1 Introdução

O desenvolvimento industrial teve como consequência negativa o grande aumento na geração de gases de efeito estufa (GEE). Nos últimos anos, a concentração de GEE, como o dióxido de carbono (CO₂), aumentou drasticamente e se acredita que o acúmulo na atmosfera tem sido identificado como uma das responsáveis pela alteração climática, como o derretimento parcial das calotas polares, aumento no nível dos oceanos, maior ocorrência de fenômenos como: furacões, tufões, ciclones, secas, extinção de espécies, destruição de ecossistemas e ondas de calor. Entre os GEE que estão aumentando de concentração, o CO₂, metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) são os mais importantes. Devido à quantidade com que é emitido, o CO₂ é o gás que tem maior contribuiçao para o aquecimento global. As concentrações destes GEE nos ultimos 10 mil anos antes de 2005 são mostrados na Figura 1.1, elas começam a ter um aumento acentuado ao final da década de 80, (Houghton et al., 2001; IPCC, 2007).

O CO₂ antropogênico começou a aumentar no ano 1750, quando se iniciou a Revolução Industrial, a qual demandou a utilização de grandes quantidades de combustíveis fósseis (carvão mineral, gás natural e petróleo) como fonte de energia e transporte assim como, em alguns processos industriais, tais como: centrais térmicas, cimenteiras e siderurgias. Desde então, a concentração atmosférica de CO₂ passou de 280 ppm (partes por milhão) em 1750 para entorno de 390 ppm em 2012 como mostrado nas Figuras 1.1 e 1.2. Este indica que o incremento da concentração de CO₂ contribui para o aumento da capacidade da atmosfera em reter calor e, consequentemente, no aumento da temperatura média do planeta (IPCC, 2005; IPCC, 2007).

Na atualidade, o ritmo da emissão é tão intenso que estima-se que até 2100, as concentrações alcançarão valores na faixa de 540 a 970 ppm, ou seja, 90 a 250% acima do nível de 1750. A concentração de CO_2 deve ser mantida abaixo de 400 ppm para que o aumento da temperatura global não ultrapasse o limite de 2°C (em relação aos níveis do período pré-industrial por volta de 1750), considerado o ponto

de colapso do clima. Esta previsão de 540 a 970 ppm representa um cenário futuro preocupante que nos serve para tomar medidas em reduzir o crescimento das emissões, e dessa forma, evitar os impactos previstos como consequência das mudanças climáticas. (Pierre et al., 2005; IPCC, 2007).



Figura 1.1- Concentração atmosférica de N₂O, CH₄ e CO₂, ao longo dos últimos 10 mil anos antes de 2005 e desde 1750 a 2005. Adaptado de: IPCC (2007)



Figura 1.2- Concentração global de dióxido de carbono na atmosfera durante 2008-2012. Adaptado de: Earth System Research Laboratory Global Monitoring Division (2012)

A necessidade de mitigação dos impactos ambientais devido às mudanças climáticas requer uma redução das emissões de CO₂ principalmente, nos centros de uso de combustíveis fósseis, assim como, pela devastação e queima de florestas. As tecnologias que envolvem o processo de captura, transporte e armazenamento de CO₂ consistem em separar o CO₂ dos outros gases emitidos pela indústria devido ao uso de combustíveis. Assim que é separado, o CO₂ é capturado e logo comprimido para ser transportado via gasodutos (carbodutos), navios, caminhões ou em comboios, para após ser utilizado em algum processo industrial ou injetado em uma estrutura geológica adequada. Sendo ela como: i) reservatórios de óleo e gás depletados; ii) campos de óleo e gás ainda operacionais; iii) aquíferos salinos profundos; e iv) camadas de carvão (IPCC, 2005).

Os processos de captura, transporte e armazenamento podem ser aplicados a todos os processos industriais que utilizam a queima de combustíveis fósseis e de biomassa. Por conseguinte, pode-se afirmar que se trata de um processo que permite o uso continuado de combustíveis fósseis ao mesmo tempo em que reduz o CO_2 antropogênico.

23

Entre as opções geológicas, a capacidade de armazenamento dos aquíferos é estimada de 109 a 2727 $\text{Gt-C}^1 \cdot \text{e}$ a de reservatórios de óleo e gás, de 300 Gt-C (Yamasaki, 2003).

Das tecnologias de armazenamento, os reservatórios de petróleo maduros e depletados, há várias décadas, vem sendo estudados com a finalidade de recuperação avançada de óleo (EOR-*Enhanced Oil Recovery*) e recuperação avançada de gás (EGR-*Enhanced Gas Recovery*) (Wang, 1984; Lim, 1994; Guler, 2001; Ghomian, 2008).

Reservatórios depletados ou maduros de óleo e gás são mais favoráveis, sendo trapas geológicas provadas, com capacidade de acumular fluidos e gases, incluindo CO₂ por longo prazo. Por comparação, os demais métodos como reflorestamento ou armazenamento nos oceanos, encontram-se em fase experimental, podendo ser menos permanentes e de custo elevado. Além disso, alguns campos depletados de petróleo ainda contêm grandes quantidades de óleo, sendo a injeção de CO_2 um mecanismo que pode reativar a produção e ao mesmo tempo, atenuar os impactos de CO_2 na atmosfera, utilizando as tecnologias disponíveis na indústria do petróleo. A economia e os incentivos para projetos de EOR combinado com sequestro de carbono são poucos neste momento, mas, em principio, novos processos devem ser desenvolvidos investigando-se formas de produzir petróleo acopladas mais eficientemente, maximizando 0 armazenamento de CO₂.

1.1. Revisão bibliográfica

Nesta seção é apresentada uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos sobre os seguintes tópicos: inicio e evolução de estudo de processos CO_2 -EOR; caracterização de reservatórios; caracterização de fluido e comportamento de fases; otimização de processos CO_2 -EOR, novas tecnologias de processo CO_2 -EOR e fatores que influenciam no CO_2 -EOR. Estes trabalhos serviram de base e motivação para conseguir estudar a recuperação avançada de óleo acoplado com armazenamento de CO_2 e desenvolver uma metodologia, para implementar em projetos CO_2 -EOR com sequestro de CO_2 .

