

2 Comportamento de fases do modelo de fluido

Este capítulo visa introduzir os conhecimentos relacionados à modelagem dos fluidos com análise composicional, a metodologia desenvolvida envolve a equação de estado (EOS), a caracterização dos fluidos, modelagem PVT e estudo da miscibilidade dos fluidos, considerado necessário para o completo entendimento na geração de um modelo de fluido. Para alcançar este propósito foi empregado o *software* de simulação comercial de uso na indústria de petróleo, o simulador termodinâmico PVT Winprop[®], da CMG[®] (*Computer Modeling Group*).

2.1. Introdução

Os fluidos de reservatório são uma mistura complexa de uma quantidade considerável de compostos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), contendo também proporções menores de contaminantes, tais como: o ácido sulfídrico (H₂S), o dióxido de carbono (CO₂) e o nitrogênio (N₂). O comportamento da mistura dos hidrocarbonetos em condições de reservatório e de superfície está determinado pela composição química, temperatura e pressão na qual os fluidos se encontram. Por esta razão, é necessário considerar a análise composicional dos fluidos, onde se leva em conta a mudança da composição das fases de cada elemento presente no hidrocarboneto com a mudança das condições de reservatório.

Na produção dos hidrocarbonetos, os fluidos de reservatório (óleo, gás e água) são submetidos a diferentes condições de temperatura e pressão, sofrendo assim, mudanças em suas propriedades pressão, volume e temperatura (PVT).

O comportamento de fases e as alterações de composição ao longo da vida do reservatório, à medida que pressão é reduzida são essenciais, ou seja, conhecer o estado físico e a composição de cada componente em cada fase torna-se necessário para projetos CO₂-EOR a fim de que os projetos sejam bem elaborados (Pedersen et al., 1989; Pedersen et al., 2007).

2.2. Sistema de óleo e CO₂

As propriedades do óleo e o solvente (CO₂) utilizado para gerar o modelo de fluido é mostrada na Tabela 2.1. Estes fluidos foram utilizados para obter os dados experimentais PVT através de testes de múltiplo contato e medições de composições, pressão e temperatura da mistura de óleo/CO₂. Este consistiu de uma série de experimentos de expansão volumétrica a composição constante (CCVE) para determinar às distribuições de fases em toda a gama de composições do óleo, contendo a mistura óleo/CO₂ de 6,93 a 73 mol% de CO₂ e, teste múltiplo contato para determinar o comportamento das fases dos fluidos, Chaback e Williams, (1988).

Tabela 2.1- Composição (% mol) e propriedades do óleo e solvente Fonte: Chaback e Williams, (1988)

Componente	Composição (% mol)	
	Óleo	Solvente
N ₂	0,28	
C ₁	29,45	
CO ₂	0,20	100,00
C ₂	10,44	
C ₃	12,14	
IC ₄	0,57	
NC ₄	6,08	
IC ₅	1,48	
NC ₅	2,96	
FC ₆	3,45	
C ₇₊	32,95	
Total	100,00	100,00
Peso molecular C ₇₊	190,00	
Gravidade específica C ₇₊	0,83	
Grau °API	37,50	
Razão gás-óleo (m ³ /m ³)	169,91	
Temperatura de reservatório, °C	55,00	
Pressão de saturação, Mpa	11,69	
Pressão de reservatório, Mpa	20,68	

2.3. Equação de Estado (EOS)

As diversas relações matemáticas entre pressão, volume e temperatura (PVT) de um fluido são conhecidas como EOS. A EOS pode descrever de maneira precisa o comportamento das fases e as propriedades volumétricas dos fluidos de reservatório, podendo ser componentes puros ou misturas. Para os diversos cálculos termodinâmicos, por meio da EOS, envolvendo as propriedades volumétricas em diferentes fases, deve-se dispor das seguintes propriedades: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), volume crítico (V_c), fator acêntrico (ω) e peso molecular (MW), tanto para as frações definidas como para as não definidas plenamente. Usando a EOS, a modelagem dos fluidos é completamente composicional visto que prevê os efeitos da composição sobre as propriedades do fluido e comportamento de todas as fases, desta forma garante-se a consistência ao executar cálculos de equilíbrio de fases em processos do reservatório que se aproximem das condições críticas (injeção de gás miscível). Fenômenos que envolvem comportamento multifásico, como injeção de CO_2 em condições de reservatórios, se modelados apropriadamente, podem ser tratados através de EOS e mesmo o comportamento da mistura complexa dos hidrocarbonetos com CO_2 podem ser determinados (Whitson e Brulé, 2000; Ahmed, 2007).

A EOS é uma equação cúbica e é amplamente utilizada na previsão de dados PVT, comportamento de fases da mistura complexa dos hidrocarbonetos, e processos de simulações de reservatório. As equações cúbicas utilizadas na indústria de petróleo são: Soave, (1972) (Soave-Redlich-Kwong SRK); Grabowski et al., (1978) (Soave-Redlich-Kwong SRK(G&D)); Peng et al., (1976) (Peng-Robinson PR(1976)); Robinson et al., (1978) (Peng-Robinson PR(1978)).

Para um análise composicional é necessário fazer um estudo do comportamento de fases por meio da EOS, que permita relacionar a pressão, o volume e a temperatura, quando são conhecidas às propriedades críticas e os fatores acênticos de cada um dos componentes do sistema. Nesta análise composicional é preciso estabelecer o equilíbrio de fases a cada período de tempo na qual ocorre uma mudança de pressão devido à injeção ou produção de fluidos no reservatório, assim nos permitirá construir um modelo de fluidos que possa ser empregado para simulação de reservatórios.

2.4. Caracterização do fluido do reservatório

A simulação termodinâmica da mistura complexa de hidrocarbonetos é cada vez mais utilizada devido ao crescente uso de recursos computacionais e *softwares* de simulação disponível. Busca prever o comportamento do fluido, tanto no reservatório quanto nas instalações de superfície, considerando o escoamento multifásico, variação de temperatura e composição, aspectos que habitualmente são pouco considerados. Para obter bons resultados da simulação é necessária uma correta caracterização do fluido, mais especificamente, da fração mais pesada do petróleo.

A caracterização do fluido através da EOS requer das propriedades de cada componente como: fator acêntrico ω , pressão crítica T_c , temperatura crítica P_c , e coeficiente de interação entre os componentes δ_{ij} , assim como também das composições de cada componente.

Os hidrocarbonetos incluem componentes leves como o metano (C_1) e etano (C_2), intermédios (C_3 - C_6) e um vasto número de componentes pesados agrupados em C_7+ . Uma representação típica do petróleo cru é representada na Figura 2.1, as frações mais leves são bastante estudadas e comuns para diversos reservatórios, tendo suas propriedades conhecidas. A fração pesada C_7+ , inclui hidrocarbonetos acima do heptano agrupados na forma de um pseudocomponente.

