

Referências bibliográficas

1. Sanquetta, C. R. (Ed.). **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global.**
2. Nghiem, L. et al. **Modeling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Coupled Geochemical EOS Compositional Simulator.** SPE 89474, 2004.
3. Wylen, V. et al. **Fundamentos da Termodinâmica.** ed. Edgard Blucher Ltda., 2003. ISBN 85-212-0327-6.
4. Kumar, A. et al. **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations.** v. 2.
5. Ozah, R.C. et al. **Numerical Simulation of the Storage of Pure CO₂ and CO₂-H₂S Gas Mixtures in Deep Saline Aquifers.** SPE 97255, 2005.
6. Bryant, S.L.; Lakshminarasimhan, S.; Pope, G.A. **Influence of Buoyancy-Driven Migration on CO₂ Storage Capacity and Risk Assessment.** University of Texas at Austin.
7. Kumar, A. et al. **Reservoir simulation of CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers.** SPE 89343, 2004.
8. Frangeul, J. et al. **Sleipner/Utsira CO₂ Geological Storage: Full Field Flow and Geochemical Coupling to Assess the Long Term Fate of the CO₂.** AAPG 86278, 2004.
9. Akaku, K. et al. **CO₂ Storage in Heterogeneous Aquifers without Trapping Structures: Numerical Simulation**
10. Rowe, A.M. et al. **Pressure-Volume-Temperature-Concentration Relation of Aqueous NaCl Solutions.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 15, n.1, p. 61-66, 1970.
11. Spivey, J. P.; McCain, W.D.; North, R. **Estimating Density, Formation Volume Factor, Compressibility, Methane Solubility, and Viscosity for Oilfields Brines at Temperatures From 0 to 275°C, Pressures to 200**

MPa, and Salinities to 5.7 mole/Kg. Journal of Canadian Petroleum Technology, v. 43, n.7, 2004.

12. Nghiem, L. et al. **Modeling CO₂ Storage and CO₂ Advanced Recovery Processes.**

13. Stalkup, F. **Miscible Displacement**, SPE Monograph, v.8.

14. Sage, B.H.; Lacey, W. N. **Some properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide, and Carbon Dioxide.** Dallas, API Monograph, n. 37, 1955.

15. Kennedy, J.T.; Thodos, G.: **The Transport Properties of Carbon Dioxide**, AIChE Journal, n. 7, p. 625, 1961.

16. Dodds, W.S.; Stutzman, L.F.; Sollami, B.J. **Carbon Dioxide Solubility in Water**, I&EC Chemical and Engineering Data Series, 1956.

17. Stewart, P.B.; Munjal, P. **Solubility of Carbon Dioxide in Pure Water, Synthetic Sea Water, and Synthetic Sea Water concentrates at -5°C to 25°C and 10 to 45-Atm Pressure.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 15, n. 1, p. 67, 1970.

18. Li, Y. K.; Nghiem, L. **Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law.** Canadian Journal of Chemical Engineering, p. 486-496, 1986.

19. Jarrel, P. M. **Practical Aspects of CO₂ Flooding**, SPE Monograph, v. 22.

20. Kestin. **Effect of pressure on the viscosity of aqueous NaCl solutions in the temperature range 20-15 °C.** Journal of Chemical Engineering Data, v. 23, n. 4, 1978.

21. Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Interciência.

