

# **SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> DISSOLVIDO EM ÁGUA EM AMOSTRAS DE ROCHAS CARBONÁTICAS DE RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO**

A. V. L. MACHADO<sup>1</sup>, C. I. YAMAMOTO<sup>1</sup>, E. V. TAKESHITA<sup>1</sup> e L. F. L. LUZ JR<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: alexvlmachado@gmail.com

**RESUMO** – Em rochas carbonáticas, como é o caso da formação chamada Pré-Sal no Brasil, a injeção de soluções ácidas pode provocar dissolução ou precipitação de minerais, levando a uma alteração de porosidade e permeabilidade do meio. A modelagem deste fenômeno é importante para a aplicação de tecnologias como a recuperação avançada de óleo e para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Este trabalho apresenta uma metodologia numérica para simulação da injeção de CO<sub>2</sub> dissolvido em água em amostras de rochas carbonáticas. A modelagem contínua proposta inclui os efeitos da heterogeneidade de porosidade e permeabilidade do meio, da taxa de reação química e dos fenômenos de transporte. A simulação foi realizada no software de CFD Ansys Fluent, utilizando o método de volumes finitos. A formação de caminhos preferenciais, comum nestes meios, é capturada pela simulação numérica e, portanto, pode ser utilizada para definir condições operacionais de forma a incrementar a produção e realizar tratamentos uniformes.

## **1. INTRODUÇÃO**

A modelagem da injeção de dióxido de carbono em reservatórios de petróleo é uma ferramenta de grande importância para o desenvolvimento e otimização de duas tecnologias complementares: a recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR) e a captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage* – CCS). A tecnologia de EOR com injeção de CO<sub>2</sub> permite recuperar até 40 % do óleo residual deixado no reservatório após a produção inicial e recuperação convencional com injeção de água, elevando a vida útil de projetos de produção de óleo (BLUNT, 1993). A tecnologia de CCS é considerada pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (2005) com uma das propostas mais promissoras para mitigação do aquecimento global, pois ainda que de alto custo se comparada com alternativas como o uso de combustíveis renováveis ou o aumento da eficiência energética, é o único método com capacidade não limitada e que permite o uso continuado de combustíveis fósseis (HOLLOWAY, 2005). Assim, a transição entre as tecnologias de EOR e CCS aplicadas a campos de petróleo permite combinar objetivos econômicos e ambientais. Porém, ainda existem algumas barreiras para aplicação conjunta destas tecnologias em escala comercial, e uma delas é a cocompressão detalhada dos efeitos do CO<sub>2</sub> no reservatório durante o processo de injeção a longo prazo (STEVENS e GALE, 2000).

Cerca de 60 % dos hidrocarbonetos remanescentes no mundo estão armazenados em

reservatórios carbonáticos. Cabe salientar que a formação chamada de pré-sal no Brasil, onde se encontram as maiores reservas de petróleo do país, é composta por rochas carbonáticas. A predição do escoamento de fluidos nestes reservatórios é complexa, uma vez que estes meios apresentam uma alta heterogeneidade que se estende a todas as escalas (da escala de poros à escala de campo), e o processo ainda é afetado por processos reativos e de diagênese, que incluem a dissolução e precipitação de minerais (AGADA, 2014; STRELLA, 2011). Estudos experimentais de injeção de soluções ácidas em amostras de rochas carbonáticas, incluindo a injeção de  $\text{CO}_2$ , têm demonstrado que diversos caminhos de dissolução podem ser formados durante o processo, dependendo da velocidade de injeção. Estes caminhos de dissolução são classificados de forma geral em três diferentes tipos: dissolução uniforme, regime de *wormhole* e dissolução por face, correspondendo a alta, média e baixa velocidade de injeção, respectivamente (FREDD e FOGLER, 1998; HAO et al, 2013).

Muitos modelos matemáticos tem sido propostos nas últimas décadas para prever o escoamento e a formação de caminhos de dissolução em rochas carbonáticas. Uma modelagem promissora por exigir um esforço computacional intermediário, é a modelagem contínua. Ela descreve o fenômeno na escala de Darcy e permite capturar diferentes caminhos de dissolução. Uma representação de diferentes escalas é apresentada na figura seguir.

