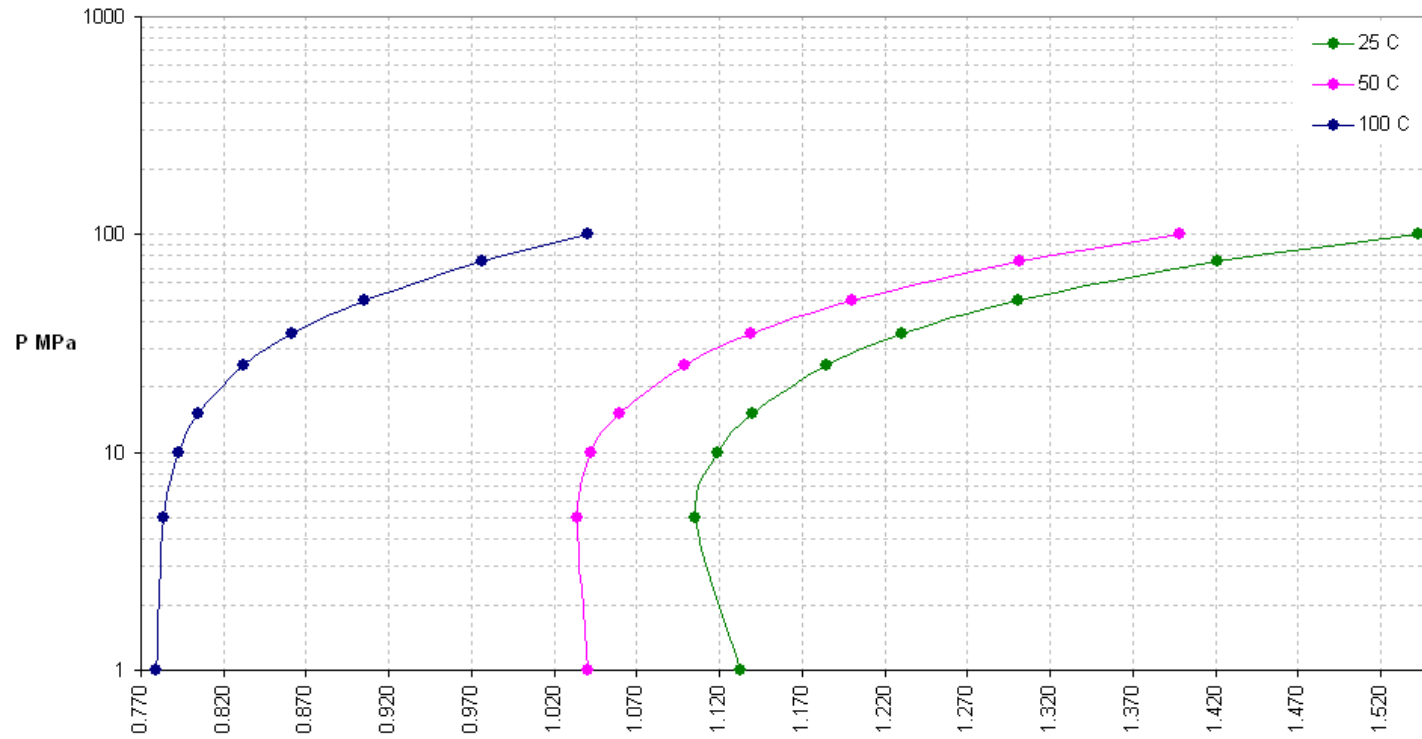


Figura 51 – Valores calculados de viscosidade (cP) da fase aquosa da mistura CO₂-água pura – aplicativo Winprop™ (alimentação molar 50% CO₂, 50% água pura).

