

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

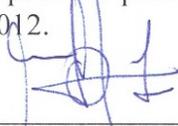
AUTORA: LISBET GREENUP CARRAZANA

Coeficiente de Partição do CO₂ no Processo de Injeção de Água Carbonatada

CAMPINAS

2012

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação defendida por Lisbet Greenup Carrazana aprovada pela Comissão julgadora em 28/06/2012.



Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Coeficiente de Partição do CO₂ no Processo de Injeção de Água Carbonatada

Autora: Lisbet Greenup Carrazana

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Área de Concentração: Reservatórios e Gestão

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas, 2012

SP–Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G854c Greenup Carrazana, Lisbet
Coeficiente de partição do CO₂ no processo de
injeção de água carbonatada / Lisbet Greenup Carrazana.
--Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Osvaldo Vidal Trevisan.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Partição. 2. Dióxido de carbono. 3. Óleo. I. Vidal
Trevisan, Osvaldo, 1952-. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

Título em Inglês: CO₂ partition coefficient in the process of carbonated water injection

Palavras-chave em Inglês: Partition, Carbon dioxide, Oil

Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora: Antonio Carlos Bannwart, Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da defesa: 28-06-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Coeficiente de Partição do CO₂ no Processo de Injeção de Água Carbonatada

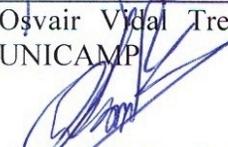
Autora: Lisbet Greenup Carrazana

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

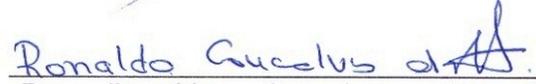
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan, Presidente
DEP/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart
DEP/FEM/UNICAMP



Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos
CEPETRO/UNICAMP

Campinas, 28 de junho de 2012

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado ao Mate, por ter sido o apoio incansável da família que não tive aqui no Brasil durante meu mestrado.

AGRADECIMENTOS

Na realização deste trabalho eu fico muito agradecida a pessoas e instituições que de diversas maneiras contribuíram à realização do mesmo.

Em primeiro lugar a meus pais, que souberam superar a saudade para colocar em primeiro lugar minha determinação de realizar este mestrado. Agradeço de forma geral a toda minha família, que de uma forma ou de outra me apoiaram e confiaram em mim.

Em especial ao Professor Dr. Osvaldo Vidal Trevisan por sua orientação, dedicação e disposição constante e incondicional para ajudar-me no desenvolvimento deste estudo.

Ao CEPETRO por fornecer a infra-estrutura para realizar todos os experimentos necessários neste estudo. Agradeço à PETROBRAS e a REPSOL-SINOPEC pelo financiamento da pesquisa.

Aos profissionais do Laboratório de Métodos Térmicos de Recuperação do DEP, em especial a Luiz Benedicto Pompeo Neto, por sua ajuda incondicional e aos profissionais do Laboratório de Métodos Miscíveis de Recuperação do CEPETRO, em especial ao pesquisador Nilo Ricardo Kim, por sua ajuda nos procedimentos de laboratório.

A Blanca Rosa e Redelio por sua ajuda a cada momento que precisei. A meus amigos de sempre: Yamira, Germán, Yaima, Freddy, Osmani, Yuané, Evelyn, Raisia e Odalys, pelo carinho e apoio a toda hora, mesmo na distancia. Agradeço a meus colegas do DEP: Janeth, Luciana, Rodrigo, Nara e Marcos, pela companhia e ajuda desde minha chegada ao Brasil.

A todos os profissionais, estagiários e alunos do DEP, que de forma direta ou indireta me ajudaram durante o curso de Ciências e Engenharia de Petróleo do DEP.

Se soubesse quê é o que estou fazendo, não lhe chamaria investigação, verdade?

Albert Einstein

RESUMO

GREENUP CARRAZANA, Lisbet, Coeficiente de Partição do CO₂ no Processo de Injeção de Água Carbonatada. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 120 p. Dissertação de Mestrado.