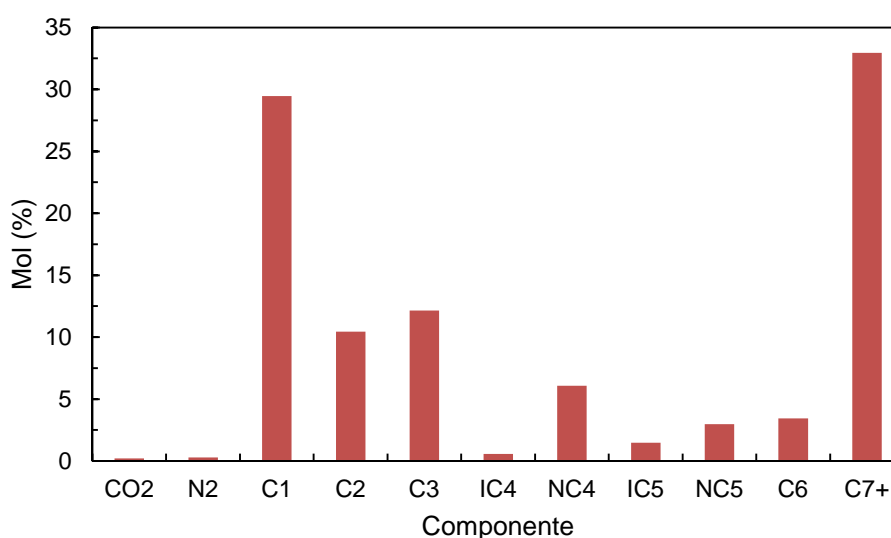


Figura 2.1- Representação típica do petróleo cru. Adaptado de: Chaback e Williams, (1988)

2.4.1. Caracterização da fração pesada

O fluido de reservatório está composto de uma mistura complexa de centenas a milhares de moléculas diferentes, sendo a maior parte delas desconhecida, frequentemente agrupadas numa única fração C_{7+} . Essas moléculas possuem propriedades críticas e outros parâmetros de EOS desconhecidos. A caracterização da fração pesada deve ser resumida apenas a um número finito de componentes, que consiste em representar hidrocarbonetos com sete (C_{7+}) ou mais átomos de carbono a um número conveniente de pseudocomponentes e determinar suas respectivas propriedades (T_c , P_c , ω). Os métodos de caracterização da fração pesada de petróleo (C_{7+}) para aplicação de EOS têm sido reportados por (Whitson, 1984; Whitson e Burle, 1989; Pedersen et al., 1989)

Caracterização da fração pesada usualmente consiste em três partes: (1) separar a fração em um grupo de certo número de componentes chamado número de carbonos simples (*Single Carbon Number- SCN*), este é descrito no item 2.4.2; (2) calcular as propriedades físico-químicas dos SCNs; e (3) agrupar os SCNs gerados em grupos de número de carbonos múltiplos (*Multiple Carbon Number- MCN*), que é desenvolvido no item 2.4.3 (Whitson et al., 2000; Pedersen et al., 2006).

Segundo Pedersen et al., (2007) a importância de caracterizar a fração pesada surge quando o fluido modelado tem elevado peso molecular e densidade (óleo pesado) e sua caracterização consiste em três partes: (1) estimar a distribuição molar isto é fração molar vs. número de carbonos; (2) estimar as propriedades (T_c , P_c e ω) das frações resultantes de número de carbono; (3) juntar as frações de número de carbono em um número razoável de pseudocomponentes. Estes itens são descritos em detalhes nas seções a seguir, no subcapítulo *Splitting* 2.4.2 descreve-se a metodologia utilizada dos itens (1) e (2) e, no subcapítulo *Lumping or Pseudoization* 2.4.3 o item (3).

2.4.2. Método de distribuição (*Splitting*)

O método de distribuição consiste em identificar as frações dos componentes desconhecidos da fração pesada C_{7+} , onde a distribuição pode ser obtida por determinações experimentais, como por exemplo, destilação, cromatografia gasosa

(*Gas Chromatography-GC*) e correlações (Danesh, 1998; Whitson and Brule, 2000; Ahmed, 2007). Quando a fração C_{7+} é caracterizada através de propriedades como ponto de ebulição T_b , peso molecular MW e gravidade específica SG , a distribuição é obtida por meio de correlações como: funções de distribuição gamma, exponencial e exponencial de duas etapas (Whitson, 1983; Whitson, 1987). A implementação destas funções depende do tipo do óleo e dos dados experimentais disponíveis.

A classificação das três funções de distribuição para dividir a fração C_{7+} de acordo ao tipo dos fluidos de reservatório são:

1. A função de distribuição gamma é adequada para uma ampla gama de fluidos do reservatório como: óleo pesado, gás condensado e óleo leve;
2. A função de distribuição exponencial é apropriada para gás condensado e óleo leve;
3. A função de distribuição exponencial de duas etapas é favorável para fluidos de reservatório do tipo *black oil*.

No processo de caracterização da fração C_{7+} utilizaremos a função de distribuição gamma combinado com a EOS Peng-Robinson PR(1978). A distribuição gamma depende de três parâmetros como: peso molecular da fração pesada ($MW_{C_{7+}}$), peso molecular mínimo da fração pesada (η) e medida da forma da distribuição (α). Com este método pode-se discretizar mediante distribuição contínua da fração C_{7+} num determinado número de pseudocomponentes. Sendo que na maioria dos casos as informações requeridas são:

- Fração molar da fração pesada ($z_{C_{7+}}$)
- Peso molecular da fração pesada ($MW_{C_{7+}}$)
- Gravidade específica da fração pesada ($\gamma_{C_{7+}}$)

Com estes valores procedentes do fluido aplica-se o método da distribuição gamma da seguinte forma: i) ingressar os valores $z_{C_{7+}}$, $MW_{C_{7+}}$ e $\gamma_{C_{7+}}$, ii) especificar os valores de η e α , iii) fixar um número de componentes da fração C_{7+} a ser dividida em pseudocomponentes, iii) calcular a fração molar z_i e peso molecular MW_i para cada pseudocomponente, iv) calcular o peso molecular da fração pesada C_{7+} a partir dos valores obtidos de cada pseudocomponente, e v)

comparar o valor obtido com o valor experimental do $MW_{C_{7+}}$. Se o valor calculado é diferente do valor experimental, escolher outro número de componentes da fração C_{7+} do item iii) repete-se até que a diferença entre os dois valores experimental e calculado do $MW_{C_{7+}}$ sejam desprezíveis 10^{-6} .

Seguindo os procedimentos, a função de distribuição gamma deu como resultado um grupo de número de carbonos simples (*Single Carbon Number-SCN*); distribuídos de C_7 até C_{40+} , esta análise estendida é apresentado na Figura 2.2.

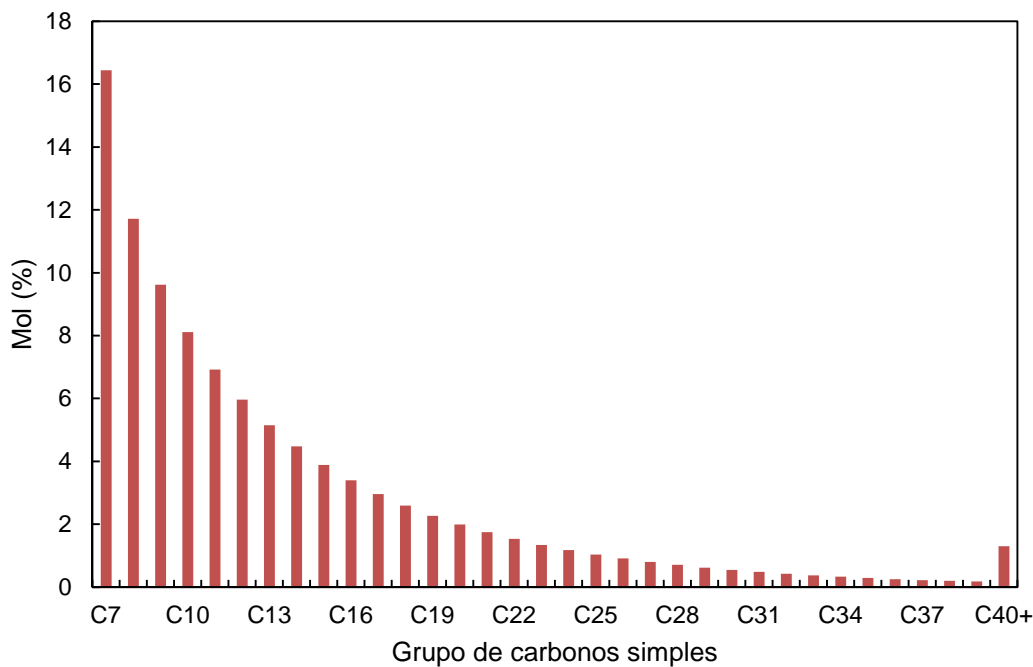


Figura 2.2- Distribuição da fração C_{7+} usando a função de distribuição gamma representado por pseudocomponentes com número de carbonos simples

O procedimento para a distribuição da fração C_{7+} pode ser resumido da seguinte forma:

- Selecionar uma função de distribuição molar que define exclusivamente uma relação entre a fração molar e peso molecular.
- Especificar o número de pseudocomponentes para distribuição da fração C_{7+} .
- Aplicar a função de distribuição para determinar a fração molar e o peso molecular de cada um dos pseudocomponentes.