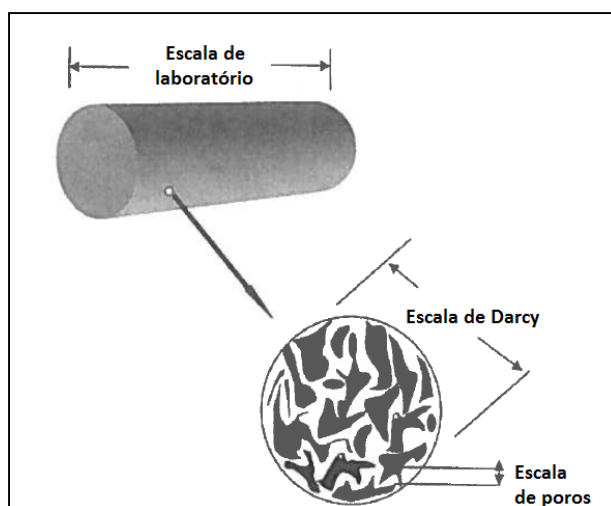


Figura 1 – Diferentes tamanhos de escalas utilizadas na modelagem de dissolução de rochas carbonáticas. FONTE: PANGA *et al* (2005) (adaptado).

Segundo Fredd e Fogler (1998), a formação de caminhos de dissolução é fortemente afetada pelas taxas de reações químicas e os fenômenos de transporte na escala de poros. Assim, os modelos contínuos precisam levar em conta aspectos essenciais da escala poros para serem incorporados de forma aproximada na escala de Darcy, o que não é uma tarefa trivial. Três modelos contínuos são apresentados na literatura que tentam levar em conta estes aspectos: (1) O modelo de Liu *et al* (1997) que considera somente o efeito da cinética de reação química; (2) O modelo de Golfier *et al* (2002) que considera somente os efeitos difusivos e (3) o modelo de Panga *et al* (2005) que considera ambos os efeitos e é considerado um modelo de duas escalas. A modelagem proposta por Panga *et al* (2005)

é semelhante a modelagem utilizada em reatores catalíticos heterogêneos, com a diferença de acoplar os efeitos de escoamento, a taxa de reação ou dissolução e os efeitos da transferência de massa na escala de poros.

O foco deste presente trabalho é o desenvolvimento de um modelo contínuo em 3D para ser implementado no software comercial de CFD Ansys Fluent. Algumas adaptações foram realizadas a partir da modelagem proposta por Panga *et al* (2005) de forma a simular o escoamento de CO<sub>2</sub> dissolvido em água em rochas carbonáticas: para contabilizar a variação de área superficial dos poros ao longo do tempo foi utilizada a equação proposta por Noiriel *et al* (2009) e foi utilizada uma formulação diferente para equação de transporte de quantidade de movimento (já incorporada ao Fluent). Este trabalho também difere da modelagem apresentada por Hao *et al* (2013) por considerar uma cinética diferente para taxa de dissolução de calcita e pelo software Ansys Fluent utilizar o método de volumes finitos para discretização das equações, ao invés do método de diferenças finitas.

## 2. MÉTODOS

### 2.1. Modelo contínuo de transporte reativo – A escala de Darcy

A modelagem proposta consiste na resolução numérica das equações de conservação de massa, quantidade de movimento e das espécies químicas no meio poroso, descritas respectivamente por:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

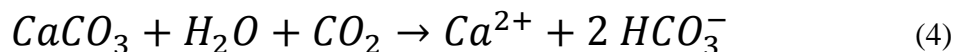
$$\frac{\partial (\varepsilon \rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \boldsymbol{\tau}) - \frac{\mu}{K} \mathbf{u} \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\varepsilon C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C_i) = \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{D}_e \cdot \nabla C_i) + \vartheta_m R_m \quad (3)$$

Em que  $\varepsilon$  é a porosidade,  $\mathbf{u}$  é o vetor velocidade física,  $\rho$  é a densidade,  $p$  é a pressão,  $\boldsymbol{\tau}$  é o tensor de tensões e  $K$  é a permeabilidade. A concentração mássica das espécies químicas é representada por  $C_i$ ,  $\mathbf{D}_e$  é o tensor dispersão,  $\vartheta_m$  é o coeficiente estequiométrico da respectiva espécie e  $R_m$  representa a taxa de dissolução do mineral. O primeiro termo na equação da continuidade (Equação 1) contabiliza o efeito local da mudança de volume durante a dissolução e o último termo na equação de conservação de quantidade de movimento (equação 2) representa a resistência viscosa de Darcy. Devido as baixas velocidades de injeção, o escoamento pode ser modelado como regime laminar.

## 2.2. Modelagem da taxa de reação química e variação de porosidade e permeabilidade – Aproximações para escala de poros.