¹ 1Gt-C = 3,7 Giga toneladas de CO_2

1.1.1. Inicio e evolução de estudo de processos CO₂-EOR

A utilização de CO_2 como um método de recuperação avançada de óleo começou a ser estudada desde os anos 1950 e continuou com as pesquisas de laboratório nos anos de 1960 na qual incluiu alguns campos pilotos. Os resultados dessas pesquisas, algumas com sucesso e outras não, incentivaram o aumento significativo no uso de CO_2 nos anos 1970 e 1980, épocas onde foram produzidos inúmeros artigos sobre testes piloto e projetos EOR em escala de campo utilizando o CO_2 como solvente (Klins, 1984; Brock et al., 1989; Jarrel et al., 2002).

Estudos de sequestro geológicos de CO_2 em reservatórios começaram a surgir a partir da década de 90 (Bachu, 2003; Bradshaw et al., 2004; Chadwick et al., 2004). Contudo, nos projetos de recuperação avançada de petróleo acoplado com sequestro ainda existe uma vasta área de pesquisa que não foi abordada em detalhe.

Segundo Bachu (2008), existem algumas barreiras para implantar o sequestro geológico de CO_2 através do EOR, i) altos custos de captura, processamento e transporte de CO_2 antropogênico, principalmente, nas instalações de geração de energia; ii) desenvolvimento de tecnologias de monitoração e verificação de riscos de vazamento; iii) falta de valor no mercado ao CO_2 armazenado e iv) ausência de políticas ambientais abrangentes, legislação e enquadramento regulamentar específicos para sua implementação. Para algumas jurisdições podem ter elementos reguladores aplicáveis ao armazenamento geológico de CO_2 , mas ainda são incompletos e insuficientes.

No Canadá os campos petrolíferos de Weyburn e Midale possuem atualmente, dois projetos de CO_2 -EOR em escala comercial bem desenvolvida. Ambos os projetos compram CO_2 de uma planta de gaseificação de produção de CH_4 , ele é transportado por gasoduto e logo injetado nos campos petrolíferos. Resulta em benefício econômico, ao aumentar a produção de petróleo e ao mesmo tempo, em benefício ambiental significativo que ocorre na medida em que o CO_2 é armazenado permanentemente no subterrâneo. No campo de Weyburn a injeção em escala comercial começou em setembro de 2000 com taxa de injeção de 5.000 toneladas de CO_2 (95% puro) por dia ou (2,7 milhões de m³ por dia), para 2005 a taxa aumento a 10.000 toneladas/dia, injetando no campo adjacente Midale. Prevêse que as operações de CO_2 -EOR nos dois campos produzirão 215 milhões de barris de petróleo adicionais aumentando a vida do campo, além de sequestrar cerca de 35 milhões de toneladas de CO_2 . Em 2008, o armazenamento acumulado de CO_2 ultrapassou 12 milhões de toneladas, tornando-se os campos Weyburn e Midale o maior projeto de armazenamento geológico de CO_2 no mundo (White, 2009). Estes projetos são bons exemplos de como os campos de petróleo são candidatos atrativos ao armazenamento de CO_2 . Eles proverão componentes tecnológicos na caracterização do local, monitoramento e verificação, desempenho e avaliação da integridade do poço, componentes políticos em questões de regulamentação, comunicação e divulgação pública e negócios em meio ambiente (Wilson et al., 2004; White, 2009).

1.1.2. Reservatório Candidatos a EOR com CO₂

Para segurar o crescimento das emissões de carbono no meio ambiente, muitos reservatórios podem ser considerados adequados para sequestro de carbono combinado com processo CO₂-EOR.

Nem todos os reservatórios de óleo são adequados a EOR e ao armazenamento de CO₂, por várias razões de ordem técnica e econômica. Os reservatórios candidatos a EOR com CO₂ são aqueles que já se encontram em estágio avançado de injeção de água. Nele, a maioria do óleo móvel já foi produzida e o volume significativo de óleo remanescente é óleo residual que não pode ser produzido sem um método de recuperação avançada como o CO₂-EOR, Holtz et al., (2001).

A elaboração de um projeto EOR exige uma caracterização ou descrição do reservatório para serem utilizados em modelos matemáticos e prever o desempenho de projeto. A descrição mais realista do reservatório faz a previsão do desempenho EOR mais confiável. Antes de o EOR ser simulado em escala campo, uma descrição realista do reservatório é fundamental para a compreensão do processo EOR e assim, testes de campo ajudam na validação dos simuladores de reservatorios. Além disso, a descrição realista do reservatório permite o estudo de como vários parâmetros afetam o desempenho do processo EOR. Assim, projetos EOR com melhor performance podem ser determinadas, Chopra et al., (1989).

O processo de seleção e classificação de reservatórios de petróleo para projeto CO₂-EOR com armazenamento de CO₂ se baseia nas geociências e engenharia de reservatório, quando somente são considerados o reservatório e propriedades dos fluidos. Outros critérios técnicos de engenharia e econômica podem ser adicionados para proporcionar à indústria uma ferramenta na escolha do local dos projetos CO₂-EOR. Estes critérios técnicos foram usados para seleção e classificação de reservatórios de petróleo com processos CO₂-EOR e armazenamento, aplicado ao campo Viking de arenito (da formação) na bacia de Alberta. Este campo foi escolhido, porque, está em operação de injeção de CO₂ miscível (Bachu, 2001; Shaw e Bachu, 2002). A Tabela 1.1 mostra os valores mínimos e máximos das propriedades relevantes para processo CO₂-EOR, selecionados de 90 reservatórios do campo Viking (Bachu, 2001). Deste estudo muitos reservatórios foram eliminados, sendo inadequados para projetos CO₂-EOR, visto que a temperatura e pressão encontram-se abaixo das condições criticas do CO₂ ($T_c = 31,1^{\circ}$ C, $P_c = 7,38$ MPa), exigências necessárias para alcançar a miscibilidade de CO₂.