2.4.3. Método de pseudoização (*Lumping or Pseudoization*)

O método pseudoização é definido como a redução de um grande número de grupos de SCN para poucos pseudocomponentes. Em modelos composicionais, o uso de um grande número de componentes gera simulação de reservatórios com tempos longos e custos crescentes.

O número de pseudocomponentes que representa o comportamento do fluido de reservatório depende principalmente do processo a ser simulado. Coats, (1985) desenvolveu um procedimento de pseudoização para um gás condensado, onde a mostra foi agrupada em 7 pseudocomponentes de N_2-C_1 , C_2-CO_2 , C_3-C_4 , C_5-C_6 e 3 pseudocomponentes pesados, ele concluiu que um mínimo de seis componentes foi necessário. Pedersen et al., (1989) estudaram os limites da pseudoização para um banco de dados de óleos do Mar do Norte e recomendaram que o uso de apenas 6 pseudocomponentes são capazes de reproduzirem satisfatoriamente o comportamento de uma mistura de petróleo.

Whitson e Brulé, (2000) alegam que o uso de 5 a 8 pseudocomponentes é suficiente para representar o comportamento da mistura dos fluidos nos processos que incluem: (1) depleção de reservatórios de óleo volátil e gás condensado; (2); ciclos de gás acima e abaixo do ponto de orvalho de um reservatório de gás condensado; (3) condensação retrógrada perto da região de um poço produtor e (4) injeção de gás imiscível e miscível.

Pedersen et al., (2006) afirma que o *Lumping* consiste em:

- Decidir que SCN deve ser agrupado no mesmo pseudocomponent.
- Decidir as regras de mistura que determine as propriedades (T_c , P_c , ω) dos pseudocomponentes.

Com a implantação do processo de injeção de CO_2 para recuperação de petróleo é necessário o conhecimento de comportamento do equilíbrio de fases. No cálculo de equilíbrio de fases o número de interações se incrementa à medida que o número de componentes aumenta, isto gera uma simulação demorada. O principal objetivo da pseudoização dos grupos SCN para grupos MCN é diminuir o tempo de simulação através da redução do número de componentes e que o comportamento de fluido agrupado seja próximo ao do sistema original.

Na pseudoização foram misturados os SCNs para redução de número de

componentes. Após misturar vários SCNs em um número mínimo de componentes hipotéticos (pseudocomponentes), foi necessário utilizar as regras de mistura Lee-Kesler (1979) para determinar os parâmetros de caracterização (T_c , P_c e ω) para cada pseudocomponente utilizados em cálculos EOS.

A Tabela 2.2 mostra os pseudocomponentes obtidos na caracterização da mistura óleo/CO₂, os pseudocomponentes para diagrama ternário são utilizados para estudo da dinâmica de miscibilidade e os pseudocomponentes no sistema final são para estudos de processos de injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo.

Tabela 2.2 - Caracterização do fluido

Componentes no Sistema Original	Operação	Pseudocomponentes no Sistema Final	Pseudocomponentes para Diagrama Ternário
CO ₂		CO ₂	CO ₂
N ₂	Método de agrupamento (Lumping)	N ₂ -C ₁	N ₂ -C ₆
C ₁			
C ₂	Método de agrupamento (Lumping)	C ₂ -C ₃	
C ₃			
iC ₄	Método de agrupamento (Lumping)	iC ₄ -C ₆	
nC ₄			
iC ₅			
nC ₅			
C ₆			
C ₇₊	Método de distribuição (Splitting)	HYP01 (C ₇ -C ₁₁)	
		HYP02 (C ₁₂ -C ₂₄)	
		HYP03 (C ₂₅ -C ₄₀₊)	

A Tabela 2.3 apresenta o resultado das composições dos sete pseudocomponentes obtidos da aplicação dos métodos *splitting* e *lumping*, sendo que o CO₂ é o único componente mantido do sistema original, com o propósito de estudar os efeitos do CO₂ sobre o resto dos componentes do petróleo, estes dados serão utilizados na modelagem do fluido.

Tabela 2.3- Composições dos fluidos caracterizados

N°	Componente	Composição (% mol)	
		Óleo	Solvente
1	N ₂ - C ₁	29,73	
2	CO ₂	0,20	100,00
3	C ₂ - C ₃	22,58	
4	IC ₄ - C ₆	14,54	
5	HYP01	17,34	
6	HYP02	12,87	
7	HYP03	2,74	

A Tabela 2.4 mostra as propriedades dos três pseudocomponentes determinados da caracterização da fração pesada. Estas propriedades são geralmente bem definidas para componentes puros. No entanto, para o cálculo destas propriedades, das frações pesadas e dos pseudocomponentes dependem de correlações empíricas e da utilização de regras de mistura. Certamente, essas correlações empíricas e as regras de mistura selecionadas introduzem incertezas e erros nas previsões da EOS. Por isso, sempre é necessário afinar certos parâmetros para simular com precisão ajustando-os aos dados experimentais.

Tabela 2.4- Propriedades da fração mais pesada

	T _c (°C)	P _c (MPa)	MW (g/mol)	SG
HYP01	319,770	2,749	115,149	0,765
HYP02	486,270	1,546	230,226	0,841
HYP03	673,990	0,880	475,000	0,927

2.5. Ajuste da EOS

A fim de reproduzir os dados experimentais, dados PVT para simulação composicional, a EOS tem seus parâmetros ajustados e este processo é conhecido como ajuste (*tuning*) da EOS. No ajuste da EOS não há procedimento padrão na combinação dos dados experimentais. Mas na literatura podemos encontrar algumas orientações e abordagens. Os parâmetros que são usados geralmente no ajuste são parâmetros da EOS (a_M , b_M) e o coeficiente de interação δ_{ij} entre o CO₂ e o óleo. Os parâmetros a_M e b_M são descritos no apêndice A. Estes são flexíveis ao ajuste por meio das propriedades dos pseudocomponentes, particularmente as

propriedades críticas (P_c , T_c , V_c) e fator acêntrico (ω), sendo que estes parâmetros dependem da EOS selecionada e da regra de mistura associada (Agarwal et al., 1990; Merril et al., 1994; Danesh, 1998; Ahmed, 2007). Neste trabalho os parâmetros utilizados para o ajuste foram as propriedades críticas (P_c , T_c), fator acêntrico (ω), volume *shift* e o coeficiente de interação δ_{ij} .

2.6. Modelagem PVT

Um estudo detalhado da pressão-volume-temperatura (PVT) é necessário para caracterizar o sistema óleo/CO₂, e prever o comportamento de fases e a dinâmica da miscibilidade, estas estimativas são requeridas para simulação de processos CO₂-EOR.