A reação de dissolução de carbonato de cálcio (calcita) por dióxido de carbono pode ser representada considerando uma única etapa por:



Para representar a cinética de reação de dissolução, realizou-se uma adaptação do modelo cinético obtido por Chou *et al* (1989) através de experimentos de injeção de CO<sub>2</sub> em um reator de leito fluidizado com partículas esféricas de calcita. Neste presente trabalho, foi incorporado um termo para descrever a variação de área superficial dos poros, com base no modelo proposto por Noiriel *et al* (2009), o modelo cinético resultante é representado por:

$$R_m = S_0 \left( \frac{\varepsilon_t(1-\varepsilon_t)}{\varepsilon_0(1-\varepsilon_0)} \right)^{2/3} k x_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

Em que  $S_0$  representa a área superficial específica inicial,  $k$  é a constante cinética da taxa e  $x_{\text{CO}_2}$  é a fração molar de dióxido de carbono na fase fluida. Os subscritos 0 e t representam o valor no instante inicial e atual, respectivamente. A área superficial específica inicial utilizada foi estimada a partir dos experimentos de Smith *et al* (2013), com o valor de  $3,6565 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$  para calcita. O valor da constante da cinética utilizado foi de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  para temperatura de 25 °C, obtido a partir dos experimentos de Chou *et al* (1989).

Para considerar os efeitos da evolução de porosidade e permeabilidade, foi utilizada a mesma formulação proposta por Hao *et al* (2013). A variação de porosidade ao longo do tempo pode ser descrita diretamente a partir da taxa de reação de dissolução de calcita:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\vartheta_m R_m V_m \quad (6)$$

Em que  $V_m$  representa o volume molar de calcita, com valor de  $3,663 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ .

A evolução de permeabilidade ao longo do tempo é uma correlação importante, por efetivamente refletir os efeitos da dissolução no escoamento. Aqui, a constante de permeabilidade atual é descrita em cada elemento de volume através da seguinte lei de potência:

$$K_t = K_0 \left( \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0} \right)^n \quad (7)$$

O índice  $n$  foi ajustado por Hao *et al* (2013) na faixa de 3 a 8 para cada um dos resultados dos experimentos obtidos por Smith *et al* (2013). Neste presente trabalho, foi utilizado o valor de 6.

### 2.3. Estudos de caso e entrada de dados para as simulações

De forma a tentar capturar os diferentes caminhos de dissolução formados durante a injeção de CO<sub>2</sub> em água e testar a metodologia numérica empregada, foram avaliadas 4 velocidades diferentes de injeção, para uma rocha fictícia de 10 mm de diâmetro e 33 mm de comprimento, gerada através de números aleatórios, composta por calcita e com porosidade na faixa de 10 % a 30 %. As velocidades superficiais testadas em ordem crescente foram:  $1,00 \times 10^{-6}$ ,  $9,00 \times 10^{-6}$ ,  $3,23 \times 10^{-4}$  e  $3,00 \times 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>.

Em seguida, para verificar o efeito de injeção de CO<sub>2</sub> em uma rocha real, foi empregada como condição inicial um perfil de porosidade de amostra de rocha carbonática da região de Pamukkale, Turquia, com 100 % calcita, com dimensões de 3x3x3 mm. A velocidade de injeção utilizada foi de  $3,23 \times 10^{-4}$  m.s<sup>-1</sup>. Os dados de heterogeneidade da rocha foram inseridos no software Ansys Fluent através dos arquivos binários obtidos a partir de microtomografia de Raio X. Para o cálculo de porosidade média em cada elemento de volume da malha, foi desenvolvida uma metodologia própria, através de subrotina em linguagem C, chamadas de *User Defined Function* no software Ansys Fluent.

Para calcular a concentração de CO<sub>2</sub> em água, que se refere a condição de entrada nas amostras, foi simulado um tanque flash entre água e CO<sub>2</sub> à 20 bar e 25 °C no software Aspen Plus, o modelo termodinâmico empregado foi a Equação de Peng-Robinson com mistura de Huron-Vidal de segunda ordem. O valor obtido em fração mássica foi de 0,0305.

## RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados vizualizados no software de pós-processamento Ansys CFD-Post. Na figura 2 na parte superior, pode-se observar os resultados dos perfis de porosidade inicial para a rocha fictícia utilizado para os 4 primeiros experimentos computacionais. Verifica-se que o perfil gerado através de números aleatórios permite obter uma distribuição heterogênea, o que é uma condição necessária para testar a formação de caminhos preferenciais durante a injeção. Os *wormholes* tendem a se formar nas regiões de maior porosidade, e a retenção do escoamento ocorre em regiões de baixa porosidade. Na figura 2, na parte inferior, verifica-se a comparação entre a distribuição de poros da amostra real obtida a partir da de microtomografia de raio X e a distribuição de porosidade inicial utilizada no simulador Ansys Fluent. Aqui verifica-se que a metodologia desenvolvida permite capturar os principais formatos dos poros da análise experimental por microtomografia de raio X, fornecendo dados coerentes para simulação através de modelagem contínua.

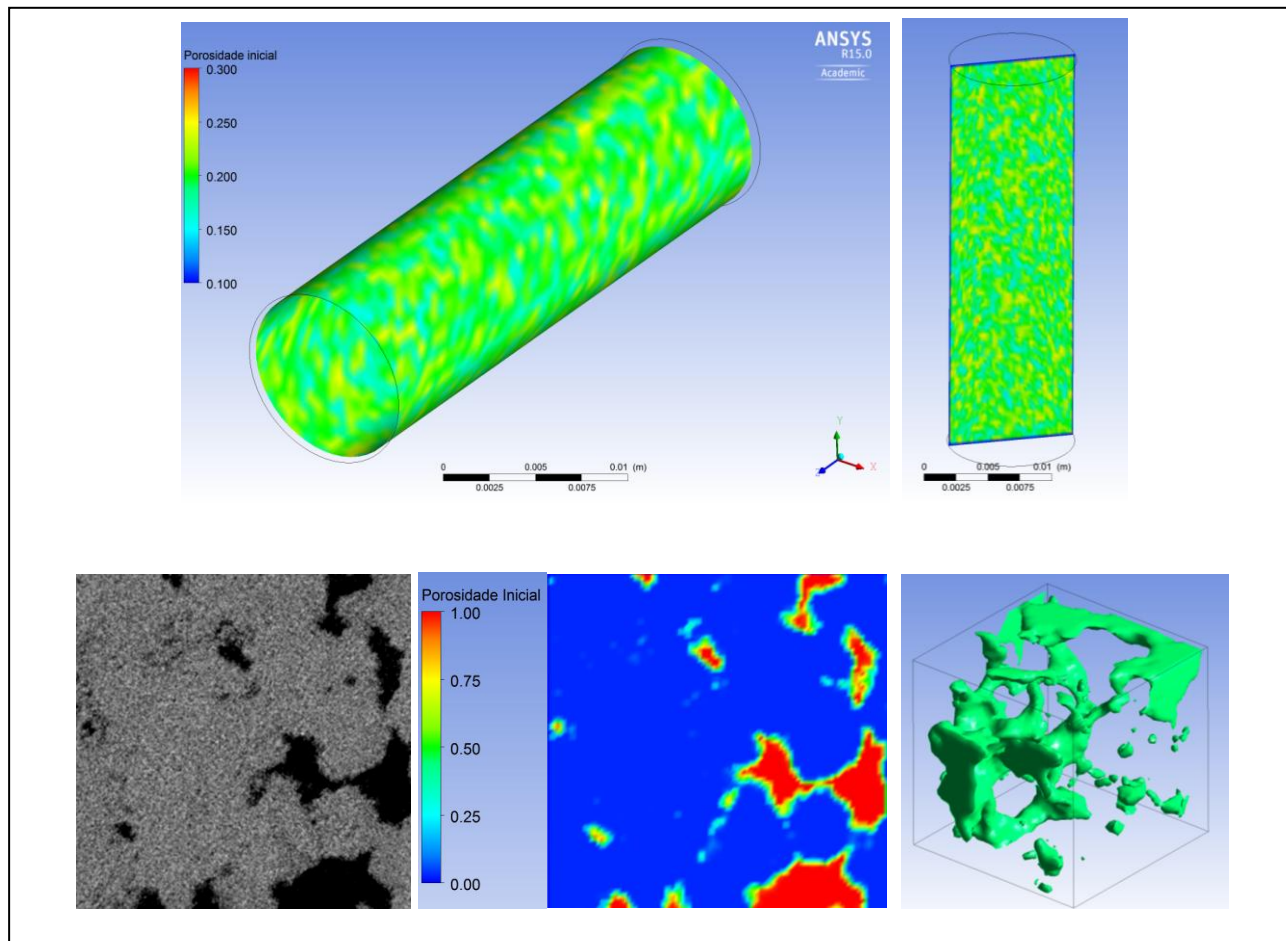


Figura 2 – Condições iniciais, antes da injeção de CO<sub>2</sub>. Parte superior – rocha fictícia: Distribuição de porosidade, próxima à parede (à esquerda) e plano central (à direita). Parte inferior – rocha real: (1)

Resultado de microtomografia em um plano normal ao escoamento, (2) Mesmo plano como distribuição de porosidade no Ansys CFD-Post e (3) Superfície de porosidade de 45 % em 3D no Ansys CFD-Post.