Características do Reservatório	Mínimo	Máximo
Grau API	16,00	53,00
Saturação de óleo (%)	0,49	1,00
Temperatura (°C)	20,00	108,00
Pressão inicial (MPa)	3,56	46,16
MMP (kPa)	8,27	28,94
P/MMP	0,13	3,94
Porosidade (%)	0,02	0,33
Espessura do óleo (m)	0,46	24,8

Tabela 1.1- Características do reservatório para projetos CO₂-EOR. Adaptado de: Bachu (2001)

Segundo Gozalpour et al., (2005), a escolha de reservatórios de petróleo candidatos a projetos CO_2 -EOR e armazenamento de carbono depende de três parâmetros importantes como: i) óleo original no reservatório OOIP; ii) fator de recuperação de CO_2 -EOR e iii) capacidade de armazenamento de CO_2 . É importante também, considerar condições extrínsecas, tais como: distância da fonte, instalações e custo de CO_2 , além das condições econômicas.

A Tabela 1.2 apresenta uma série de critérios recomendados por diversos autores na seleção de características relevantes de vários reservatórios para a aplicação de processos CO₂-EOR.

Características do reservatório	Geffen (1973)	Lewin et al., (1976)	NPC (1976)	McRee (1977)	lyoho (1978)	OTA (1978)	Carcoana (1982)	Taber & Martin (1983)	Klins (1984)	Taber et al., (1997a)	Bachu (2001)
Profundidade [m]	-	> 914,40	> 701,04	> 609,6	> 762	i) > 2.194,56 ii) > 1.676,40 iii) > 762,00	< 2.987,04	> 609,60	> 914	i) > 1.219,20 ii) > 1.005,84 iii) > 853,44 iv) > 762,00	-
Temperatura [°C]	-	NC^2	< 121,11	-	-	-	< 90,56	NC	-	-	-
Pressão [MPa]	>7,58	> 10,34	-	-	-	-	> 8,27	-	> 10,34	-	> 7,60
Permeabilidade [mD]	-	NC	-	> 5	> 10	-	> 1	NC	-	-	>1
Densidade [°API]	> 30	> 30	> 27	> 35	30 a 45	i) < 27 ii) 27 a 30 iii) > 30	> 40	> 26	> 30	i) 22 a 27,9 ii) 28 a 31,9 iii) 32 a 39,9 iv) > 40	> 27
Viscosidade [cP]	< 3	< 12	< 10	< 5	< 10	< 12	< 2	< 15	< 12	< 10	-
Porosidade [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	> 15
Saturação do óleo residual [%]	> 25	> 25	-	> 25	> 25	-	> 30	> 30	> 25	> 20	> 25

Tabela 1.2- Critérios para seleção de reservatórios de óleo com potencial para aplicação de CO₂. Adaptado de: Shaw et al., (2002) e Bachu (2001)

² NC=Não crítico

Capítulo 1. Introdução

A recuperação incremental de óleo remanescente é amplamente determinada pelas propriedades do reservatório, as quais devem ser cuidadosamente classificadas e selecionadas para determinar se existe potencial para uma injeção miscível de CO₂.

Estudos anteriores mostraram que o CO_2 atinge o estado supercrítico à temperatura e pressão (T > 31,1 °C e P > 7,38 MPa), abaixo ou próximo dos 800 m de profundidade, são as condições adequadas para que a miscibilidade do CO_2 ocorra fornecendo o potencial de armazenamento eficiente (IPCC, 2005).

Segundo a Tabela 1.2, os autores consideraram várias profundidades para as quais o EOR é aplicável, variando entre 609,6 m e 2.987,04 m. Por outro lado, dependendo de parâmetros como regime hidrodinâmico e gradiente geotérmico da bacia, a condição em que CO_2 se torna supercrítico é alcançada a várias profundidades, de raso a muito profundo, Bachu (2002). Por exemplo, ao invés de aplicar um limite na profundidade para que o CO_2 alcance a condição supercrítica (800 m como recomendada IPCC, 2005), definem-se as condições de pressão e temperatura do reservatório que serão suficientes para alcançar o CO_2 supercrítico. Outro critério de seleção importante é o grau API do óleo, onde os autores recomendam maior que 27 °API (óleo médio com densidade < 900 kg/m³), e menor que 45 °API (óleo extra leve), assim, o óleo pesado e óleo extra leve, como os condensados, não são favoráveis ao desenvolvimento da miscibilidade na injeção de CO_2 .

1.1.3. Caracterização do fluido e comportamento de fases

Simon et al., (1978) e Chaback et al., (1988) trataram da termodinâmica e os aspectos do fluxo de fluido, que ocorrem dentro do reservatório durante o processo de injeção CO₂. Fizeram a caraterização do petroleo e a descrição de equilíbrio de fases da mistura óleo e CO₂, que incluem determinar experimentalmente os valores de pressão, temperatura e composição das fases em equilíbrio, mostrando resultados de comportamento das fases bem detalhados através de diagramas pressão-composição com curvas de pontos de bolha, pontos de orvalho e ponto crítico.

Segundo Lake (1998), no processo de deslocamento miscivel, as duas principais categorias de mecanismos de injeção miscíveis, levando-se em conta a

forma pela qual a miscibilidade é desenvolvida, são: miscíveis ao primeiro contato (MPC) e miscíveis por múltiplos contatos (MMC). No processo MPC, o solvente e o óleo são miscíveis ao primeiro contato em todas as proporções, sob pressão e temperatura de injeção. Para alcançar miscibilidade a pressão de injeção deve ser maior do que a pressão mínima de miscibilidade (MMP). No processo MMC, a miscibilidade entre o óleo de reservatório e gás injetado é desenvolvida dinamicamente com o andamento do processo através de transferência de massa dos componentes. Depois de vários contatos entre os fluidos ocorre a miscibilidade.