Recomenda-se realizar simulações PVT e comparar com os dados PVT de laboratório. Isto pode ser considerado como um controle de qualidade final da composição de fluido. A verificação pode ser feita pela caracterização do fluido, ajuste da EOS, a análise da composição e os dados PVT devem ser verificadas de forma crítica (McCain, 1990; Danesh, 1998; Pedersen et al., 2007). A Figura 2.3 mostra as etapas que precisam ser seguidas para obter um modelo de fluido usando EOS, estas são: coletar dados experimentais PVT, analisar qualidade da amostra, caracterizar o fluido, validar a caracterização, modelagem PVT, validar os resultados PVT e finalmente a obtenção do modelo do fluido.

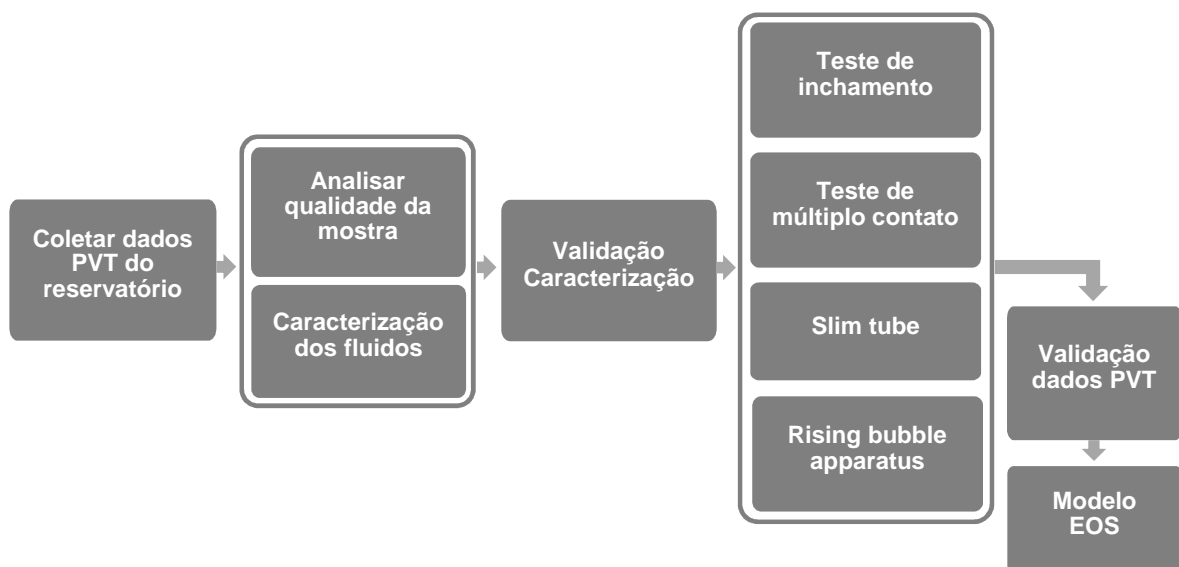


Figura 2.3- Diagrama de fluxo da modelagem PVT para obter um modelo de fluido

A modelagem PVT usando EOS exige de fluido caracterizado, dados de comportamento de fases de métodos experimentais especiais, tais como teste de inchamento, teste de múltiplo contato, *Rising Bubble Apparatus* e *Slim Tube* e, a EOS ajustada devidamente aos dados experimentais.

2.6.1.

Determinação da pressão mínima de miscibilidade (MMP)

A recuperação miscível de óleo pode ser alcançada através do deslocamento de CO₂ a uma pressão ideal, definida como a pressão mínima de miscibilidade (MMP) do CO₂. Esta MMP é um parâmetro importante na determinação da viabilidade técnica e econômica de um projeto de injeção de CO₂, pois é a pressão na qual a eficiência do deslocamento local se aproxima de 100%, se a MMP for maior do que a pressão do reservatório, a miscibilidade não é alcançada e o processo pode ser considerado antieconômico. É importante que não exceda a pressão de fratura da rocha selante o que resultaria fugas catastróficas de CO₂.

Existem diversos métodos para determinar a MMP, eles estão disponíveis na literatura, tais como: teste de inchamento (*swelling test*), *slim tube*, *rising bubble apparatus* e teste de múltiplo contato, estes métodos normalmente são dispendiosos e consomem bastante tempo (Orr et al., 1982; Novosad et al., 1988; Pedersen et al., 2007). Como alternativas as correlações empíricas e simulação numérica usando EOS podem ser utilizadas para determinar a MMP, estes métodos geralmente são mais rápidos e menos dispendiosos.

2.6.1.1.

Correlações empíricas

As correlações empíricas são geralmente de rápido e fácil uso para o cálculo da MMP. No entanto, temos que determinar suas limitações investigando os critérios, medições e observações experimentais nas quais elas foram baseadas. Elas devem ser usadas com cuidado para gases de injeção ou óleos com composições substancialmente diferentes daquelas usadas para construir a correlação. A precisão de cada correlação é investigada comparando a MMP prevista com a MMP medida experimentalmente e a MMP determinada usando EOS.

Foram testadas três correlações para o cálculo da MMP com CO₂ puro em múltiplos contatos, elas são mostradas no apêndice A. A escolha dentre as várias correlações baseia-se essencialmente no ajuste empírico, sendo que elas consideram como relevante a temperatura e as características do óleo.

2.6.1.2. Modelagem EOS

Cálculos de comportamento de fase do fluido de reservatório são habitualmente feitas usando EOS na indústria do petróleo. O comportamento de fase de óleo em processos de injeção miscíveis consiste principalmente de transferência de massa, bem como alterações de composição. É importante ajustar a EOS antes da sua aplicação para um fluido em particular, para tornar as predições das propriedades o mais próximo ao experimental. As equações cúbicas de estado como Soave-Redlich-Kwong (1972) e Peng-Robinson (1976), são de larga aceitação como ferramentas que permitem o cálculo flexível e apropriado do comportamento complexo de fases e conseqüentemente da MMP do fluido de reservatório. Na modelagem do modelo de fluido para os cálculos de comportamento de fases e da MMP usou-se a EOS de Peng-Robinson (1976).

2.6.2. Teste de inchamento

O teste de inchamento com gás começa com um óleo de reservatório no seu ponto de saturação, em uma célula PVT mantida à temperatura do reservatório. Uma quantidade conhecida de gás de injeção é transferida para a célula PVT. Mantendo a temperatura constante, a pressão é aumentada até o gás se dissolver totalmente. Quando a última bolha de gás desaparece a célula de mistura (óleo + gás injetado) estará no seu ponto de saturação. A pressão e o óleo inchado são registrados, mais gás é injetado, e a pressão aumenta até o gás se encontrar totalmente em solução no óleo e a última bolha de gás desaparecer encontrando-se no novo ponto de saturação. Este processo é repetido por um número de etapas, como mostrado na ilustração da Figura 2.4.