O processo de recuperação de óleo pelo deslocamento com CO₂ é um método líder na recuperação melhorada de óleos leves e médios. No entanto, a rápida irrupção do CO₂ no poço produtor e a baixa eficiência de varrido diminuem sua atratividade. Uma alternativa mais eficiente é a injeção de água carbonatada (IAC). Um dos fatores mais importantes para a compreensão deste processo é o coeficiente de partição, que quantifica a quantidade de CO₂ transferida da água carbonatada injetada para o óleo do reservatório durante o deslocamento. A sua determinação é de vital importância para o planejamento e a simulação da injeção de água carbonatada. Contudo, há poucos estudos experimentais publicados sobre o levantamento deste parâmetro. O objetivo deste trabalho é estudar o coeficiente de partição do CO₂ entre as fases óleo e água, para determinadas condições PVT e obter uma gama de parâmetros que possam ajudar na simulação e avaliação do processo para uma futura aplicação no campo. Considerando que a repartição de CO₂ entre ambas as fases é refletida no aumento dos volumes iniciais da salmoura e do óleo (testes de inchamento), é desenvolvida uma metodologia baseada num estudo teórico e experimental, que avalia o aumento do volume conjunto da mistura do óleo recombinado e a salmoura carbonatada ao entrarem em contato, nas condições de injeção (pressão de 9.000 *psi*, temperatura de 64 °C). Outras medidas de interesse, na caracterização do processo, são o ponto de bolha, o fator volume-formação do óleo, a razão gás-óleo, viscosidades e densidades. Duas etapas foram desenvolvidas para a avaliação do inchamento da mistura de água carbonatada com óleo: teórica, com um programa de simulação de PVT (*WinProp*), e experimental, com um sistema de garrafas PVT e com uma célula PVT visual. Dentro dos resultados mais significativos consta uma caracterização do óleo do reservatório com sua representação numérica por meio da equação de estado de Peng-Robinson (1978). Assim como a estimativa do coeficiente de partição do CO₂ entre as fases óleo e água para as condições

especificadas de pressão, temperatura e razão molar óleo-água. Além disso, descreve-se uma metodologia para a determinação do coeficiente de partição, que durante sua execução, revelou vários aspectos, que fornecem um grande aprendizado para trabalhos futuros relacionados com o tópico.

Palavras-Chave

Coeficiente de partição, Experimentos PVT, Dióxido de carbono, Simulação

ABSTRACT

GREENUP CARRAZANA, Lisbet, CO₂ Partition Coefficient in the Process of Carbonated Water Injection. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 120 p. Dissertação de Mestrado.

Oil recovery process by carbon dioxide displacement is the leader improved recovery method applied to light and medium oil reservoirs. Nevertheless, the effects of early breakthrough and poor reservoir sweep let it a less attractive method. The flooding with carbonated water is a more efficient choice. The partition coefficient is one of the key parameters driving the process; it quantifies the CO₂ amount transferred from the injected carbonated water to reservoir oil. The aim of the present investigation is to study the CO₂ partition coefficient between oil and water phases for specific PVT conditions and to obtain some experimental data for the reservoir simulation input. Taking into account that CO₂ partition between both phases reflects in the increase of the initial volumes of the brine and oil, a methodology based on theoretical and experimental study was created. It made possible to estimate, under injection condition (9000 *psi* the pressure and 64 °C the temperature), the swelling of the final volume of carbonate water and oil mixture. Other essential parameters, as reservoir oil bubble point, oil formation volume factor, gas oil ratio, densities and viscosities were measured. Two stages were performed to evaluate the mixture swelling effect of carbonate water with oil: the simulation modeling, by using the PVT simulation program (*WinProp*) and lab experiments, by using a PVT bottle and a PVT cell. With the obtained results the reservoir oil was characterized with its numerical representation via a Peng-Robinson equation of state (1978). The CO₂ partition coefficient value between oil and water was assessed for specific conditions of pressure, temperature and molar water-oil ratio. Also a methodology for estimation of the partition coefficient was described and tested.

Key-Words

Partition coefficient, Experiments PVT, Carbon dioxide, Simulation

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XVII
LISTA DE TABELAS	XIX
LISTA DE NOMENCLATURAS.....	XXI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	2
1.2. OBJETIVO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1. HISTÓRICO	5
2.2. COMPORTAMENTO DOS FLUIDOS.....	6
2.2.1. <i>Solubilidade do CO₂ na Água.....</i>	<i>6</i>
2.2.2. <i>Solubilidade do CO₂ no Óleo.....</i>	<i>7</i>
2.3. MECANISMO DE INJEÇÃO DE ÁGUA CARBONATADA	7
2.3.1. <i>Limitações na Injeção de Gás (CO₂) Superadas com a Injeção de Água Carbonatada</i>	<i>9</i>
2.4. TRANSFERÊNCIA DO CO ₂ DA ÁGUA PARA O ÓLEO	10
2.5. EXPERIMENTOS PVT DURANTE A INJEÇÃO DE ÁGUA CARBONATADA	11
2.6. SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS FLUIDOS.....	13
3. MATERIAS E METODOLOGIA	17
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	17
3.2. EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	19
3.3. METODOLOGIA DE TRABALHO.....	27
3.3.1. <i>Preparo dos Fluidos</i>	<i>27</i>
3.3.2. <i>Caracterização Experimental dos Fluidos e Simulação das Propriedades do Óleo.....</i>	<i>29</i>
3.3.3. <i>Testes Experimentais do Inchamento da Mistura da Salmoura Carbonatada com o Óleo do Reservatório</i>	<i>33</i>
3.3.4. <i>Determinação do Coeficiente de Partição do CO₂ entre as Fases Óleo e Água</i>	<i>41</i>
4. RESULTADOS E DISCUSÕES	55