22. Earlougher, R. C. **Advances in Well Test Analysis**, SPE Monograph, v.22.

23. Thomas, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Interciência.

24. Bachu, S. **Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change.** Energy conversion & management, 1999.

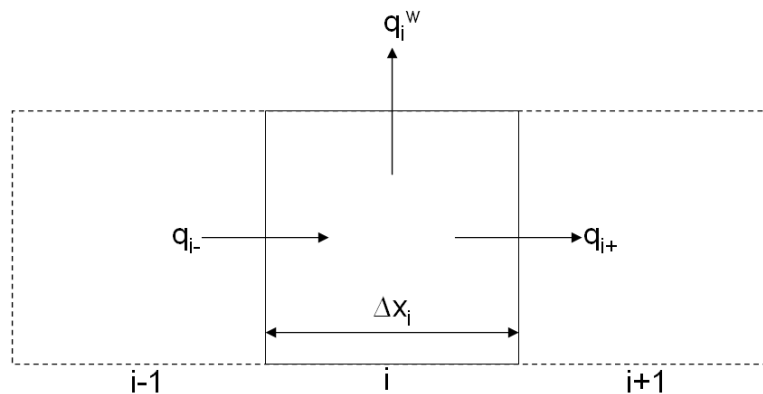
25. Bachu, S.; Adams, J. J. **Sequestration of CO₂ in geological media: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution.** Energy conversion & management, 2003.
26. Bryant, S.; Lakshminarasimhan, S.; Pope, G. **Buoyancy dominated multiphase flow and its impacts on geological sequestration of CO₂.** SPE 99938, 2006
27. Thibeau, S.; Nghiem, L.; Ohkuma, H. **A modeling study of the role of selected minerals in enhancing CO₂ mineralization during CO₂ aquifer storage.** SPE 109739, 2007
28. Van, D. M. **The conditions limiting CO₂ storage in aquifers,** 1993.
29. Statoil; BGS. **Best Practice Manual from Saline Aquifer CO₂ Storage Project.** 2008.
30. Intergovernmental Panel on Climate Change. **Climate Change 2007: Synthesis Report.** 2007.
31. Stern, N. **Stern Review on the Economics of Climate Changes.** 2007.

Apêndices

Apêndice A – Equações de simulação de reservatórios

As equações podem ser expressas nas formas continua (diferencial) e discreta (diferença finita), mas geralmente equações multifásicas e multidimensionais podem ser resolvidas somente na forma discreta.

Equação de conservação de massa uni-dimensional:



$$\Delta t (q_{c_{i-}} - q_{c_{i+}} - q_{c_i}^w) = M_{c_i}^{n+1} - M_{c_i}^n$$

onde c = componente; i = célula; n = início do incremento de tempo Δt ; n+1 = final do Δt , q = vazão mássica; M = massa; w = poço (fonte ou sumidouro).

mas o componente c pode estar presente em cada fase pi:

$$q_{c_{i\pm}} = \sum_p q_{c,p_{i\pm}}$$

e, assumindo que o fluxo pelas fronteiras é somente por convecção:

$$q_{c,p_{i\pm}} = (A\rho_p y_{c,p} u_p)_{i\pm}$$

Onde: A = área de fluxo; ρ = massa específica; y = fração mássica; u = velocidade.

Sendo que, pela lei de Darcy:

$$u_p = -\frac{kk_{rp}}{\mu_p} \left(\frac{\partial p_p}{\partial x} - \gamma_p \frac{\partial D}{\partial x} \right)$$

O peso específico é:

$$\gamma_p = \rho_p g$$

k = permeabilidade absoluta do meio poroso; k_r = permeabilidade relativa a fase p; μ é a viscosidade; p_p = pressão da fase p e D = profundidade vertical.

$$M_{c_i} = \sum_p M_{c,p_i}$$

e

$$M_{c,p_i} = (V\phi\rho_p y_{c,p} S_p)_{i_i}$$

V = volume total da célula (rocha + poros); Φ = porosidade; S = saturação

Substituindo tudo na equação inicial temos, para o componente c:

$$\Delta t \sum_p \left\{ \left[A\rho_p y_{c,p} \frac{kk_{rp}}{\mu_p} \left(\frac{\partial p_p}{\partial x} - \gamma_p \frac{\partial D}{\partial x} \right) \right]_{i+} - \left[A\rho_p y_{c,p} \frac{kk_{rp}}{\mu_p} \left(\frac{\partial p_p}{\partial x} - \gamma_p \frac{\partial D}{\partial x} \right) \right]_{i-} - q_{c,p_i}^w \right\}$$

$$= \sum_p \left[(V\phi\rho_{p,y_{c,p}}S_p)_i^{n+1} - (V\phi\rho_{p,y_{c,p}}S_p)_i^n \right]$$