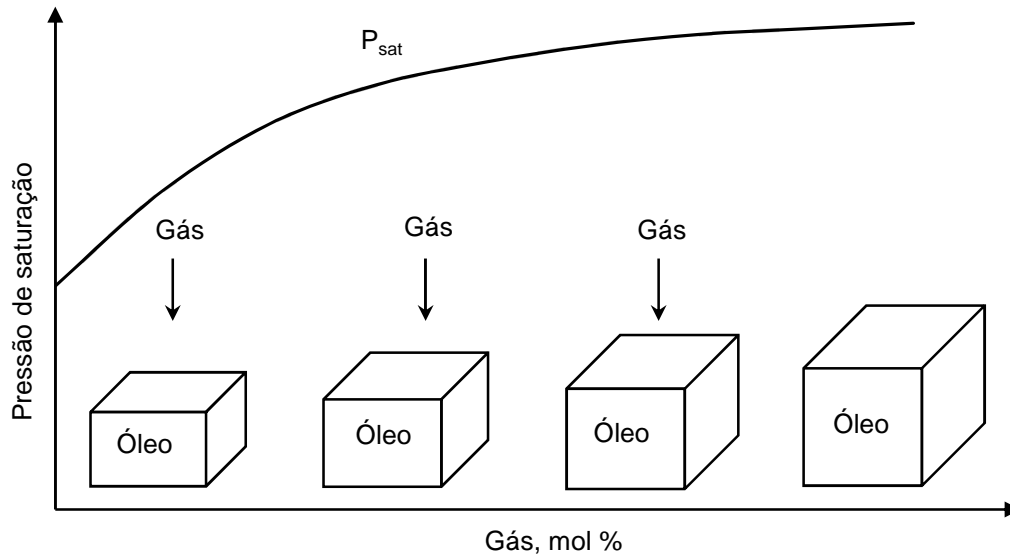


Figura 2.4- Teste de inchamento

2.6.3. Sistemas ternários

Um diagrama ternário é um método para representar o comportamento de fases entre os componentes do gás injetado e o petróleo, que é um sistema de multicomponentes. O diagrama também é conhecido de pseudoternário, já que representa pseudocomponentes. Este tipo de diagrama é utilizado com o objetivo de entender o desenvolvimento da miscibilidade entre o petróleo e o solvente.

O diagrama pseudoternário é um triângulo em que são representados três diferentes pseudocomponentes, conforme exemplo mostrado na Figura 2.5. Os componentes do fluido de reservatório são agrupados em três pseudocomponentes para ser tratados como um único componente para efeito de simplificação e cálculos, eles são localizados nos vértices do triângulo. Cada vértice do triângulo representa 100% de um determinado componente, e cada lado, corresponde a zero por cento do componente representado no vértice oposto. Misturas binárias são localizadas nos lados e na região limitada pelas curvas de ponto de orvalho e ponto de bolha, e misturas de três componentes estão localizadas fora da região binária e no interior do triângulo.

Os componentes do fluido do reservatório geralmente são agrupados em três pseudocomponentes e cada pseudocomponente dividido em hidrocarbonetos: i)

leves C_1 , podendo incluir também H_2S , N_2 e CO_2 ; ii) intermediários C_2-C_6 podendo incluir também N_2 e CO_2 e iii) fração pesada C_{7+} , Green et al., (1998).

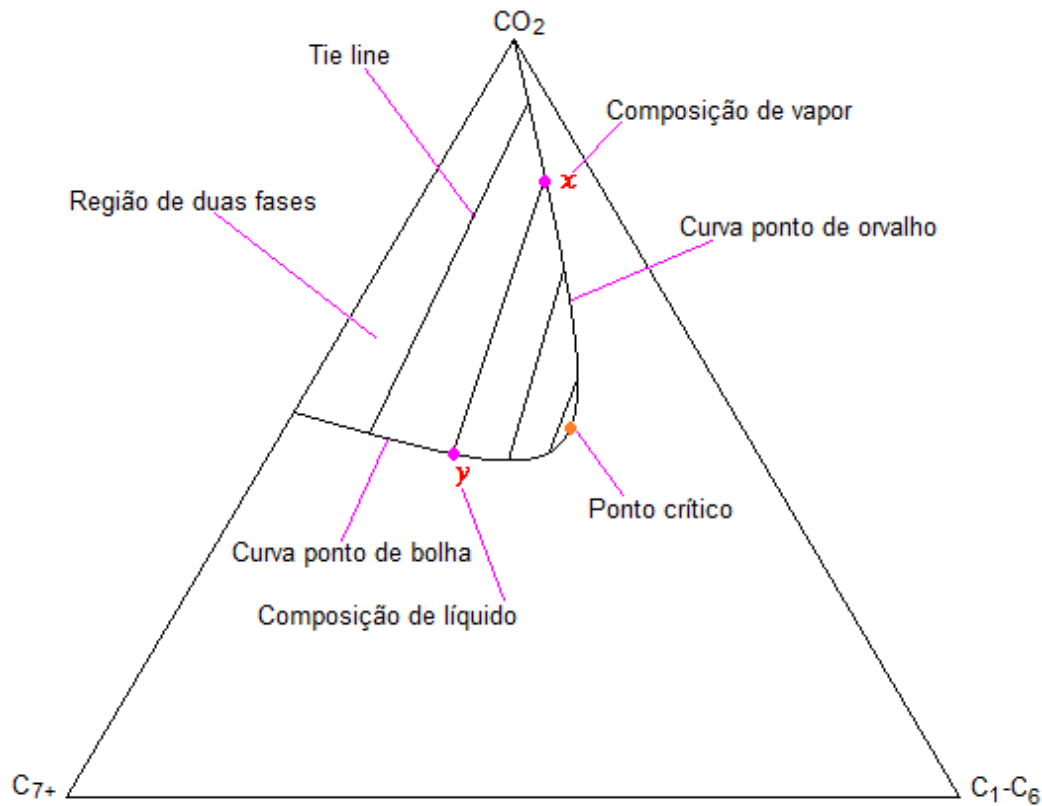


Figura 2.5- Diagrama ternário típico de pseudocomponentes a uma pressão e temperatura especificada

2.6.4. Processo miscível por múltiplo contato

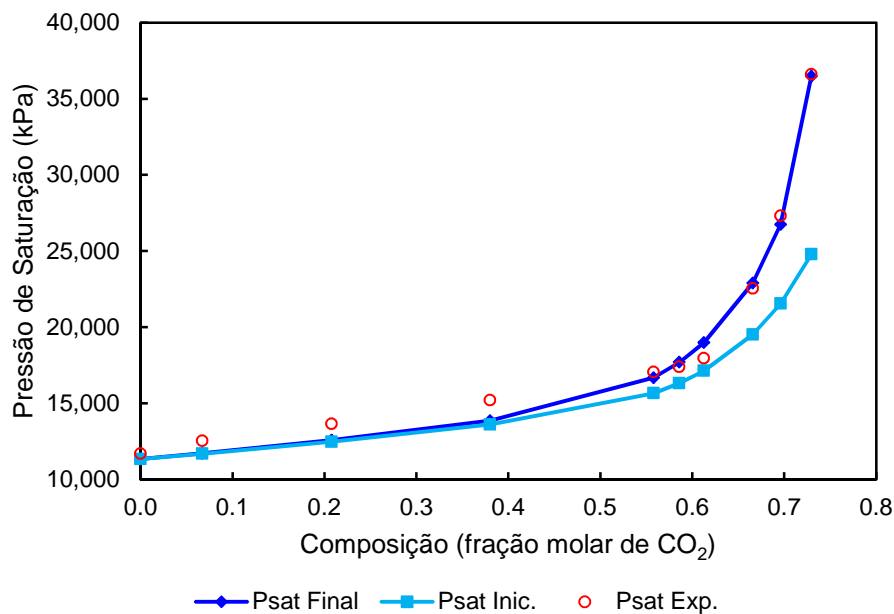
No processo de injeção de CO_2 , o gás injetado não é miscível com o óleo de reservatório no primeiro contato. A miscibilidade resulta da mudança de composição da fase gás injetada, ou fase óleo, por meio de múltiplos contatos, entre estas mesmas fases, no reservatório e da transferência de massa de componentes entre eles. Sob apropriadas condições de pressão e temperatura as fases vão trocando massa, suas composições mudam a ponto de se tornarem miscíveis, formando uma única fase.