4.1.	PREPARO DOS FLUIDOS	55
4.1.1.	<i>Recombinação para Obter o Petróleo do Reservatório.</i>	55
4.1.2.	<i>Preparação da Salmoura Carbonatada</i>	59
4.2.	CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL DOS FLUIDOS E SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓLEO	61
4.2.1.	<i>Teste de Liberação Tipo Flash</i>	61
4.2.2.	<i>Medições Experimentais dos Parâmetros dos Fluidos.</i>	63
4.2.3.	<i>Ajuste das Propriedades do Óleo.</i>	65
4.3.	TESTE EXPERIMENTAL DO INCHAMENTO DA MISTURA DA SALMOURA CARBONATADA COM O ÓLEO DO RESERVATÓRIO	
	68	
4.3.1.	<i>Determinação Teórica dos Volumes Iniciais</i>	68
4.3.2.	<i>Medição experimental dos Volumes Finais.</i>	73
4.4.	ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO CO ₂ ENTRE AS FASES ÓLEO E ÁGUA	88
4.4.1.	<i>Teste de Liberação Tipo Flash</i>	88
4.4.2.	<i>Estimativa das Concentrações de CO₂ nas Fases Água e Óleo.</i>	90
4.4.3.	<i>Calculo do Coeficiente de Partição do CO₂ entre as Fases Óleo e Água</i>	92
5.	CONCLUSÕES	95
5.1.	PRINCIPAIS CONCLUSÕES	95
5.2.	SUGESTÕES	96
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A — COMPROVAÇÃO DO RGO PARA AS QUANTIDADES	
	RECOMBINADAS.....	103
	APÊNDICE B — ARQUIVOS DE ENTRADA DO SIMULADOR WINPROP	
	(VERSSÃO 2009.10).....	105
	RECOMBINAÇÃO DO PETRÓLEO DO RESERVATÓRIO	105
	SALMOURA CARBONATADA	111
	PETRÓLEO AJUSTADO.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Injeção de água carbonatada.	8
Figura 2-2: Relação do varrido areal com a irrupção nos métodos tradicionais.	9
Figura 2-3: Relação do varrido areal com a irrupção na injeção de água carbonatada.	10
Figura 3-1: Garrafas PVT.	19
Figura 3-2: Sistema completo da célula PVT.	20
Figura 3-3: Célula PVT.	21
Figura 3-4: Vídeo-câmera.	21
Figura 3-5: Bomba de alta pressão.	22
Figura 3-6: Painel software de controle e aquisição de dados, <i>DBR</i>	22
Figura 3-7: Gasômetro.	24
Figura 3-8: Viscosímetro de alta pressão.	25
Figura 3-9: Densímetro com célula externa de alta pressão.	26
Figura 3-10: Coleta da amostra de óleo no teste <i>flash</i>	31
Figura 3-11: Determinação da proporção volumétrica entre os componentes.	33
Figura 3-12: Determinação da porcentagem do aumento do volume inicial da mistura.	35
Figura 3-13: Determinação dos volumes iniciais a serem utilizados nos experimentos.	36
Figura 3-14: Esquema do equipamento dos testes com garrafas PVT.	39
Figura 3-15: Esquema do equipamento dos testes com célula PVT.	40
Figura 3-16: Determinação do volume inicial de cada um dos componentes num mol de mistura.	42
Figura 3-17: Determinação da porcentagem do aumento do volume inicial de cada fase.	44