O processo da MMC é desenvolvido pela combinação dos mecanismos de vaporização e condensação. Os componentes intermediários médios (C_4 +) são vaporizados para a fase gasosa, os componentes intermediários leves (C_2 - C_4) condensados para a fase de óleo. Conforme o processo de vaporização e condensação se desenvolve de forma repetitiva, o CO₂ se torna enriquecido em óleo em maior extensão, uma vez que tem contato com mais óleo. O enriquecimento ocorre até o ponto em que o CO₂ se torna miscível com o óleo original, (Stalkup, 1984; Chaback et al., 1988; Lake, 1998). A Figura 1.3 representa o diagrama ternário que mostra o comportamento de fases, a regiao bifasica e as regiões miscives, quando o fluido de injeção é o CO₂.



Figura 1.3- Diagrama ternário de processo de condensação. Adaptado de: Sheng (2013)

Nem todo óleo remanescente é tecnicamente favorável ao CO_2 -EOR. Propriedades do reservatório que influenciam no CO_2 -EOR miscível incluem temperatura do reservatório e composição dos fluidos do reservatório como: componentes dos hidrocarbonetos leves (N₂ e CH₄), componentes intermediários (CO₂, H₂S, C₂-C₆), e componentes pesados C₇₊. Assim hidrocarbonetos com elevada: temperatura, fração molar dos componentes leves e fração pesada tendem a aumentar a MMP, enquanto alto valor da fração molar dos componentes intermediário tende a diminuir o MMP (Farzad et al., 2012; Li et al., 2012).

1.1.4. Otimização de processos CO₂-EOR

Kovscek e Çakici (2004) propuseram uma função objetivo adimensional que combina a recuperação de óleo $\frac{N_P^*}{OIP}$ e o armazenamento de CO₂ $\frac{V_{CO_2}^R}{V^R}$ como segue:

$$f = w_1 \frac{N_P^*}{OOIP} + w_2 \frac{V_{CO_2}^R}{V^R}$$

onde, w_1 ($0 \le w_1 \le 1$) e w_2 (= $1 - w_1$) são os pesos, *OOIP* é volume do óleo insitu no começo da injeção de CO₂, V^R é volume do espaço poroso do reservatório, N_P^* é a produção acumulado de óleo, e $V_{CO_2}^R$ é o volume armazenado de CO₂. A determinação de conjunto dos pesos para os dois termos são escolhidos com respeito aos objetivos do processo de recuperação. Se o objetivo principal é maximizar a recuperação de óleo, w_1 é tomado como 1, enquanto que se o objetivo é maximizar o armazenamento de CO₂, w_2 é tomado como 1. Outro caso seria na igualdade da ponderação ($w_1 = w_2 = 0,5$) onde, o armazenamento e a recuperação são de igual importância. Na prática, os pesos serão determinados com base na receita da produção tanto pela recuperação de óleo quanto pelo CO₂ sequestrado.

Jahangini e Zhang (2010) discutiram na otimização de recuperação de petróleo, os efeitos de várias estratégias de injeção, tempo de injeção e capacidade de armazenamento de CO_2 , o estudo foi analisado para um reservatório heterogêneo tridimensional representado por um modelo de simulação composicional. O procedimento se concentrou em desenvolver cenários de injeção de CO_2 que levam a co-otimização através dos seguintes passos: 1) comparar diferentes esquemas de injeção, 2) testar o efeito da taxa de injeção sobre a capacidade de armazenamento de CO_2 . No primeiro passo, o procedimento de co-otimização, precisou-se avaliar o desempenho de diferentes esquemas de inução através dos seguintes cenários, usando a função objetivo definida por Kovscek e Çakici (2004), com diferentes esquemas de

injeção como: injeção contínua de gás (CGI), injeção alternada de gás e água (GAW) e injeção alternada de água e gás (WAG). No segundo passo realizou-se a localização apropriada dos poços e seu controle para limitar a taxa de injeção e de produção adequada. Resultados destes diferentes cenários mostraram que é necessário o ajuste da composição do gás de injeção para maximizar a concentração de CO_2 , mantendo simultaneamente à MMP adequada.

1.1.5. Projetos e novas tecnologias de processo CO₂-EOR

A Petrobras começou em 2009 a injetar CO_2 a alta pressão em terra no campo de Miranga, no estado da Bahia, para testar tecnologias que possam contribuir nos futuros projetos de desenvolvimento do pré-sal na Bacia de Santos. O CO_2 produzido nos futuros campos do pré-sal será reinjetado nos próprios reservatórios para aumentar o fator de recuperação. O projeto do campo de Miranga prevê o armazenamento geológico de 370 toneladas de CO_2 por dia e ao mesmo tempo aumentar a eficiência de recuperação de óleo no campo (Guedes, 2008; Godec, 2011).

Estudo de reservatórios carbonáticos no campo Lula indicam que a implementação de um processo EOR miscível com injeção de CO_2 ou injeção altenada de CO_2 e água, podem ser benéficos para recuperação final de óleo. A injeção de CO_2 nos reservatórios carbonáticos do pré-sal, localizados em águas ultraprofundas (1,900 a 2,400 m) apresenta vários desafios tecnológicos principalmente, associados à típica complexidade deste tipo de meio poroso, expressa em variações de permeabilidade e de reatividade da rocha com os fluidos produzidos e injetados. Estes desafios vêm sendo estudados para tornar viável a implementação do processo CO_2 -EOR no campo de Lula. Entretanto, várias ações não convencionais estão sendo adotadas para apoiar a estratégia de gestão do reservatório. Entre elas estão o uso de completação inteligente, injeção de traçadores *interwell* e monitorização diária da produção complementadas por parâmetros operacionais como: temperatura, pressão, taxas de injeção, e composição de fluidos (Pizarro et al., 2012).