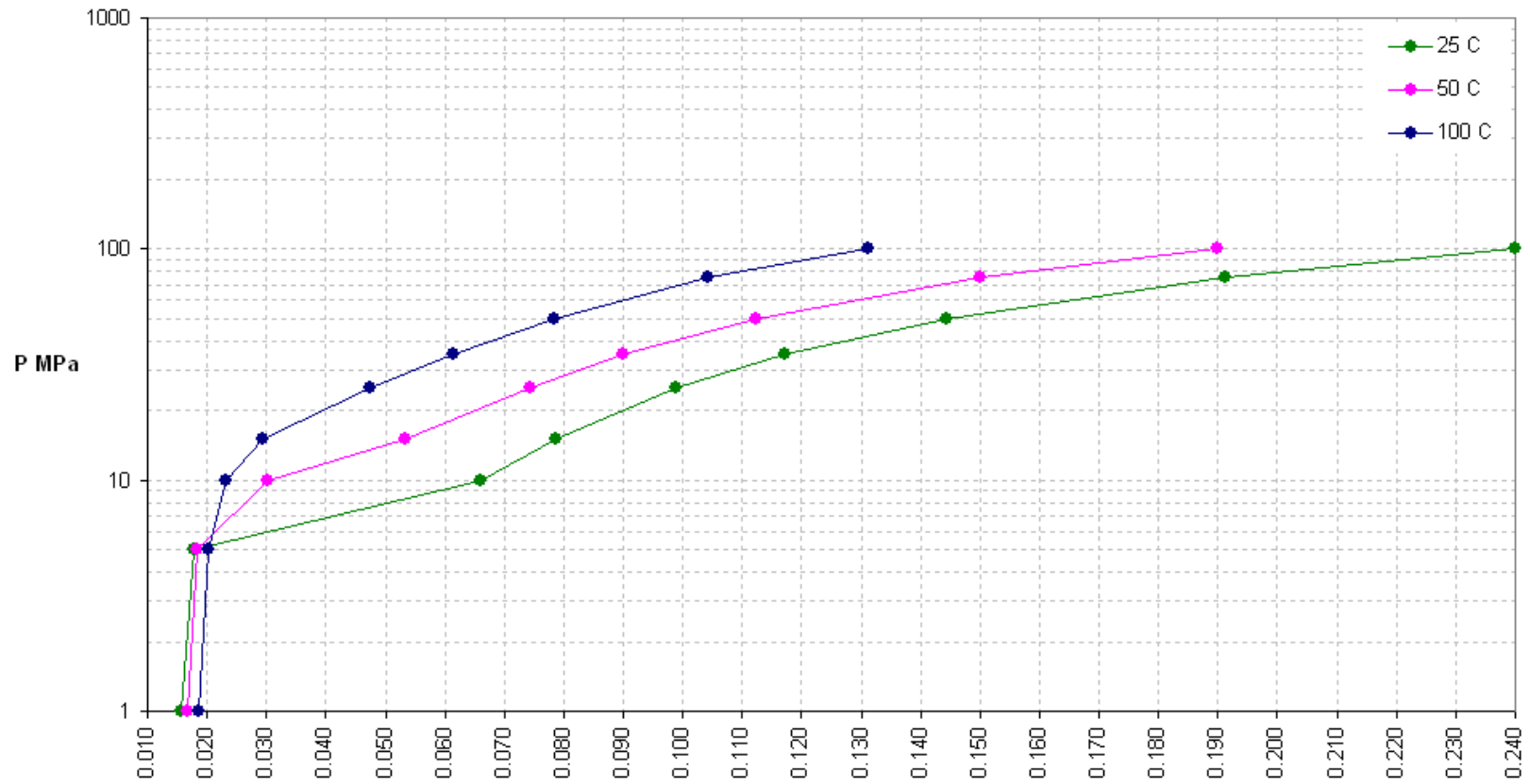


Figura 52 – Valores calculados de viscosidade (cP) da fase vapor da mistura CO₂-água pura – aplicativo Winprop™ (alimentação molar 50% CO₂, 50% água pura).

4.2 Modelo de Rocha

Neste capítulo são mostrados, de modo resumido, os conceitos de porosidade, permeabilidade absoluta e permeabilidades relativas.

4.2.1

Porosidade

É definida como sendo a relação entre o volume de vazios de uma rocha, ou volume poroso, e o volume total da mesma, ou seja:

$$\phi = \frac{V_v}{V_t}$$

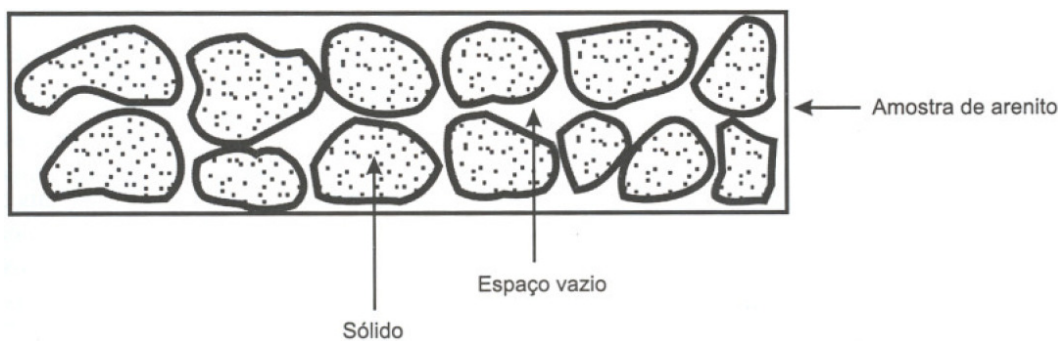


Figura 53 – Representação esquemática de uma amostra de arenito.