Nesta etapa podemos discretizar os termos gradiente e colocar a equação num formato adequado para solução numérica ou podemos derivar as correspondentes equações diferenciais. Vamos continuar a derivação aproximando as derivadas na lei de Darcy utilizando:

$$\left(\frac{\partial P_p}{\partial x} \right)_{i\pm} \approx \frac{P_{p_{i\pm 1}} - P_{p_i}}{x_{i\pm 1} - x_i}$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial x} \right)_{i\pm} \approx \frac{D_{i\pm 1} - D_i}{x_{i\pm 1} - x_i}$$

$$\Delta t \sum_p \left\{ [T_{c,p_{i+}} (p_{p_{i+1}} - p_{p_i}) - T_{c,p_{i+}} \gamma_{p_{i+}} (D_{i+1} - D_i)] - [T_{c,p_{i-}} (p_{p_i} - p_{p_{i-1}}) - T_{c,p_{i-}} \gamma_{p_{i-}} (D_i - D_{i-1})] - q_{c,p_i}^w \right\}$$

$$= \sum_p \left\{ [V\phi\rho_{p,y_{c,p}}S_p]_i^{n+1} - [V\phi\rho_{p,y_{c,p}}S_p]_i^n \right\}$$

Onde a transmissibilidade do componente c na fase p entre as células i±1 e i

é:

$$T_{c,p_{i\pm}} \equiv \left(\frac{A\rho_{p,y_{c,p}}kk_{rp}}{\mu_p \Delta x} \right)_{i\pm}$$

$$\Delta x_{i\pm} \equiv |x_{i\pm 1} - x_i|$$

Na forma compacta, utilizando os deltas:

$$\Delta t \sum_p [\Delta (T_{c,p} \Delta p_p - T_{c,p} \gamma_p \Delta D)_i - q_{c,p_i}^w] = \sum_p \Delta t (V\phi\rho_{p,y_{c,p}}S_p)_i$$

Portanto, para 3 dimensões, podemos escrever:

$$\Delta t \sum_p \left[\Delta (T_{c,p} \Delta p_p - T_{c,p} \gamma_p \Delta D)_{ijk} - q_{c,p,ijk}^w \right] = \sum_p \Delta_t (V \phi \rho_p y_{c,p} S_p)_{ijk}$$

Uma célula em 3 dimensões tem 6 células vizinhas.

As variáveis, nas equações que vimos até agora são:

Variável	Número
y_{cp}	$n_c n_p$
p_p	n_p
S_p	n_p
Total	$n_c n_p + 2n_p$

Para o presente estudo, portanto, teremos 8 variáveis, uma vez que temos 2 componentes (CO₂ e salmoura) presentes em duas fases (aquosa e crítica, isso se a água pudesse estar presente na fase crítica).

Equações que descrevem o nosso sistema são:

Equação		Número
conservação		n_c
Pressão capilar		$n_p - 1$
Equilíbrio		n_p
Restrições de fase	$\sum x_c = 1$	n_p
Restrições de saturação	$\sum S_p = 1$	1
Total		$n_c n_p + 2n_p$

Técnicas de discretização e erros

Para discutir sobre o erro de aproximação vamos distinguir a solução exata da equação diferencial, U , e sua aproximação por diferença finita, u .

O modelo a ser aproximado é:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial U}{\partial t}$$

Onde $\eta = k/\Phi\mu ct$. Na forma de diferença finita:

$$\frac{\partial^2 U_i}{(\Delta x_i)^2} = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta_i U_i}{\Delta t} + R_i$$

Onde R_i contém os termos remanescentes das aproximações por diferença finita para as derivadas no espaço e no tempo. Se o termo remanescente é desprezado a aproximação torna-se:

$$\frac{\partial^2 u_i}{(\Delta x_i)^2} = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta_i u_i}{\Delta t}$$

Onde u_i é a aproximação por diferença finita de U no ponto i do grid. Quando esta equação é resolvida num computador um valor médio de u_i será obtido.

A discretização das equações diferenciais conduz a um conjunto de equações algébricas as quais fornecem uma resposta aproximada em pontos discretos do domínio.

A técnica de discretização mais utilizada na simulação de reservatórios é o método de diferença finita. Existem vários modos de discretizar equações de fluxo de fluidos utilizando aproximações por diferenças finitas, abordagens comuns são baseadas em expansão por série de Taylor, abordagem variacional e formulação integral. Vamos revisar alguns conceitos básicos do método de diferença finita via expansão por série de Taylor.

Tratamento do poço no simulador

Nas equações de fluxo os termos referentes aos poços aparecem como fonte (injeção) ou sumidouro (produção). No nível da diferença finita a fonte, ou o sumidouro, de massa é distribuído por toda a célula e não se pode assumir que a pressão na célula é igual à pressão no poço naquela célula.