Figura 3-18: Determinação dos volumes iniciais da salmoura e do óleo.....	45
Figura 3-19: determinação do volume inicial do CO ₂ a ser injetado em cada fase.....	46
Figura 3-20: Exemplo de gráfico do fator de inchamento para a salmoura.	49
Figura 3-21: Exemplo de gráfico do fator de inchamento para o óleo do reservatório.	49
Figura 4-1: Gráfico de pressão versus volume de óleo.	61
Figura 4-2: Representação gráfica do ponto de bolha.....	62
Figura 4-3: Gráfico da curva de viscosidade do óleo em função da pressão.	65
Figura 4-4: Foto dos o' rings danificados.	76
Figura 4-5: Garrafa corroída pela salmoura.	77
Figura 4-6: Foto de vazamento na garrafa da salmoura carbonatada.....	77
Figura 4-7: Injeção da salmoura na célula PVT.....	79
Figura 4-8: Injeção do CO ₂ na célula com a salmoura.....	80
Figura 4-9: Ponto de saturação da salmoura carbonatada.....	81
Figura 4-10: Óleo injetado formando uma fase encima da salmoura carbonatada.	82
Figura 4-11: Emulsão após agitação.	83
Figura 4-12: Fluido disperso durante a agitação.....	86
Figura 4-13: Fases salmoura e óleo sem a presença de emulsão.	87
Figura 4-14: Exemplo da curva teórica do coeficiente de partição do CO ₂ , entre óleo vivo e salmoura.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição mássica do óleo morto e do gás.	18
Tabela 3-2: Exemplo dos volumes iniciais nas condições de injeção para o Teste I.....	34
Tabela 3-3: Exemplo dos volumes finais nas condições de injeção para o Teste I.	36
Tabela 3-4: Teste de inchamento da mistura da salmoura carbonatada com o óleo do reservatório.	37
Tabela 3-5: Volumes iniciais nas condições de injeção para o Teste I.....	43
Tabela 3-6: Volumes finais nas condições de injeção para o Teste I.....	45
Tabela 3-7: Cálculo do número de moles de CO ₂ para a salmoura.	47
Tabela 3-8: Cálculo do número de moles de CO ₂ para o óleo.....	47
Tabela 3-9: Teste de inchamento da salmoura com CO ₂	48
Tabela 3-10: Teste de inchamento óleo do reservatório com CO ₂	48
Tabela 4-1: Componentes da recombinação do petróleo.	56
Tabela 4-2: Composição volumétrica da recombinação do petróleo.	56
Tabela 4-3: Composição molar do petróleo recombinado.	58
Tabela 4-4: Composição teórica da salmoura carbontada.....	60
Tabela 4-5: Volume final e composição real da salmoura carbonatada.....	60
Tabela 4-6: Razão gás-óleo inicial e fatores volume-formação inicial do óleo.....	62
Tabela 4-7: Razão gás-óleo e fatores volume-formação do óleo no ponto de bolha.....	63
Tabela 4-8: Densidade do óleo nas pressões: atmosférica, ponto de bolha e inicial do reservatório.	64

Tabela 4-9: Viscosidade do óleo nas pressões: atmosférica, ponto de bolha e inicial do reservatório.....	65
Tabela 4-10: Resultados do ajuste.....	66
Tabela 4-11: Resultados do ajuste.....	67
Tabela 4-12: Resultados do ajuste.....	67
Tabela 4-13: Proporções volumétricas para Teste I.....	68
Tabela 4-14: Proporções volumétricas para Teste II.....	69
Tabela 4-15: Proporções volumétricas para Teste III.	69
Tabela 4-16: Volumes após o inchamento para o Teste I.	70
Tabela 4-17: Volumes após o inchamento para o Teste II.....	70
Tabela 4-18: Volumes após o inchamento para o Teste III.	70
Tabela 4-19: Porcentagem do aumento do volume total.....	71
Tabela 4-20: Volumes iniciais fixando o aumento de volume.....	71
Tabela 4-21: Determinação dos volumes iniciais para os testes nas garrafas PVT.	72
Tabela 4-22: Determinação dos volumes iniciais para os testes na célula PVT.	73
Tabela 4-23: Volumes injetados na garrafa G5.....	74
Tabela 4-24: Volume final medido na garrafa G5.	75
Tabela 4-25: Volumes injetados na célula PVT.....	83
Tabela 4-26: Volume final medido na célula PVT.	84
Tabela 4-27: Parâmetros do <i>flash</i> da salmoura inicial.	89
Tabela 4-28: Parâmetros do <i>flash</i> da salmoura final.....	89
Tabela 4-29: Parâmetros do <i>flash</i> do óleo final.	89
Tabela 4-30: Distribuição do CO ₂ da salmoura carbonatada.	91

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas

B_o	Fator volume de formação do óleo	
B_{ob}	Fator volume de formação do óleo na pressão de bolha	
B_t	Fator volume de formação de duas fases	
B_w	Fator volume de formação da água	
K_i°	Coeficiente de partição	
M	Massa molar	$\left[\frac{g}{mol}\right]$
n	Número de moles	
p	Pressão	$[psi]$
p_b	Pressão de bolha	$[psi]$
P_c	Pressão critica	$[psi]$
R	Constante universal dos gases	$\left[\frac{psi * ft^3}{mol-lb * ^\circ R}\right]$
R_s	Razão de solubilidade	$\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$
T	Temperatura	$[^\circ C]$
T_c	Temperatura critica	$[^\circ R]$
V	Volume	$[cm^3]$
V_m	Volume molar	$[dm^3/mol]$

Letras Gregas

Δ	Delta	
ρ	Densidade	$\left[\frac{g}{cm^3}\right]$
μ	Viscosidade	[cP]

Superescritos

$^{\circ}$	Grau
$_{aq}$	Aquosa
$_o$	Óleo
$_{o_c}$	Óleo carbonatado

Subscrito

$_f$	Final
$_g$	Gás
$_i$	Inicial
$_o$	Óleo
$_s$	Salmoura
$_{sc}$	Salmoura carbonatada
$_t$	Total