Os arenitos são as mais freqüentes rocha-reservatório encontrada em todo o mundo, sendo que sua porosidade intergranular pode variar de cerca de 0,1, para grãos cimentados e irregulares, até cerca de 0,4 para grãos moderadamente arredondados e aproximadamente do mesmo tamanho.²¹

4.2.2

Permeabilidade

É uma medida da capacidade do meio poroso de se deixar atravessar por fluidos. Em outras palavras a permeabilidade é uma medida da condutividade de fluidos de um material. Por analogia com condutores elétricos, a permeabilidade representa o inverso da resistência que o material oferece ao fluxo de fluidos.

A equação de maior utilização prática para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos foi formulada por Henry Darcy, em 1856, ao estudar problemas de tratamento de água através de filtros de areia.

Essa equação, quando adaptada para exprimir o fluxo de fluidos viscosos, pode ser assim expressa: “A vazão através de um meio poroso é proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão, e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade”. Darcy observou existir uma constante de proporcionalidade K característica do meio poroso e do fluido.

Mais tarde, outros investigadores, realizando experiências com outros fluidos, descobriram que a constante K podia ser escrita como $\gamma k/\mu$, onde γ e μ são respectivamente o peso específico e a viscosidade absoluta do fluido, e k é uma propriedade da rocha somente, denominada permeabilidade absoluta.

A permeabilidade tem dimensão de área, conforme demonstrado abaixo no exemplo para fluxo horizontal linear:

$$k(\approx 10^{-8} \text{ cm}^2) = \frac{q(\text{cm}^3 / \text{s}) \times \mu(0,001 \text{ Pa.s}) \times L(\text{cm})}{A(\text{cm}^2) \times \Delta p(101325 \text{ Pa})}$$

A equação acima foi estabelecida sob certas condições:

- Fluxo isotérmico, “laminar” e permanente;
- Fluido incompressível, homogêneo e de viscosidade invariável com a pressão;
- Meio poroso homogêneo, que não reage com o fluido.

O termo “laminar” vem da mecânica dos fluidos (hipótese de Navier), onde se admite que, quando submetidos a baixas velocidades, os fluidos escoam como se fossem compostos de lâminas se deslocando umas sobre as outras. Este por certo não é o modo como os fluidos se deslocam em um meio poroso, devido à tortuosidade, às heterogeneidades, etc., de modo que a expressão “fluxo laminar” deveria ser substituída por “fluxo Darcyano”, assim como o termo “fluxo não-Darcyano” deveria substituir o termo “fluxo turbulento”.

A unidade de medida da permeabilidade utilizada em escala de campo é o milidarcy (mD).

A permeabilidade em arenitos não consolidados pode atingir valores muito altos, na faixa de 1 a 10 D. Por outro lado, em arenitos consolidados, geralmente

situados em grandes profundidades, os valores de permeabilidade podem ser tão baixos quanto 1 mD.

Referências deste tópico: 21

4.2.3

Curvas de Permeabilidade Relativa – Fluxo de Duas Fases

Considere um meio poroso molhado preferencialmente pela água, no qual fluirão água e CO_2 . A distribuição dos fluidos, em certo instante, pode ser vista na figura 54.

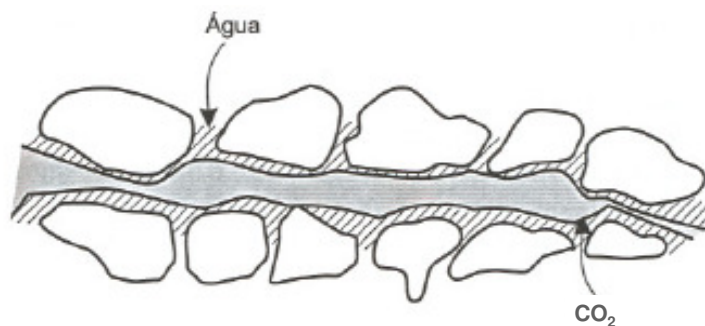


Figura 54 – Distribuição de fluidos em um sistema molhado preferencialmente pela água. ²¹ adaptado