Fergunson et al., (2010) examinaram a tecnologia de próxima geração (*next-generation*) que visam melhorar o armazenamento de CO₂ e o potencial de produção de óleo no processo CO₂-EOR. Esta tecnologia é formada por quatro sub-

tecnologias e cada tecnologia é discutida em detalhe. As investigações incluem: uso de CO₂, aumento do volume de injeção e sequestro permanente, otimização na localização dos poços e padrão de alinhamento, estudo de miscibilidade no reservatório e uso de potenciadores de viscosidade. A primeira tecnologia refere-se, ao incremento do volume de injeção de CO₂ a 1,5 volume poroso de hidrocarboneto (HCPV). O maior HCPV de CO₂ injetado permite que mais óleo residual entre em contato com o CO₂ injetado. A segunda tecnologia utilizou poços horizontais de produção e poços verticais de injeção de CO₂, esta configuração permitiu que o CO₂ entre em contato com o óleo residual em zonas do reservatório de pobre varrido. As seguintes tecnologias foram utilizadas para controle da mobilidade usando polímeros, e para alterar a MMP adicionaram ácido sulfídrico (H₂S) e Gás liquefeito de petróleo (GPL).

O Departamento de Energia dos EUA está interessado no desenvolvimento e implementação econômica de injeção de CO_2 , através da tecnologia de próxima geração (*next-generation*) que podem recuperar significativamente mais do que 10% - 20% OOIP associada ao processo WAG, havendo um grande interesse em técnicas químicas para controlar a mobilidade e melhorar a performance de injeção de CO_2 . Esta técnica em fase de laboratorio vem usando agentes espessantes (polímeros), espumas (surfactantes) e géis que possuem a capacidade de alterar a viscosidade dos fluidos, a permeabilidade da rocha e a MMP. Esta tecnologia permitirá reduzir os *fingers* e a canalização gerada pelo CO_2 ao ser injetado, e assim controlar a mobilidade (Enick et al., 2012)

1.1.6. Tecnologias de CO₂-EOR

A seguir serão explicados alguns conceitos necessários para o entendimento deste trabalho. Por ser um trabalho que envolve diferentes áreas de conhecimento, julgou-se necessário uma breve explicação de cada uma das áreas em que este trabalho se referencia.

O processo de injeção de CO_2 no reservatório é destinado para incrementar a recuperação de petróleo. Este processo pode melhorar significativamente a recuperação por meio de alterações das propriedades dos fluidos e manutenção da pressão do reservatório, podendo ser o deslocamento do óleo de forma imiscível e/ou miscível.

No processo de injeção de CO_2 imiscível, os fluidos CO_2 injetado e óleo não se misturam por completo, constituindo duas fases distintas no processo. Além disso, há outros mecanismos importantes presentes no processo para aumentar a produção de óleo de reservatório, sendo as seguintes:

- Redução da viscosidade do óleo;
- Dilatação (inchamento) do óleo;
- Redução da tensão interfacial.

No processo de injeção de CO₂ miscível, os fluidos formam uma única fase ao serem misturados independentemente da proporção, não existindo tensão interfacial entre os fluidos deslocante e deslocado. Mas também, existem outros mecanismos que melhoram a recuperação de petróleo, tais como:

- Redução de tensão interfacial entre o gás injetado e o petróleo para minimizar o aprisionamento de óleo nos poros da rocha por forças capilares;
- Vaporização dos componentes intermediários do óleo e condensação do gás injetado;
- Inchamento do óleo, a injeção de CO₂ causa a expansão do óleo;
- Redução da viscosidade melhora o escoamento para os poços produtores;
- Alteração da molhabilidade da rocha.

A injeção de gás, no modo imiscível ou miscível, é aplicada como método de recuperação avançada de petróleo, na qual pode envolver distintos métodos de injeção de gás para diferentes tipos de campos de petróleos, com o objetivo de atingir a máxima produção podendo desenvolver o deslocamento imiscível e/ou miscível. Estes métodos convencionais de recuperação avançada são injeção contínua de gás (*Continuous Gas Injection - CGI*), injeção alternada de água e gás (*Water Alternating Gas - WAG*) e injeção alternada de gás e água (*Gas Alternating Water - GAW*) e próxima geração CO₂-EOR.

1.1.6.1. Injeção contínua de gás (CGI)

O processo CGI consiste, na injeção ininterrupta de gás (CO₂, N₂, C₁, etc.) no reservatório, através do poço injetor e é conseguida a produção do óleo por meio de outro poço, com configuração diferente, sendo esse produtor. Geralmente, a injeção

contínua se baseia em uma malha de poços produtores e injetores, e a configuração dessa rede dependerá das características do campo. As aplicações de injeção contínua requer a compra de mais CO₂, bem como maiores taxas de reciclagem. Embora os processos CGI demonstrem uma elevada eficiência de deslocamento microscópico, especialmente sob condições miscíveis. A razão de mobilidade neste método EOR, que controla a varredura volumétrica entre o fluido injetado CO₂ e o banco de óleo deslocado, é tipicamente desfavorável devido à baixa viscosidade do gás. Além disso, a diferença entre as densidades produz a segregação gravitacional rigorosa dos fluidos no reservatório e, portanto, levando a um pobre controle na varredura volumétrica. Para reverter esse fenômeno, foi desenvolvida a técnica de injeção alternada água e gás (WAG).

Por causa do uso de grande volume de CO₂, o modelo de injeção contínua pode ser relevante para projetos de sequestro de carbono, como tambem em função de interesses econômicos e viabilidades técnicas.

1.1.6.2. Injeção alternada de água e gás (WAG)

O processo WAG, tanto miscível como imiscível, consiste em injetar volume finito de água seguido de volume finito de gás (CO₂, N₂, C₁, etc.) em forma alternada como mostra a Figura 1.4. O WAG é uma técnica que combina a eficiência de deslocamento do gás com a eficiência de varrido da água para reduzir a razão de mobilidade, tentar a estabilidade do frente de avanço e, por conseguinte aumentar significativamente a recuperação do petróleo. O controle de mobilidade é conseguido através da escolha da razão de injeção de água/gás que minimize a ultrapassagem de gás e garanta uma ótima eficiência de varrido. Em geral, para alcançar recuperações relativamente altas é preciso que todas as eficiências sejam altas. Quando a eficiência de deslocamento é baixa quer dizer que o fluido injetado encontra certos canais indesejáveis ou caminhos preferenciais (*viscous fingers*) e escoa mais rapidamente aos poços de produção.