No entanto estas duas pressões podem ser relacionadas através de um modelo analítico ou numérico. Este modelo deve levar em conta as características geométricas do poço e as propriedades do reservatório nas vizinhanças do poço. A equação mais simples é obtida assumindo fluxo radial, monofásico e em regime permanente:

$$p(r) = p^w + \frac{q^w \mu}{2\pi kh} \left(\ln \frac{r}{r_w} \right)$$

Se r_o é o raio no qual a pressão na célula (obtida do simulador) é igual a pressão no poço (obtida da equação acima), então a equação que define r_o é:

$$p(r) = p_o + \frac{q^w \mu}{2\pi kh} \left(\ln \frac{r}{r_o} \right)$$

Ou:

$$p^w = p_o + \frac{q^w \mu}{2\pi kh} \left(\ln \frac{r_w}{r_o} \right) \quad (1)$$

Também para fluxo em regime permanente, incompressível e numa malha uniforme e ortogonal (figura 99), temos:

$$q^w = \sum_{j=1}^4 q_j = \sum_{j=1}^4 \left[\frac{kA}{\mu} \left(\frac{p_j - p_o}{a} \right) \right] = \frac{kh}{\mu} (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 - 4p_o) \quad (2)$$

Onde:

$$a = \Delta x = \Delta y$$

E:

$$A = ha$$

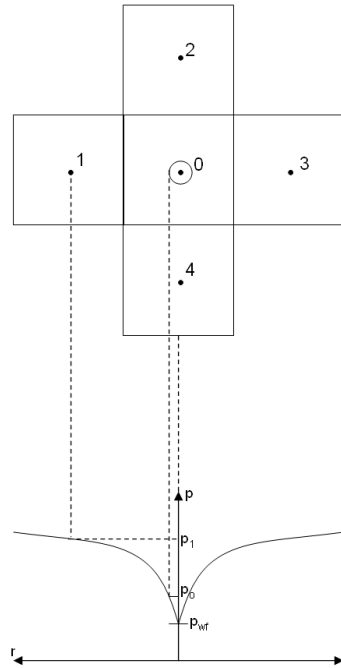


Figura 99 – Representação esquemática do tratamento do poço no simulador.

A pressão nas células vizinhas pode ser calculada por:

$$p_i = p_o + \frac{q^w \mu}{2\pi kh} \left(\ln \frac{a}{r_o} \right), \text{ onde } i = 1, 2, 3 \text{ e } 4$$

Substituindo nesta equação a equação (2), temos:

$$\frac{r_o}{a} = e^{-\frac{\pi}{2}} \approx 0,208$$

Com o valor de r_o podemos calcular a pressão no poço através da equação (1).

Quando impomos um limite máximo de vazão para o poço as equações ficam da seguinte forma (exemplo onde a vazão total é limitada):

$$q_{Ti}^w - \sum_p \left[B_p \frac{2\pi k_p h}{\mu_p} \left(\frac{1}{\ln \frac{r_o}{r_w}} \right) \right]_i (p_{pi} - p_i^w) = 0, \text{ onde } p = o, g, a \text{ e } i = 1, 2, 3 \text{ e } 4$$

O fator volume de formação da fase (B_p) é necessário, pois os limites de vazão são especificados nas condições de superfície.

Esta equação junto com a variável adicional p_i^w pode ser adicionada ao nosso conjunto de equações não lineares, ou podemos resolver para p_i^w e eliminar esta variável das nossas equações de fluxo:

$$p_i^w = \frac{\sum_p (B_p T_p^w p_p)_i - q_{Ti}^w}{\sum_p (B_p T_p^w)_i}$$

As duas formas acima serão úteis no tratamento geral dos limites de poço.