Abreviações

EOS	Equação de estado
IAC	Injeção de água carbonatada

VP	Volume poroso
PVT	Pressão–Volume–Temperatura
RGO	Razão gás–óleo
SF	Fator de inchamento
WAG	Alternância de água e gás

Siglas

CEPETRO	Centro de Estudos de Petróleo
DEP	Departamento de Engenharia de Petróleo
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
IG	Instituto de Geociências
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

1. INTRODUÇÃO

A preocupação sobre o impacto ambiental das emissões de CO₂ tem levado a um ressurgimento do interesse na injeção de CO₂ nos reservatórios de petróleo. A injeção de CO₂ pode aumentar a recuperação de petróleo e ao mesmo tempo ajudar a diminuir o problema do aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera pelo sequestro de grandes quantidades de CO₂ durante um longo período de tempo.

Durante a injeção de CO₂ num reservatório, o propósito combinado de recuperação de petróleo e sequestro de CO₂, apresenta vantagens econômicas como: estudo geológico comum, condições geológicas provadas para retenção de fluidos e infra-estrutura comum. Esses, entre outros benefícios, fazem da injeção de CO₂, um método de recuperação mais atrativo ainda (SOHRABI et al., 2007).

O processo de deslocamento e recuperação de petróleo por injeção de CO₂ têm sido extensivamente estudado e aplicado nos campos de petróleo do mundo todo. O processo estreou por volta do ano 1930, mas a sua aplicação intensiva iniciou-se nos anos 70 (AL-JARBA & AL-ANAZI, 2009). Já no Brasil foi iniciado na década dos 80 na Bahia.

Em 40 anos de experiência produtiva este processo mostrou-se eficiente, sendo o método EOR líder para óleos leves e médios. A principal vantagem do CO₂ advém do fato de, nas condições da maioria dos reservatórios, ser ele um fluido supercrítico com alto poder de extração dos componentes do hidrocarboneto. Além disso, sua alta densidade, próxima da densidade do óleo, atenua o efeito de segregação gravitacional. No entanto, o maior problema é que o método apresenta baixa eficiência de varredura, devido ao grande contraste de viscosidade entre o CO₂ e o fluido do reservatório (BAUTISTA, 2010).

Várias estratégias de injeção de CO₂, por exemplo, injeção alternada de CO₂ e água (WAG) e injeção de água carbonatada (IAC), têm sido aplicadas para minimizar o problema da baixa eficiência na varredura do óleo do reservatório, utilizando a água como um mecanismo controlador da mobilidade no escoamento.

A recuperação de óleo pode ser melhorada pela IAC quando comparada á injeção pura de água ou gás ou pela alternância de injeção de água e gás, obtendo-se melhores resultados nesse sentido quando é aplicada como método secundário (como primeiro método de recuperação) ao invés de quando aplicada como método terciário (após outro método de recuperação) (SOHRABI et al., [2008]).

Na injeção de água carbonatada, a viscosidade da água aumenta e ao mesmo tempo ocorre o inchamento do óleo e a redução de sua viscosidade (JACKSON, [20--?]), tudo isso como consequência da dissolução do CO₂ em ambas as fases, obtendo-se como resultado uma condição mais favorável ao deslocamento e recuperação do óleo. Por outro lado na água gaseificada, o CO₂ existe como uma fase dissolvida em oposição a uma fase livre, envolvendo menos investimentos e demanda de CO₂ do que no deslocamento miscível com CO₂.

1.1. Motivação

Atualmente, o Brasil encontra-se em frente dum dos maiores reptos na historia da industria petroleira: o "Pré-Sal". O êxito na exploração desta grande descoberta está diretamente vinculado à avaliação de sues peculiaridades, como por exemplo, a presença de fluidos com alto teor de CO₂. Neste caso, a Petrobras possui o desafio de adotar, dentro de seus projetos de desenvolvimento, tecnologias para a captura e o sequestro de CO₂ nos próprios reservatórios.

A captura e sequestro do CO₂ a ser produzido junto com o petróleo, permitirão um potencial aumento na recuperação final do óleo, assim como a diminuição do impacto ambiental pela liberação de dióxido de carbono à atmosfera (PINTO, 2009). Uma alternativa eficiente para a reinjeção desse CO₂ poderia ser a injeção de salmoura carbonatada, usando a salmoura e o CO₂ existentes nos próprios reservatórios.

Durante o processo de deslocamento por água carbonatada, todos os fatores que contribuem com o aumento da recuperação final do óleo são efeitos que dependem diretamente do coeficiente de partição, que determina a quantidade de CO₂ que é transferida da água carbonatada para o óleo. Nas análises necessárias durante a avaliação de projeto, a determinação do coeficiente de repartição do CO₂ entre as fases é de vital importância durante o planejamento e para a efetivação da recuperação de óleo pela injeção de água carbonatada.