A Figura 1.4 mostra que em aplicações recentes, o CO_2 tem sido reinjetados em poços de injeção com objetivos de armazenar, aumentar a recuperação de petróleo e manter a pressão do reservatório próximo à miscibilidade ou à MMP.



Figura 1.4- Tecnologia da CO₂-EOR. Adaptado de: Godec et al., (2013)

1.1.6.3. Injeção de próxima geração CO₂-EOR

A injeção de próxima geração representa aplicações tecnológicas de estado de arte que abordam alguns dos problemas enfrentados nas práticas CO_2 -EOR. Estas tecnologias incluem: i) aumento do volume de CO_2 injetado no reservatório de óleo de 1,0 a 1,5 volume poroso do hidrocarboneto (HCPV); ii) otimizar a perfuração e localização dos poços para aumentar o contato entre o CO_2 injetado e o óleo; iii) melhorar a razão de mobilidade entre a $CO_2/água$ injetado e o óleo residual; iv) estender a gama de miscibilidade aplicando injeção próxima à pressão de miscibilidade.

A Figura 1.5 apresenta a integração de CO_2 -EOR e armazenamento de CO_2 dividido em três etapas. Na primeira etapa a injeção de CO_2 é realizada no topo diretamente na zona do óleo recuperável economicamente, sendo a produção de óleo com injeção imiscível, mantendo estáveis os efeitos gravitacionais. Na segunda etapa, a recuperação de óleo será da zona não varrida pela injeção imiscível, utilizando a injeção miscível convencional e na ultima etapa, a recuperação de óleo será obtida aplicando as tecnologias de próxima geração na zona de óleo residual que não foi produzido pelos métodos anteriores.



Figura 1.5- Integração de CO₂-EOR e armazenamento de CO₂. Adaptado de: Godec et al., (2013)

1.1.7. Fatores que influenciam nos métodos EOR

Quando se estuda processos de recuperação de petróleo envolvendo injeção de fluidos, como água, vapor, gás, polímeros, solução de tensoativos, microemulsão, etc, se costuma definir parâmetros para estudar o comportamento e eficiências de recuperação de petróleo. Podem-se destacar os seguintes: molhabilidade da rocha, a eficiência de varrido volumétrica é influenciada pela malha geométrica do poço injetor e produtor, a eficiência de deslocamento influenciada pela razão de mobilidade e pelo volume de fluido injetado (Cosse, 1993; Lake, 1998; Green et al., 1998).

1.1.7.1. Molhabilidade

Em um sistema rocha-água-óleo a molhabilidade descreve a preferência da rocha de estar em contato com um determinado fluido (água ou óleo) na presença de fluido bifásico ou multifásico. A molhabilidade é um estado importante na caracterização do reservatório, uma vez que tem um forte impacto sobre a distribuição, localização, escoamento de fluidos e no processo de recuperação de óleo durante a produção.

No meio poroso a saturação de água irredutível e de óleo residual assim como as curvas de permeabilidade relativa e pressão capilar dependem da molhabilidade (Jadhunandan and Morrow 1995; Okasha et al., 2007). Diversos estudos de laboratório têm mostrado que as rochas carbonáticas tendem a ter molhabilidade mista a serem molháveis por óleo (Treiber et al., 1971; Standnes et al., 2002; Okasha et al., 2007).

Outras classificações da molhabilidade variam conforme a área da superfície que é molhada por determinado fluido, assim é importante diferenciar a mista ou fracional da molhabilidade neutra. Esta se refere à falta de preferência da rocha de ser molhada por água ou óleo, enquanto que a molhabilidade mista se define quando os poros menores são molháveis à água e os poros maiores são molháveis ao óleo, ambos formando fases contínuas. A molhabilidade fracional define a heterogeneidade preferencial onde, os fluidos óleo e água são distribuídos aleatoriamente pela superfície da rocha.

A Figura 1.6 mostra esquematicamente a distribuição dos fluidos, água e óleo, em três tipos diferentes de molhabilidade da rocha.



Figura 1.6- Distribuição dos fluidos nos diferentes tipos de molhabilidade da rocha

1.1.7.2. Curvas de permeabilidade relativa

A permeabilidade relativa é medida direta de capacidade de escoamento de um fluido, quando um ou mais fluidos estão presente no meio poroso. Estas propriedades do fluxo são afetadas pela geometria do poro, a molhabilidade, a distribuição do fluido, e da história de saturação. Em geral no comportamento das curvas de permeabilidade relativa, para uma determinada saturação, a permeabilidade relativa do fluido é maior, quando o fluido é não molhante. Normalmente fluido molhante tende a fluir através dos poros de baixa permeabilidade enquanto fluido não molhante flui mais facilmente nos poros de alta permeabilidade.

Craig (1971) apresentou várias regras básicas para determinar a molhabilidade dos fluidos, mostrado na Tabela 1.3. Cumprindo estas regras a caracterização da rocha fortemente molhável ao óleo e fortemente molhável à água são apresentadas através de curvas de permeabilidade relativa na Figura 1.7 (Craig 1971; Anderson 1987). A diferença na medição da permeabilidade relativa molhável ao óleo e molhável à água são causadas pela distribuição do fluido no meio poroso. A geometria dos poros, incluindo pontos de cruzamento e saturação de água irredutível também tem um forte efeito sobre a medida das curvas de permeabilidade relativa (Anderson, 1987).