Apêndice B - Reações Químicas

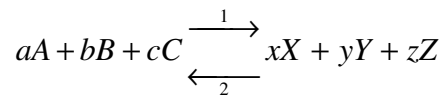
As reações de equilíbrio químico são modeladas com as constantes de equilíbrio químico:

$$Q_{\alpha} - K_{eq,\alpha} = 0, \alpha = 1, \dots, R_{aq}$$

$$Q_{\alpha} = \prod_{k=1}^{n_{aq}} a_k^{v_{k\alpha}}$$

$$a_i = \gamma_i m_i, i = 1, \dots, n_{aq}$$

Ou, escrevendo de um modo mais simples:



Velocidade da reação direta:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b [C]^c$$

Velocidade da reação inversa:

$$v_2 = k_2 [X]^x [Y]^y [Z]^z$$

No equilíbrio:

$$v_1 = v_2$$

Portanto:

$$K_{eq} = \frac{[X]^x [Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b [C]^c} = Q_{\alpha}$$

A constante de equilíbrio químico em meio homogêneo é o resultado do quociente entre o produto das concentrações das substâncias obtidas na reação e o produto das concentrações das substâncias reagentes, e todas as concentrações estão elevadas a expoentes iguais aos coeficientes estequiométricos. A constante de equilíbrio varia exclusivamente em função da temperatura.

As reações entre componentes na fase aquosa são rápidas com relação as reações de dissolução mineral. Por isso as reações intra-aquosas podem ser representadas como reações de equilíbrio químico ao passo que as reações de dissolução/precipitação são dependentes da taxa de reação.

Geralmente é considerado um modelo de atividade ideal o qual assume a atividade igual à molalidade.

As atividades do $\text{CO}_{2\text{aq}}$ e da H_2O podem ser consideradas iguais a 1 sem erros significativos.

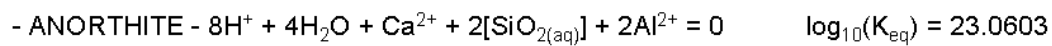
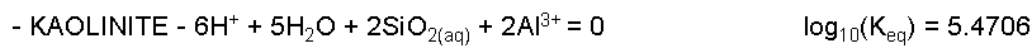
É necessário informar ao simulador o nome dos componentes aquosos, seus pesos moleculares, o tamanho dos ions e a carga elétrica. No caso dos componentes minerais além do nome e do peso molecular devemos informar a massa específica.

Devemos ainda informar a concentração inicial de gás e componentes aquosos em molalidade mol/kg H_2O e a fração volume mineral/volume bulk de rocha dos minerais, como mostra a o exemplo da tabela 26.

Tabela 26 – Valores de entrada do simulador.

		mw	mass density	molalidade	V/(bulk volume of rock)
			Kg/m3	mol soluto/Kg solvente (H2O)	fraction
CO2	gas	44.01		3.67E-5	
H+	aq	1.0079		1.000000D-07	
Ca++	aq	40.0800		9.118492D-05	
SiO2	aq	60.0843		2.345433D-08	
Al+++	aq	26.9815		2.317806D-11	
OH-	aq	17.0073		5.456322D-07	
HCO3-	aq	61.0171		2.489299D-02	
CO3--	aq	60.0092		1.170273D-05	
Calcite	min	100.0869	2710.00		0.0088
Kaolinit	min	258.1616	2410.00		0.0176
Anorthit	min	278.2082	2740.00		0.0088

Os coeficientes estequiométricos de cada reação são informados e também o log(base 10) da constante de equilíbrio químico (tabelado em função da temperatura):



Apêndice C – Compressibilidade

A porosidade das rochas sedimentares é função do grau de compactação das mesmas, e as forças de compactação são funções da máxima profundidade que a rocha já se encontrou.²¹

Esse efeito é devido à arrumação dos grãos, resultante da compactação. Assim, sedimentos que já estiveram a grandes profundidades apresentam menores valores de porosidade que aqueles que nunca foram tão profundamente enterrados.
21

Três tipos de compressibilidade devem ser distinguidos nas rochas²¹:

Compressibilidade da rocha matriz: é a variação fracional em volume do material sólido da rocha com a variação unitária da pressão;

Compressibilidade total da rocha: é a variação fracional do volume total da rocha com a variação unitária da pressão;

Compressibilidade dos poros: é a variação fracional do volume poroso da rocha com a variação unitária da pressão;

Quando fluidos são injetados em uma rocha reservatório, ocorre um aumento da pressão interna da rocha e com isso ela fica sujeita a tensões resultantes diferentes. Essa variação de tensões provoca modificações nos grãos, nos poros e algumas vezes no volume total da rocha.