Os resultados dos testes de injeção de dióxido de carbono em água são apresentados na figura 3 a seguir para as rochas fictícias e reais. Observando os resultados para rochas fictícias, verifica-se que para uma mesma amostra, a medida que se aumenta a velocidade de injeção, observa-se uma mudança no comportamento de dissolução do meio. Como era de se esperar a partir dos experimentos com outros ácidos, a baixas velocidades de injeção de CO<sub>2</sub> em água, é observada uma dissolução por face, uma vez que predominam-se os fenômenos difusivos. A medida que se aumenta a velocidade de injeção e os efeitos advectivos começam a ser pronunciados, verifica-se a formação de *wormholes*, e o primeiro caso é a formação de um único *wormhole*, onde há predominância do escoamento por esse caminho. Um pequeno acréscimo na velocidade de injeção provoca o aparecimento de *wormholes* ramificados, o que configura um último estado antes da dissolução uniforme, que ocorre a altas velocidades de injeção.



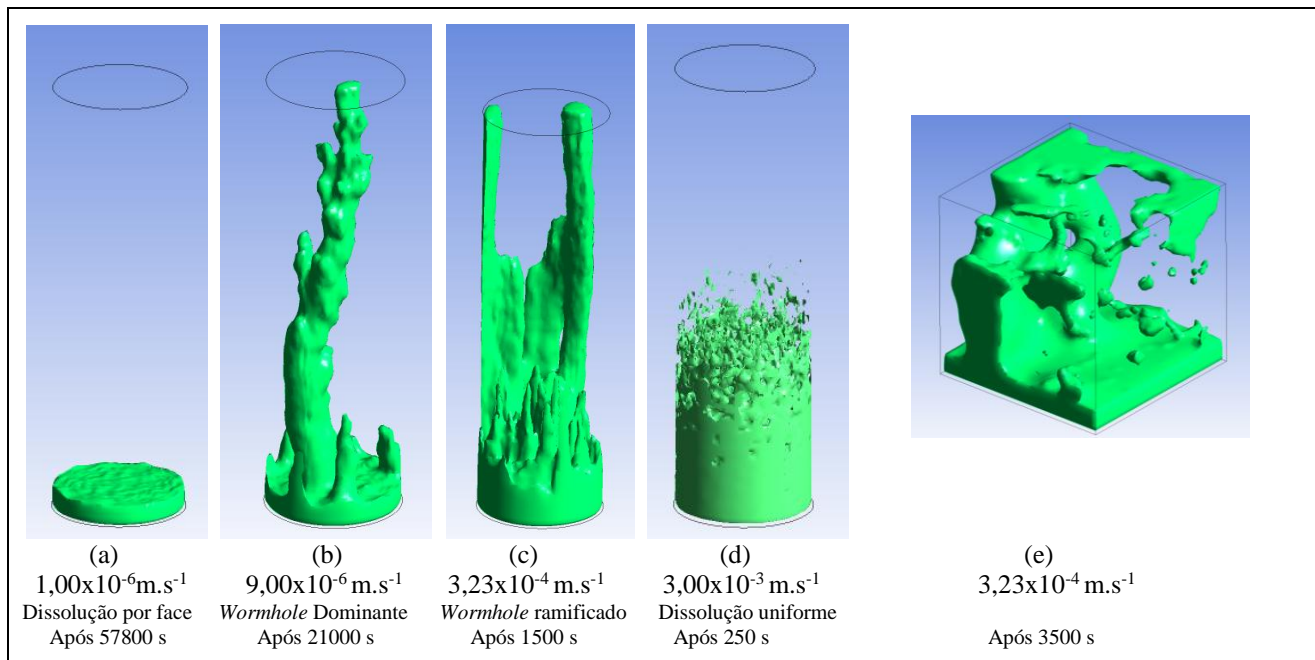


Figura 3 – Superfícies de 45 % de porosidade após a injeção de  $\text{CO}_2$ . De (a) à (d), resultado das amostras fictícias e (e) amostra real.