Têm-se duas formas de contato múltiplo em função do tipo de mecanismo que se desenvolve entre as fases: i) mecanismo de vaporização, baseado na vaporização dos componentes intermediários do óleo causados pelo contato com o

gás injetado e ii) mecanismo de condensação, baseado na condensação dos componentes do gás injetado para o óleo do reservatório (Green et al., 1998).

As Figuras 2.6 (a) e (b) mostram os resultados de pressão de saturação e fator de inchamento obtido da modelagem EOS, na Figura 2.6 (a) são mostrados duas curvas de pressão de saturação, os resultados da curva azul-celeste foram da EOS sem ajuste, os resultados desta curva se encontram bem afastadas dos dados experimentais. A curva azul é obtida mediante um ajuste adequado dos parâmetros da EOS, dando resultados de comportamento, mais próximo aos dados experimentais.

Na Figura 2.6 (b) são mostradas curvas de fator de inchamento, elas apresentam uma variação com ajuste aos dados experimentais de pressão de saturação, sendo os resultados da curva de cor rosa sem ajuste e da curva verde mediante ajuste da EOS.



(a)

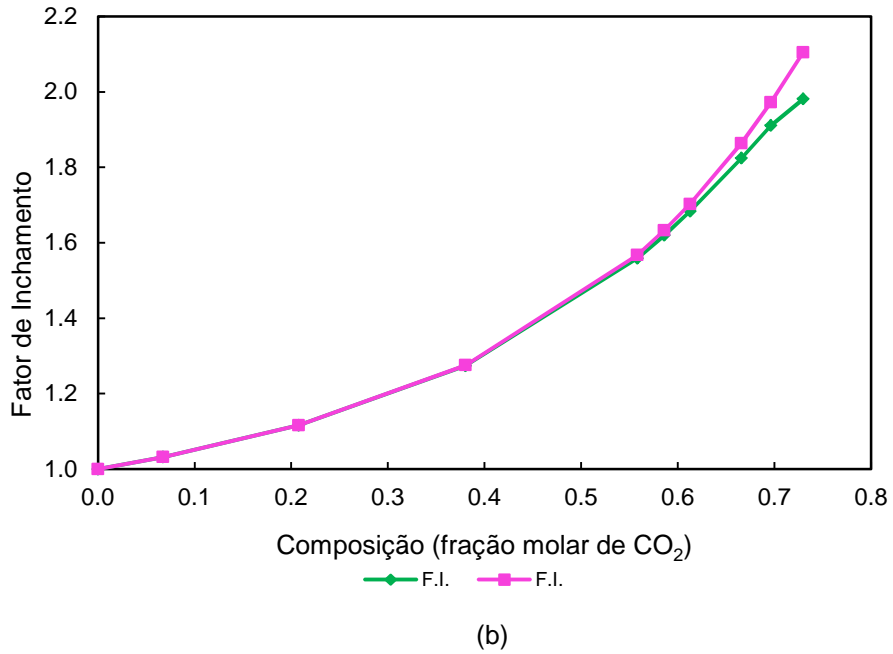


Figura 2.6- Composição de CO₂ com: Pressão de saturação (a) e fator de inchamento (b)

As duas curvas finais de pressão de saturação e fator de inchamento ajustados aos dados experimentais de pressão de saturação da mistura óleo/CO₂ são mostradas na Figura 2.7.

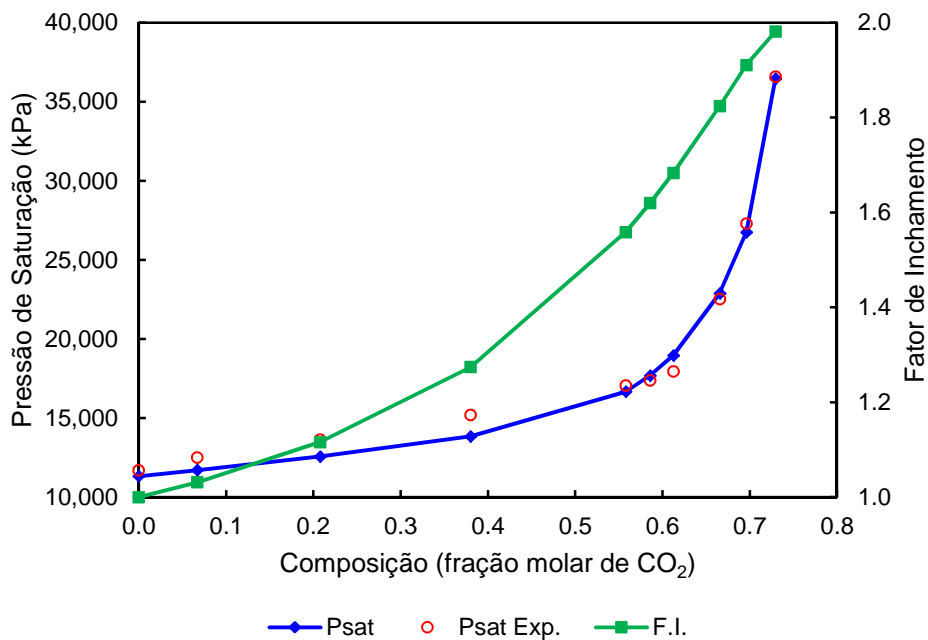


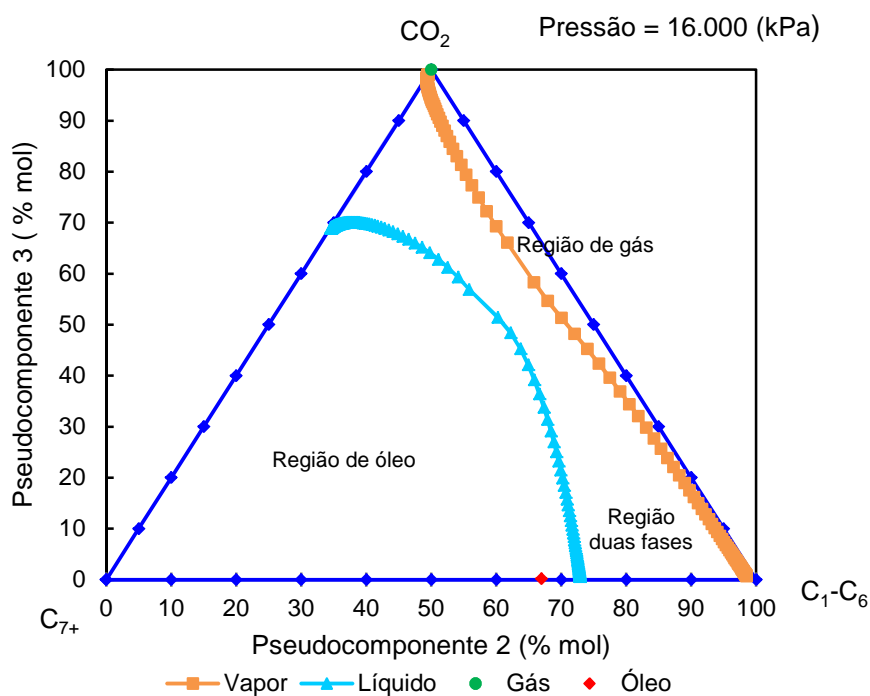
Figura 2.7- Pressão de saturação e fator de inchamento com a composição de CO₂ a temperatura de 55 °C.

A Tabela 2.5 mostra os resultados de ajuste dos dados, assim como os erros no ajuste de cada pressão de saturação pontos de orvalho e pontos de bolha.