Figura 1.7- Curvas de permeabilidade relativa : (a) fortemente molhável à águas e (b) fortemente molhável ao óleo. Adaptado de: Craig (1971)

Parâmetro	Molhável à água	Molhável ao óleo
\mathbf{S}_{wir}	> 0,20	< 0,15
$S_w a k_{rw} = k_{ro}$	> 0,50	< 0,50
k _{rw} a 1-S _{or}	< 0,30	> 0,50

Tabela 1.3- Propriedades que caracterizam a molhabilidade a partir da curvas de permeabilidade relativa. Fonte: Craig (1971)

1.1.7.3. Razão de mobilidade

A mobilidade de um fluido (λ) é definida como a relação entre a permeabilidade efetiva (k_i) a esse fluido e sua viscosidade (μ_i) , nas condições de reservatório. Para um reservatório contendo três fluidos, têm-se as seguintes mobilidades para o óleo (λ_o) , gás (λ_g) e água (λ_w) , respectivamente:

$$\lambda_o = \frac{k_o}{\mu_o}$$
 $\lambda_g = \frac{k_g}{\mu_g}$ $\lambda_w = \frac{k_w}{\mu_w}$

O principal objetivo de todos os métodos EOR é aumentar a eficiência volumétrica de varrido e/ou de deslocamento. Um parâmetro que desempenha um papel importante é a razão de mobilidade (*M*). Este parâmetro é definido pela relação entre a mobilidade do fluido deslocante λ_D atrás da frente de avanço e a mobilidade do fluido deslocado diante da frente de avanço. Por exemplo, no caso do fluido deslocado ser o óleo e fluido deslocante ser a água, a *M* é calculado pela relação:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_{rw}/\mu_w}{k_{ro}/\mu_o}$$

A razão de mobilidade (M) é um parâmetro importante em processos EOR. A Figura 1.8 mostra os resultados adimensionais de um processo miscível com configuração de poços *five-spot*, dependendo de um determinado volume poroso de fluido injetado (V_{pD}), onde a razão de mobilidade afeta a eficiência do varrido areal. A eficiência do varrido diminui à medida que M aumenta ou a eficiência do varrido aumenta quando M diminui.



Figura 1.8- Eficiência de varrido em injeção de fluidos no reservatório, VpD, é volume poroso deslocável pelo fluido injetado. Adaptado de: Claridge et al., (1972)



Figura 1.9- Frente de avanço e viscous fingering para diferentes M em deslocamento miscível. M, é razão de mobilidade, BT é breakthrough e, PV é volume poroso injetado. Adaptado de: Green et al., (1998)

A razão de mobilidade controla a varredura volumétrica onde o valor de Mem relação a 1 indica o grau da eficiência de recuperação de petróleo. Um valor de M > 1 afeta a estabilidade do processo de deslocamento o escoamento se torna instável formando a frente de avanço não uniforme, pois o fluido deslocante tem maior mobilidade que o deslocado onde desenvolve viscous fingering e canais preferenciais, durante o escoamento sendo produzido o fluido injetado em maior quantidade de forma prematura, esse reduz a eficiência de recuperação de óleo. Em contrapartida, os valores de M < 1 são considerados como favoráveis devido à varredura volumétrica entre o gás injetado e o banco de óleo deslocado tornar-se estável, ou seja, maior volume de óleo escoa em direção aos poços produtores, tal como mostrado na Figura 1.9.

1.1.7.4. Eficiência de varrido areal

A eficiência de varrido areal (E_A) depende dos seguintes fatores volume de fluido injetado, da maneira como os poços de injeção e produção estão distribuídos no reservatório e da *M*. Ela é definida como sendo a relação entre a área invadida pelo fluido injetado (A_{inv}^A) e área total (A_t^A) do meio poroso, ambas medidas em planta como mostra a Figura 1.10. Dessa maneira a E_A é dada por:

$$E_A = \frac{A_{inv}^A}{A_t^A}$$

1.1.7.5. Eficiência de varrido vertical

A eficiência de varrido vertical (E_{VV}) depende da heterogeneidade vertical, isto é, diferentes permeabilidades, porosidades, estratos e fraturas, além do volume do fluido injetado, diferença entre as densidades dos fluidos e a M. Estes fatores impedem o movimento uniforme do frente de avanço e são prejudiciais para o varrido. A E_{VV} é definida como a relação entre a área vertical invadida, A_{inv}^V e a área vertical total da seção transversal exposta ao fluxo, A_t^V , conforme ilustra a Figura 1.10. As áreas são determinadas na seção transversal plana que passa pelos poços de injeção e produção. Assim, a E_{VV} é calculada pela equação abaixo:

$$E_{VV} = \frac{A_{inv}^V}{A_t^V}$$

1.1.7.6. Eficiência de varrido volumétrica

A eficiência de varrido volumétrica (E_V) é uma eficiência macroscópica, definida como o produto entre as eficiências de varrido areal e vertical, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total do fluido injetado.



$$E_V = E_A E_{VV}$$

Figura 1.10- Esquemas de eficiências de varrido macroscópico e deslocamento microscópico. Adaptado de: Lyons e Plisga, (2005)

1.1.7.7. Eficiência de deslocamento

A eficiência de deslocamento (E_D) depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, do volume injetado e da *M*. A

 E_D é uma eficiência microscópica que se refere ao deslocamento ou mobilização do óleo na escala do poro, ou seja, a E_D mede a redução da saturação do óleo na região invadida pelo fluido deslocante, sendo definida como a fração do óleo móvel recuperado através do método de recuperação por injeção de fluido e o volume de óleo móvel originalmente existente. Assim, a E_D é dada por:

$$E_D = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}}$$

onde, S_{or} é a saturação de óleo residual ao final da injeção do fluido deslocante, S_{oi} é a saturação inicial de óleo. A Figura 1.10 apresenta a forma como se desenvolvem as três eficiências em um reservatório.

1.1.7.8. Eficiência de recuperação

A eficiência de recuperação (E_R) é um fator importante que, em conjunto com a razão de mobilidade, atua como um critério para avaliar a medida do sucesso de um processo de injeção de fluidos em reservatorios de petróleo. A E_R é utilizada para estimar quanto de petróleo se consegue recuperar de um dado reservatório, sendo definida como o produto entre as E_D e E_V . Assim, a E_R é dada pela expressão:

$$E_R = E_D E_V$$

Nos processos EOR, para maximizar a recuperação, é necessária que a eficiência microscópica do gás combinada com a eficiência macroscópica da água sejam altas. Quando a E_V é baixa, o fluido injetado encontra com facilidade caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, abandonando grandes volumes do óleo sem ser recuperados. No caso de a E_D ser baixa, mesmo que E_V seja alta, o fluido injetado não desloca de maneira apropriada o óleo para fora da região invadida.