O termo coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição é normalmente usado para descrever a forma na qual um composto se distribui entre duas fases (água e óleo). A determinação desse coeficiente de CO_2 entre as fases óleo e água permite dimensionar os efeitos favoráveis causados pela dissolução do CO_2 , conseguindo-se uma melhor avaliação do método. Desta forma, o coeficiente de partição é um parâmetro muito importante no mecanismo de IAC; contudo, há poucos estudos experimentais referentes ao seu levantamento.

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo experimental, em determinadas condições PVT, para determinar o coeficiente de partição do CO_2 entre as fases óleo e água e obter os parâmetros de caracterização dos fluidos, necessários na simulação e avaliação do processo para uma futura aplicação no campo. As condições esperadas para o reservatório são: pressão inicial de 9.000 *psi*, temperatura de 64 °C e razão gás-óleo de 210 m^3/m^3 .

A afinidade do CO_2 pela água é diferente da afinidade pelo óleo. Através dos experimentos busca-se determinar quanto de gás fica dissolvido na salmoura e quanto migra para o óleo em condições de pressão e temperatura constantes. Os parâmetros de caracterização dos fluidos de interesse são o ponto de bolha, o fator volume-formação do óleo, a razão gás-óleo, as viscosidades dos fluidos, as densidades e as variações de volume que ocorrem devido às misturas dos fluidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o tema estudado e os principais aspectos teóricos relacionados necessários para o desenvolvimento do trabalho.

2.1. *Histórico*

A distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis tem sido um importante tema de experimentação e de estudo durante muitos anos. O primeiro relatório sobre a possibilidade de prever a distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis foi apresentado por Berthelot e Jungfleisch. Destas investigações iniciais veio uma definição simples do coeficiente de partição: a razão de concentração do soluto entre duas fases imiscíveis satisfaz uma constante (BERTHELOT & JUNGFLEISCH, 1872a).

Em 1891, no enunciado mais geral da lei de distribuição, Nernst afirmou que se num sistema constituído por duas fases líquidas imiscíveis, ou ligeiramente miscíveis, for adicionada uma quantidade de uma substância solúvel; a substâncias se distribui entre as fases, de modo que a razão entre a concentração numa fase e a concentração na outra permaneça constante nas condições de equilíbrio, a pressão e temperatura constantes. Ele indicou o fato de que o coeficiente de partição poderia ser exatamente constante somente se uma única espécie molecular for considerada como distribuída entre as duas fases (NERNST, 1891).

Ate hoje existem diversos estudos de medição do coeficiente de partição, mas a técnica mais amplamente utilizada para sua determinação é a simples agitação de um soluto entre dois solventes insolúveis para depois ponderar a concentração do soluto em uma ou em ambas as fases. A mistura entre um soluto e os solventes: octanol – água, éter dietílico – água, clorofórmio – água e benzeno – água são os sistemas liquido – liquido mais considerados na literatura para a determinação do coeficiente de partição (CHE KEUNG LIU, 1981). Nos últimos 90 anos, a comunidade científica tem mantido um interesse continuo na medição do coeficiente de partição para substancias puras ((BERTHELOT & JUNGFLEISCH, 1872b), (SEIDELL, 1941),

(COLLANDER, 1949), (COLLANDER, 1950), (COLLANDER, 1951)). Com tudo, infelizmente na área de produção de hidrocarbonetos há escassez de trabalhos referentes ao estudo deste parâmetro.

2.2. Comportamento dos Fluidos

2.2.1. Solubilidade do CO₂ na Água

O equilíbrio do CO₂ em soluções aquosas já é um assunto amplamente estudado e conhecido, embora isto não torne mais fácil a tarefa de compreender e estimar as propriedades de sistemas contendo esta espécie. O CO₂ quando dissolvido em água causa ligeira diminuição do pH devido à formação do ácido carbônico. As equações de equilíbrio envolvidas são:



O contato do CO₂ com a água faz com que tenhamos que lidar com os seguintes compostos: CO₂ gasoso, CO₂ aquoso (solúvel), ácido carbônico, íon bicarbonato e íon carbonato. Os equilíbrios envolvidos e, portanto a quantidade de CO₂ incorporada a uma solução aquosa é dependente de diversos fatores, sendo os mais importantes a temperatura, a pressão e a salinidade.

O aumento da pressão resulta no aumento da solubilidade do gás. Já a temperatura e a salinidade agem de maneira oposta à pressão sobre a solubilidade do CO₂ em um meio aquoso; assim sendo, o aumento da temperatura reduz a solubilidade do CO₂ (BROWN; LEMAY & BURSTEN JR., 2004), da mesma forma que o aumento da salinidade (HØGNESEN, [20--?]).