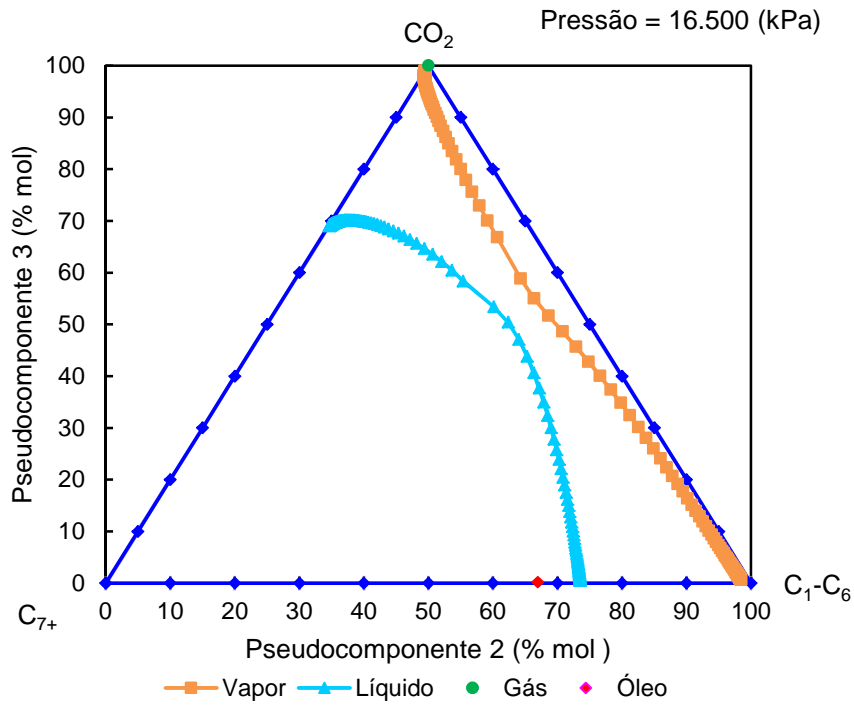
Tabela 2.5- Resultados de ajuste da pressão de saturação

Ponto	Pressão de saturação (kPa)		Erro
	Experimental	Calculado	
Bolha	11.694	11.332	0,03096
	12.514	11.709	0,06433
	13.645	12.567	0,07900
	15.203	13.843	0,08946
	17.051	16.670	0,02234
	17.382	17.690	0,01772
Orvalho	17.947	18.974	0,05722
	22.525	22.913	0,01723
	27.296	26.761	0,01960
	36.597	36.457	0,00383

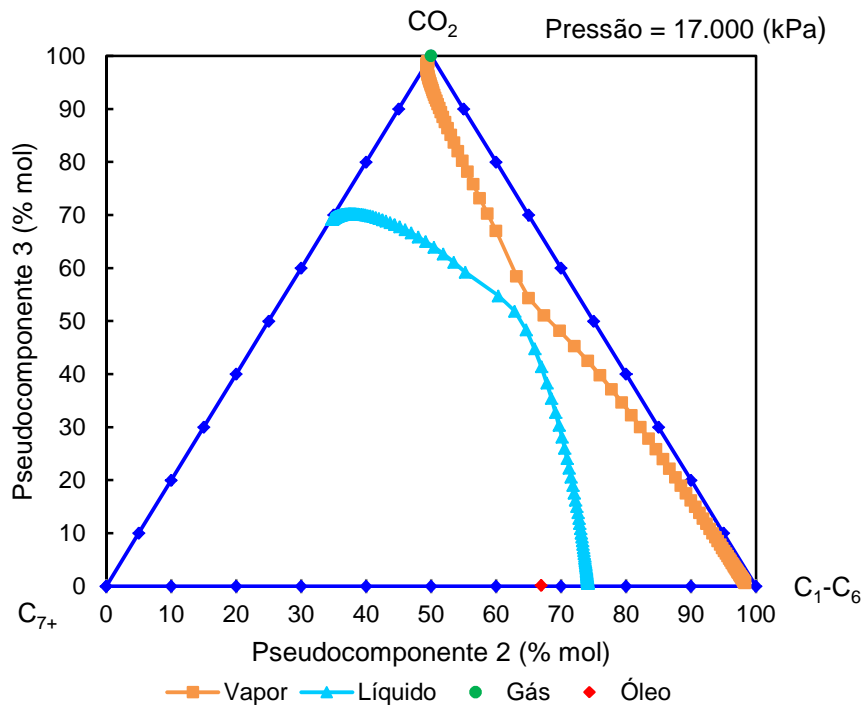
As Figuras 2.8 (a) (b) e (c) mostram que, no diagrama pseudoternário o CO₂ e o óleo do reservatório se encontram separadas por uma região de duas fases sendo imiscíveis nestas condições do reservatório. A extensão da região de duas fases depende da pressão para uma temperatura constante, o tamanho da região de duas fases diminui à medida que a pressão é aumentada.



(a)



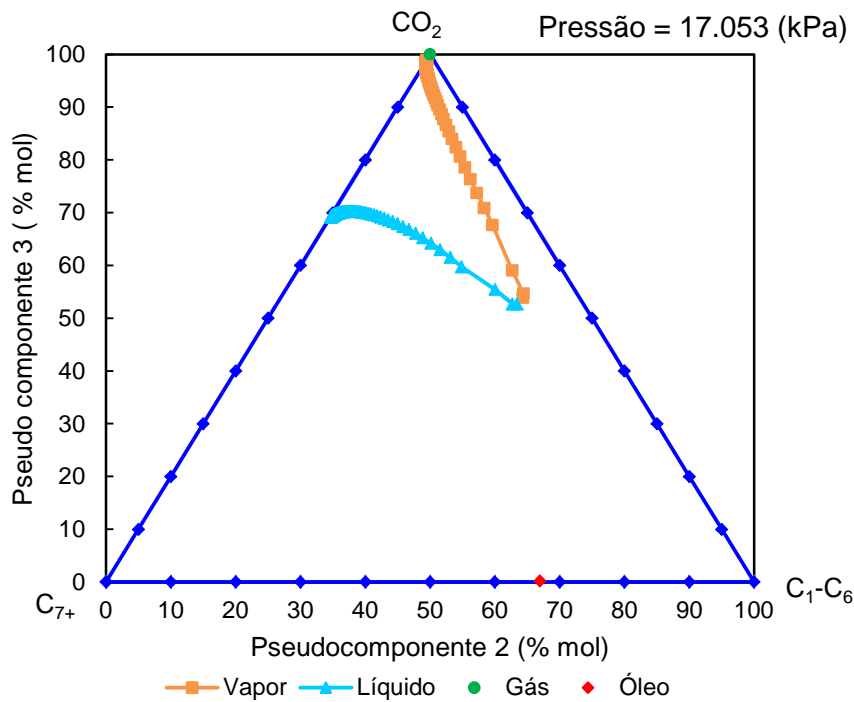
(b)



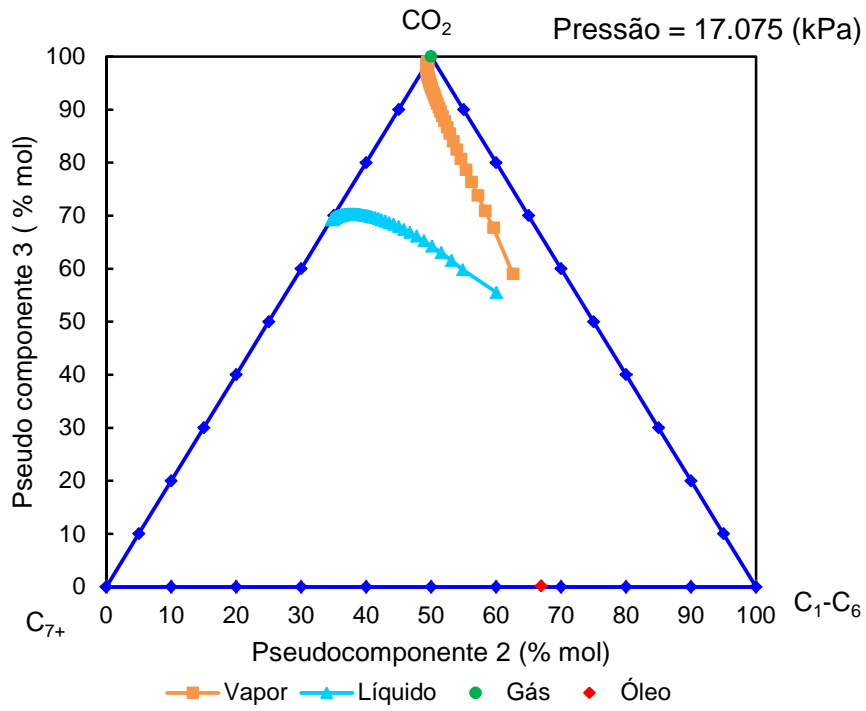
(c)