Imagine que o meio poroso esteja inicialmente 100% saturado com água salgada (fluido que molha), quando então a permeabilidade efetiva à água é igual à absoluta e, conseqüentemente, a permeabilidade relativa à água é igual a 1 ou 100%. Nesse instante a permeabilidade efetiva ao CO_2 , assim como sua permeabilidade relativa, é zero. Admita que o experimento consista em aumentar gradativamente a saturação de CO_2 (fluido que não molha). Enquanto a saturação de CO_2 é suficientemente pequena, de modo a não constituir uma fase contínua, o CO_2 não consegue ainda fluir e sua permeabilidade efetiva é nula.

À medida que a saturação de água salgada diminui a sua permeabilidade efetiva cai sensivelmente no início. Isso se deve ao fato de que o CO_2 (fluido que não molha) passa a ocupar inicialmente o centro dos capilares de maior diâmetro.

Ao continuar a aumentar a saturação de CO_2 , este passa a formar uma fase contínua. Nesse ponto o CO_2 começa a fluir e sua saturação é chamada crítica. A partir deste ponto as permeabilidades efetiva e relativa do CO_2 são maiores do que

zero, enquanto que a água salgada continua a ter sua saturação e as suas permeabilidades efetiva e relativa decrescendo, mas não tão sensivelmente como no início do processo.

À medida que a saturação de CO_2 cresce, suas permeabilidades efetiva e relativa crescem rapidamente devido ao fato de o CO_2 estar ocupando inicialmente os capilares de maior diâmetro. Esta ocupação perdura até a saturação de água diminuir a um valor tal, chamado de saturação irreduzível de água, em que ela pára de fluir e, conseqüentemente, suas permeabilidades efetiva e relativa são nulas.

Imagine agora o processo inverso do descrito anteriormente. Inicialmente o meio está 100% saturado com CO_2 , quando então a permeabilidade relativa ao CO_2 é igual a 1 ou 100%, e a saturação de água é aumentada gradativamente até que atinge um valor tal que possa fluir, ou seja, saturação de água irreduzível. Quanto a saturação de CO_2 , esta vai decrescendo até atingir a saturação residual, quando o CO_2 deixa de fluir.

O gráfico a seguir mostra um exemplo de curvas de permeabilidade relativa que seriam obtidas no experimento descrito, e que foram consideradas no caso base (capítulo 5).

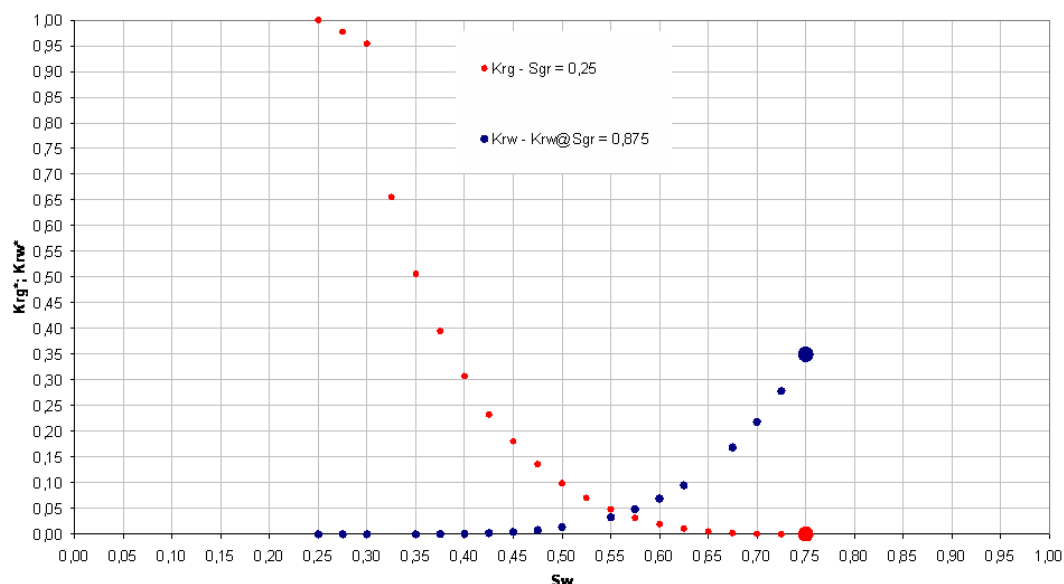


Figura 55 – Curvas de permeabilidade relativa, sistema CO_2 -água salgada.