A partir dos resultados da simulação de injeção de  $\text{CO}_2$  em água para amostra real (figura 3e) não é possível classificar o regime de escoamento como nas amostras fictícias, devido as dimensões reduzidas. No entanto, esta simulação é importante por permitir verificar de forma mais apurada, que a dissolução e o escoamento tendem a ser predominantes em poros maiores, como fraturas comumente presentes em rochas carbonáticas.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho demonstrou-se que a simulação tridimensional contínua na escala de Darcy, através do software de CFD Ansys Fluent, permite capturar os diferentes caminhos de dissolução formados durante a injeção de  $\text{CO}_2$  em rochas carbonáticas de reservatórios de petróleo. Os códigos computacionais, desenvolvidos neste trabalho para o software Ansys Fluent, podem ser utilizados para testar o escoamento de rochas reais de reservatório a partir de dados iniciais de porosidade obtidos por microtomografia de raio X. Assim, a modelagem que se propõe pode ser utilizada como ferramenta para otimização de projetos de injeção de  $\text{CO}_2$  em reservatórios, tanto para EOR, de forma a incrementar a produção de óleo ou para prever o comportamento do reservatório em longo prazo para projetos de CCS.

No entanto, algumas melhorias se fazem necessárias para tornar a modelagem proposta confiável do ponto de vista de aplicação industrial, como a comparação dos resultados com teste experimentais de injeção para calibração dos modelos empregados, utilização de amostras com outros minerais presentes, e realização de mais simulações de forma a testar os efeitos de outras variáveis, como a variação de pressão de injeção e temperatura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-24/UFPR/ANP), ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR (LACAUTets) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao projeto, e ao Laboratório de Fluidodinâmica Computacional do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau pelo apoio técnico.

## REFERÊNCIAS

AGADA, S.; CHEN, F.; GEIGER, S.; TOIGULOVA, G.; AGAR, S.; SHEKHAR, R.; BENSON, G.; HEHMEYER, O.; AMOUR, F.; MUTTI, M.; CHRIST, N.; IMMENHAUSER, A. Numerical simulation of fluid-flow processes in a 3D high-resolution carbonate reservoir analogue. *Pet. Geo.*, 20(1):125, 2014.

BLUNT, M.; FAYERS, F.; ORR, F.M. Carbon dioxide in enhanced oil recovery, *Ene. Conv. and M.* v. 34(9-11), p. 1197-1204, 1993.

CHOU, L.; GARRELS, R. M.; AND WOLLAST, R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals, *Chem. Geol.* 78, 269–282, 1989.

FREDD, C. N.; FOGLER, H.S. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. *Fluid MechTransp Phenom*, (44:1933–49), 1998.

GOLFIER, F.; ZARCONI, C.; BAZIN, B.; LENORMAND, R.; LASSEUX, D.; QUINTARD, M. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *J Fluid Mech*, 457:213–54, 2002.

HAO, Y.; SMITH, M.; SHOLOKHOVA, Y.; CARROLL, S. CO<sub>2</sub>-induced dissolution of low permeability carbonates. Part II: Numerical modeling of experiments, *Adv. in Water R.*, v. 62 C, 2013.

HOLLOWAY, S. Underground sequestration of carbon dioxide—a viable greenhouse gas mitigation option, *Energy*, 30(11–12), p. 2318-2333, 2005.

LIU, X.; ORMOND, A.; BARTKO, K.; LI, Y.; ORTOLEVA, P. A geochemical reaction-transport simulator for matrix acidizing analysis and design. *J. of Pet. Sci. and Eng*, 17 (181-196), 1997.

PANGA, M. K. R.; ZIAUDDIN, M.; BALAKOTAIAH, V. Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization, *AIChE J.* 51, 2005.

NOIRIEL, C.; LUQUOT, L.; MADÉ, B.; RAIMBAULT, L.; GOUZE, P.; VAN DER LEE, J. Changes in reactive surface area during limestone dissolution: an experimental and modelling study. *Chem Geol*, 265:160–70, 2009.

SMITH, M.; SHOLOKHOVA, Y.; HAO, Y.; CARROLL, S. CO<sub>2</sub>-induced dissolution of low permeability carbonates. Part I: Characterization and experiments, *Adv. in Water R.*, v. 62 C, 2013.

STEVENS, S.H. e GALE, J., Geologic CO<sub>2</sub> Sequestration may benefit upstream industry, *Oil & Gas J.*, p. 40, 2000.

STRELLA, G. Pre-salt production development in Brazil, 20th World Petroleum Congress, Qatar, 2011.