De maior importância na engenharia de reservatórios é a variação do volume poroso, devida à chamada compressibilidade efetiva ou dos poros, definida como:

$$c_f = \frac{1}{V_v} \frac{\partial V_v}{\partial p}$$

Considerando-se a definição de porosidade, anteriormente apresentada, considerando que o volume total da rocha é constante, derivando a expressão do volume poroso em relação à pressão e fazendo-se as substituições obtém-se:

$$c_f = \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial p}$$

No modelo numérico considerado no presente trabalho a porosidade varia com pressão, numa mesma célula, segundo a expressão:

$$\text{por}(p) = \text{por} * [1 + c_f * (p - p_{\text{ref}})]$$

Sendo que as constantes por , c_f e p_{ref} são a porosidade inicial, a compressibilidade efetiva da formação e a pressão de referência, respectivamente.

Fisicamente, para vencer toda a resistência oferecida pelos canais porosos, com suas tortuosidades e estrangulamentos, e se deslocar, é necessário que os fluidos estejam submetidos a certa pressão. O aumento da pressão causa contração dos fluidos contidos no aquífero e expansão do volume poroso. Ocorre também o deslocamento de um fluido por outro (invasão do aquífero pelo gás)(modificado – fundamentos de eng. de petróleo).²³ modificado

Em geral é impossível correlacionar valores de compressibilidade de rocha, de tal maneira que a compressibilidade deve sempre ser medida para o reservatório que estiver sendo estudado. As correlações fornecem, na melhor das hipóteses, apenas uma ordem de magnitude dos valores de compressibilidade. Na ausência de valores medidos, no entanto, a correlação de Hall (1953), apresentada na figura 100, pode ser usada para estimativa da compressibilidade efetiva de uma rocha-reservatório. Hall investigou o comportamento da compressibilidade efetiva c_f à pressão externa (peso das camadas) constante e, utilizando dados de diversos campos, construiu um gráfico de porosidade versus compressibilidade efetiva da rocha.

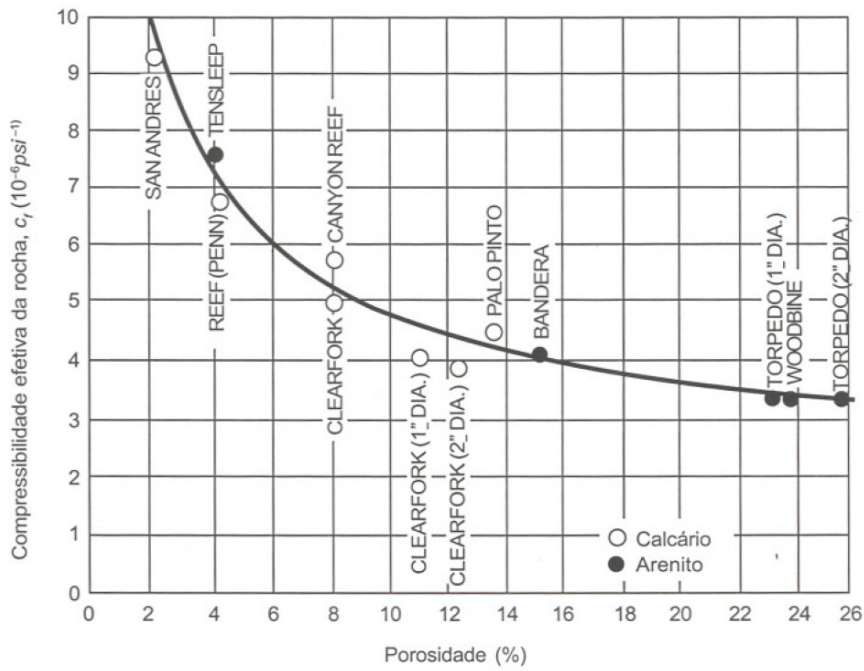


Figura 100 – Compressibilidade efetiva da formação, c_f (Hall, 1953).²¹

Posteriormente Newman (1973) apresentou outras correlações para a estimativa de arenitos consolidados, friáveis e não consolidados, conforme pode ser visto nas figuras 101 a 103.