2.2.2. Solubilidade do CO₂ no Óleo

O dióxido de carbono injetado em reservatórios de petróleo com características adequadas pode melhorar a recuperação de petróleo através de dois processos de deslocamento, miscível ou imiscível. O processo miscível é mais eficiente e mais comum na maioria dos projetos ativos de recuperação de petróleo (AMARNATH, 1999). No caso da injeção de água carbonatada, o deslocamento do petróleo pelo CO₂ é do tipo miscível.

O parâmetro chave em um processo de injeção de CO₂ é a solubilidade do gás, dado que a sua presença na fase contribui para a redução da viscosidade do óleo e para seu inchamento, que em seu conjunto, aumentam a mobilidade e a permeabilidade relativa da fase. Alguns parâmetros que influenciam a solubilidade do CO₂ são a pressão e a temperatura. Sendo que a solubilidade é maior para pressões maiores e é menor com o aumento da temperatura. A solubilidade também varia com a densidade do óleo, sendo maior para os óleos mais leves (EMERA & SARMA, 2006).

2.3. Mecanismo de Injeção de Água Carbonatada

O método de injeção de água carbonatada (IAC) melhora o processo tradicional de injeção de água. Operacionalmente, antes da injeção o CO₂ é completamente dissolvido na água mediante pressurização e agitação, mantendo as condições de temperatura. Depois é levado até o reservatório através da água injetada no poço injetor. Quando a água entra em contato com o óleo do reservatório, lhe transfere grande parte do CO₂ dissolvido nela. O deslocamento do petróleo ocorre da mesma maneira que no caso do deslocamento com água, mas com o CO₂ dissolvido na água e depois também no óleo, são acrescentados efeitos benéficos para a recuperação de petróleo.

Entre as vantagens do método encontra-se que o CO₂ dissolvido na água forma um ácido fraco. Se a rocha do reservatório reage com o ácido, então provavelmente a IAC incrementará a taxa de injeção pelo aumento da permeabilidade da formação (DE NEVERS, 1964). A presença do CO₂ na água injetada aumenta a viscosidade da fase água. Conjuntamente, o óleo do reservatório, ao entrar em contato com esta água, adsorve facilmente grande parte do CO₂ dissolvido nela, pois a solubilidade do CO₂ no óleo é maior do que sua solubilidade na água para as mesmas condições de pressão e temperatura (PETRÓLEO AMÉRICA, 2011).

Uma vez que o CO_2 é dissolvido no óleo, ocorre uma redução da tensão interfacial na superfície de contato com a água (RIAZI et al., 2009) e uma diminuição da viscosidade do óleo (10 – 100 vezes para óleos pesados) (JACKSON, [20--?]), com efeitos mais pronunciados nas temperaturas menores (EMERA & SARMA, 2006). Ao mesmo tempo, ocorre um aumento do volume do óleo (maiores para óleos leves, devido à alta solubilidade do CO_2 neles), causando a coalescência dos gânglios isolados do óleo preso durante o deslocamento (SOHRABI et al., [2008]) e uma redistribuição dos fluidos; resultando num aumento da saturação do óleo e em uma melhor permeabilidade relativa do mesmo. O conjunto de todos esses efeitos melhora a razão de mobilidade entre a fase óleo e a fase água (DONG et al., 2011), facilitando o escoamento do óleo no meio poroso e sua retirada do reservatório; aumentando-se a sua produção em até 40% do óleo que não poderia ser extraído mediante técnicas convencionais (PUCRS | CEPAC - CENTRO DE EXCELÊNCIA EM PESQUISA E INOVAÇÃO SOBRE PETRÓLEO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO, 2012).

Na Figura 2-1 (ENI, 2012) mostra-se um esquema da distribuição de fluidos durante a IAC. Em termos de potencial de armazenagem de CO_2 , a IAC garante uma melhor eficiência de varrido, resultando em uma elevada capacidade de armazenagem, e de maneira mais segura, devido a que o CO_2 fica dissolvido na água e depois no óleo, ao invés de formar uma fase livre.

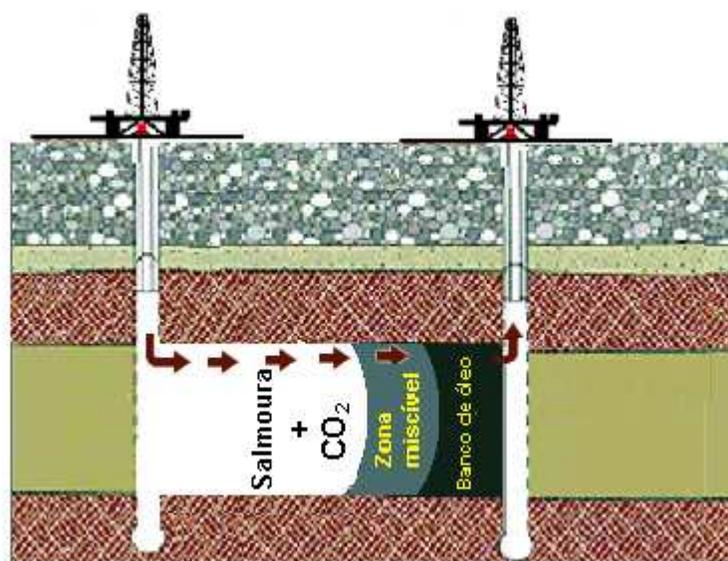


Figura 2-1: Injeção de água carbonatada.