Figura 2.8- Diagramas ternários do óleo e CO₂ injetado fixado a uma determinada pressão e temperatura 55 °C

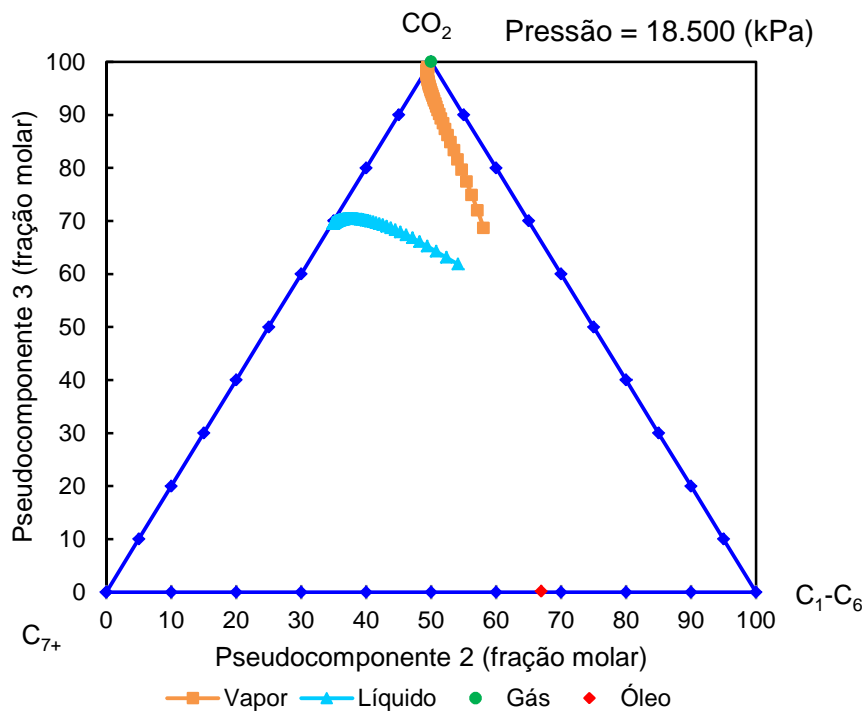
Os resultados da Figura 2.9 (a) são determinados a uma pressão mínima de 17.063 kPa, onde a região de duas fases foi quebrada juntando-se as curvas de ponto de orvalho e ponto de bolha em um ponto chamado ponto crítico. Esta é a pressão onde os fluidos o CO₂ e o óleo do reservatório são miscíveis, a miscibilidade será desenvolvida por múltiplo contato. Observam-se nas Figuras 2.9 (a) (b) e (c), a mudança da região de duas fases variando a pressão do reservatório a temperatura constante. Quando a pressão é aumentada após a MMP, a magnitude da região de duas fases diminui, aumenta a porcentagem de CO₂ (% mol CO₂) miscível com os fluidos do reservatório até que o CO₂ atinge miscibilidade de primeiro contato.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9- Diagramas ternários do óleo e CO₂ injetado fixado a uma determinada pressão e temperatura 55 °C

A Tabela 2.6 mostra os resultados das MMP calculadas com a EOS e correlações, observa-se que em nenhuma das três correlações utilizadas apresentam valores de MMP próximos ao experimental, apesar das correlações se basearem em teste de múltiplo contato e levarem em conta a influência da temperatura e composição do óleo. O resultado da EOS demonstrou que as correlações apresentadas são insuficientes para a descrição do fenômeno físico deste sistema óleo/CO₂. A importância deste estudo é que se deve tomar bastante cautela no uso de correlações para determinar a MMP. Pois elas podem gerar erros e aumentar as incertezas quando forem utilizados nos processos de simulação. Um dos motivos é que quando a correlação é publicada, os autores fazem uma comparação com poucos dados experimentais e numa faixa limitada de condições para depois concluírem ser sua correlação. A falta da confiabilidade reside neste fato e deve-se estabelecer uma investigação mais profunda para delimitarmos o seu campo de aplicação de uma maneira bastante segura.

Tabela 2.6- Diferentes cálculos de MMP

Procedimento	Método	MMP (MPa)
Múltiplo contato	experimental	17,650
EOS Peng-Robinson	numérico	17,053
Correlação de Stalkup, 1983	empírico	13,066
Correlação de Alston et al., 1985	empírico	11,690
Correlação de Glaso, 1985	empírico	11,423

A equação de estado é usada para descrever as propriedades de todas as fases dos fluidos, pois proporciona uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas nas regiões de fase única, bifásica, subcríticas e supercríticas.

A representação do comportamento de equilíbrio de fases é uma parte fundamental nos modelos de fluxos dominados pela convecção, visto que esses modelos são equações de conservação baseadas na hipótese do equilíbrio químico. Para obter uma solução analítica do processo de deslocamento de óleo pela injeção de CO₂ onde o modelo é governado pelo termo convectivo como descrito no Anexo B, requer-se de dados de equilíbrio de fases do sistema óleo/CO₂. A Tabela 2.7 reporta os dados de equilíbrio de fases e propriedades do sistema óleo/CO₂ calculados usando EOS a uma condição fixa de pressão e temperatura.

Tabela 2.7- Composições de equilíbrio de fases e propriedades dos fluidos a 17,053 MPa e 55°C

Fluido	Fração molar		Densidade da fase		Viscosidade da fase
	x_{CO_2}	$x_{C\acute{o}leo}$	ρ (mol/l)	ρ (g/cm ³)	μ (cp)
Óleo inicial	0,0020	0,9980	7,7821	0,675	-
Equilíbrio de líquido	0,1864	0,8136	8,7108	0,6817	0,346
Equilíbrio de vapor	0,9000	0,1000	14,5138	0,6643	0,091
Gás injetado	1,0000	0,0000	16,028	0,705232	-

2.7. Conclusão

Os dados experimentais de equilíbrio de fases CO₂/óleo foram de grande importância para validar o modelo de fluido. Este modelo obtido foi qualitativamente adequado na predição do sistema ternário (C₇₊)-(C₁-C₆)-(CO₂), apresentando valores preditos quase na mesma ordem de grandeza dos experimentais.

Dados experimentais de fator de inchamento e viscosidade são necessários para um melhor estudo de comportamento de fases do modelo do fluido.

Com os dados de equilíbrio de fases calculados para o sistema ternário vai ser possível demonstrar o efeito da adição de CO₂ sobre outras propriedades importantes na produção de petróleo, como o volume, a composição e a viscosidade da fase rica em hidrocarboneto. Estes sistemas são de interesse na aplicação da técnica de recuperação avançada por injeção de CO₂ utilizada nos campos de produção de petróleo, especialmente para os projetos CO₂-EOR.