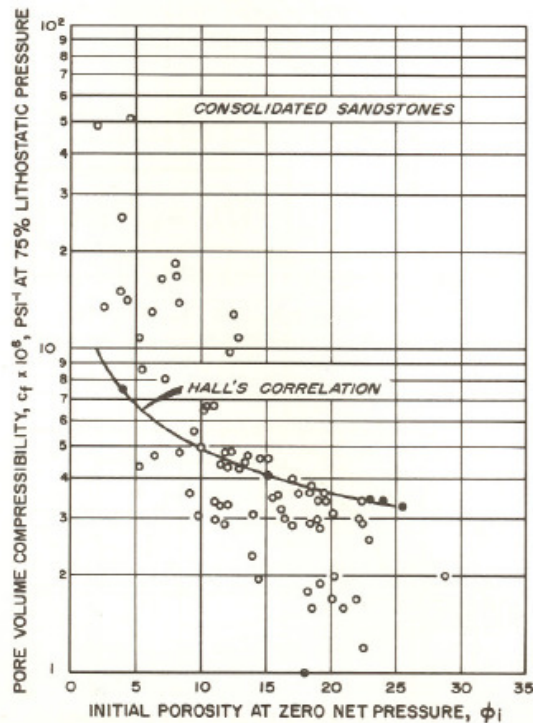


Figura 101 – Compressibilidade efetiva da formação a uma pressão litostática de 75% para arenitos consolidados.²²

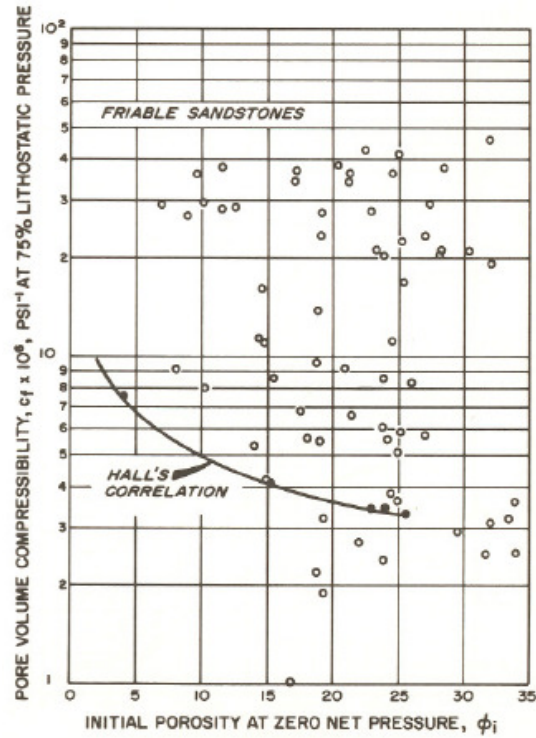


Figura 102 – Compressibilidade efetiva da formação a uma pressão litostática de 75% para arenitos friáveis.²²

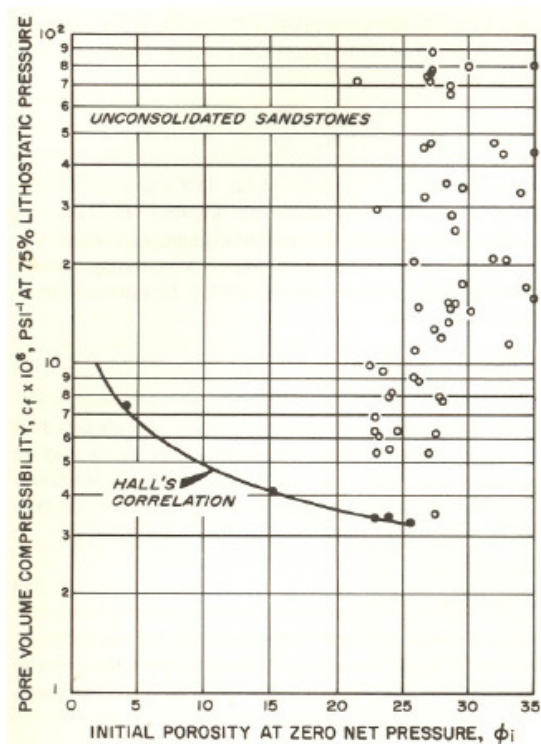


Figura 103 – Compressibilidade efetiva da formação a uma pressão litostática de 75% para arenitos inconsolidados.²²

Referência deste tópico: 21