1.1.7.9. Número de poços injetores e produtores

O número de poços injetores/produtores e sua distribuição em projetos de injeção de fluidos são os mais diversos, mas, de uma forma geral, podem ser

classificados em dois grupos principais, sendo essa classificação baseada na estrutura do reservatório e no modo como os poços são distribuídos, estes grupos são: i) injeção periférica ou injeção na base e ii) injeção em malhas.

Injeção periférica ou injeção na base, nesta classificação, os poços de injeção ou de produção se concentram em determinadas áreas do reservatório. Na injeção periférica, a injeção de fluido é realizada através de poços posicionados na borda da região do óleo. Os poços de produção se agrupam na parte central da região do óleo. As diferentes formas de distribuição como periférica, topo ou base não se classificam estritamente como esquemas de injeção, uma vez que a disposição dos poços difere de campo para campo, ou seja, não existe arranjo padrão para a localização dos poços. Para cada reservatório, assim como para diferentes fluidos de injeção, existe uma distribuição própria de poços, a qual se busca respeitar a distribuição natural dos fluidos segundo as suas diferentes densidades, viscosidades e suas agilidades ou dificuldades de fluir para zonas específicas do reservatório.

Na injeção em malhas a distribuição dos poços é de forma uniforme em toda a área do reservatório, sendo bastante utilizadas as malhas *five-spot*, *seven-spot* e *nine-spot* de poços com configuração de um poço de produção cercado por poços de injeção ou inversos isto é, um poço de injeção cercado por poços de produção. O posicionamento dos poços injetores e produtores devem ser estudados de campo para campo. Em geral, quando se trata de campos *offshore*, o espaçamento entre poços é maior, em virtude dos custos de perfuração e coleta de informações. Porém, para o caso de campos *onshore*, o espaçamento de poços mais próximos pode ser utilizado. A Figura 1.11 apresenta a malha do tipo *five-spot* e *seven-spot*.



Figura 1.11- Configuração de poços five-spot e seven-spot

1.2. Motivação

A principal motivação deste trabalho é a possibilidade de se atuar na redução das emissões de CO_2 na atmosfera, com a possibilidade de incentivar a produção de petróleo injetando CO_2 em campos maduros, esgotados e aqueles que têm CO_2 . Estes fatos são relevantes tanto para a sociedade quanto para os produtores de petróleo e tornam-se mais atrativos para estes últimos, permitindo melhorar o lucro das companhias petrolíferas, bem como auxiliar na redução do efeito estufa.

Para projetos de sequestro de carbono, o armazenamento de CO_2 em reservatórios submetidos a operações de EOR é uma consequência direta da utilização de CO_2 . Dessa forma, a EOR representa uma oportunidade para sequestrar carbono a baixo custo, devido aos recursos financeiros gerados do petróleo recuperado. Assim como a necessidade de sequestrar as emissões de CO_2 que serão produzidas quando o petróleo recuperado for utilizado.

Outro fator importante está associado à possibilidade da recuperação de óleo residual, prolongando a vida útil do campo e estendendo assim os benefícios sociais para comunidades locais. Várias regiões onde existem campos esgotados, aqueles que têm CO_2 e operações em campos maduros poderiam ser beneficiadas econômica e socialmente por projetos desta natureza. No Brasil, é aplicável na Província Petrolífera do Recôncavo Baiano, onde a PETROBRAS opera os campos de Sesmaria e Remanso. Além disso, na atualidade os alvos são os campos do présal.

1.3. Objetivos

O foco maior deste trabalho é entender melhor o potencial tanto para a recuperação avançada de óleo e armazenamento de CO_2 , por meio da simulação de processo CO_2 -EOR combinado com armazenamento de CO_2 . Para atingi-lo propõese os principais objetivos específicos: (1) caracterização dos fluidos, modelagem do comportamento de fases dos fluidos usando a equação de estado (EOS) para aplicação confiável na simulação composicional; (2) investigar diferentes processos EOR, injeção contínua de gás (CGI) e injeção alternada de água e gás (WAG); e, (3) otimização do desempenho do processo CO_2 -EOR e a avaliação da capacidade de armazenamento de CO_2 durante a produção de óleo. Os seguintes parâmetros

serão considerados no estudo da otimização: i) miscibilidade; ii) injeção cíclica; iii) taxa de injeção e produção; iv) segregação gravitacional; v) tipo, número e locação dos poços de injeção e produção; e, vi) razão de WAG e tamanhos dos *slugs*.

1.4. Roteiro da tese

Esta tese está organizada em 5 capítulos. Neste primeiro capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica. Por este trabalho envolver mais de uma área de conhecimento, faz-se necessário a introdução de alguns conceitos básicos para o entendimento dos mesmos, motivação, objetivos da pesquisa e roteiro da tese. No segundo capítulo é apresentado o estudo de comportamento de fases usando EOS, caracterização do fluido, ajuste da EOS, modelagem PVT e resultados do modelo do fluido. O terceiro capítulo consiste em descrever o modelo de reservatório tridimensional, propriedades petrofísicas da rocha reservatório, estratégia de processos CO₂-EOR, parâmetros operacionais para otimização. Seguindo, é apresentado o quarto capítulo, que contém os resultados obtidos no decorrer da pesquisa, seguindo as simulações, tem-se a análise e discussões dos resultados para os submodelos que incluem analogia de modelo e modelo analítico e, finalmente o modelo principal. O quinto capítulo apresenta as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

Por último, apresentam-se as referências bibliográficas que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho e, os apêndices A e B que descrevem alguns conceitos básicos e fundamentais necessários para o entendimento do trabalho.