2.3.1. Limitações na Injeção de Gás (CO₂) Superadas com a Injeção de Água Carbonatada

A razão de mobilidade desfavorável entre o gás e o óleo resulta em uma baixa eficiência de varrido areal, causada pelo elevado contraste de viscosidade entre o gás e o óleo (variando aproximadamente entre 5 e 100 *cP* para óleos leves e pesados respectivamente). No caso da injeção da água carbonatada (IAC), a viscosidade da mistura é maior ($\mu_{H_2O + CO_2}$) e a viscosidade do óleo diminui com a solubilização do CO₂ nele, mais efetivamente para óleos pesados, facilitando sua mobilidade.

Por outro lado, no método tradicional de injeção de CO₂, inicialmente a saturação de gás é baixa e consequentemente sua permeabilidade relativa também. Depois o gás cria caminhos com altas saturações de gás, o que aumenta sua mobilidade através destes estreitos caminhos como mostra a Figura 2-2 (BRADLEY, 1992). Na IAC, a saturação de água (água da formação e água injetada) é amplamente distribuída pelo meio poroso, garantindo assim maior área contatada pela água carbonatada dentro do reservatório (Figura 2-3, (BRADLEY, 1992)).

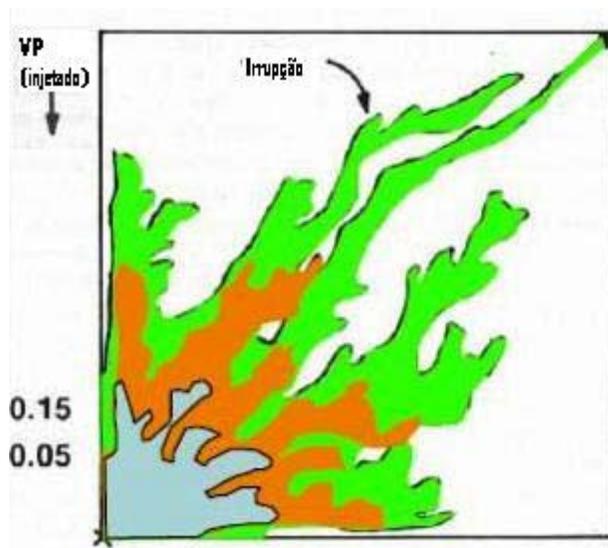


Figura 2-2: Relação do varrido areal com a irrupção nos métodos tradicionais.

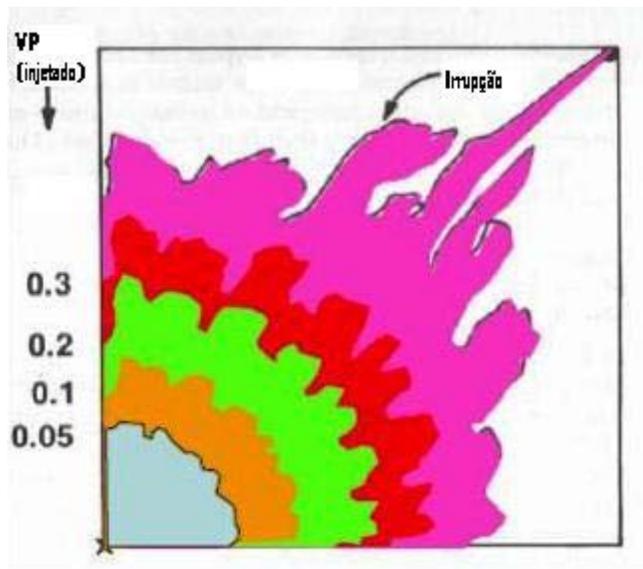


Figura 2-3: Relação do varrido areal com a irrupção na injeção de água carbonatada.

As diferenças citadas entre os métodos conferem maior eficiência de varrido areal para o método de injeção de água carbonatada, no que a irrupção no poço produtor pode-se retardar significativamente se comparada com injeção de gás. Essas limitações apresentadas nos métodos tradicionais prejudicam o fator de recuperação final de petróleo, enquanto a IAC atenua essas limitações e melhora visivelmente o fator de recuperação final de petróleo.

2.4. Transferência do CO_2 da Água para o Óleo

A transferência de uma parte do CO_2 dissolvido na água para a fase óleo é conduzida pela lei de partição ou distribuição. O parâmetro que rege essa distribuição é o chamado coeficiente de partição que é representado pela seguinte equação:

$$K_i^o = \frac{x_i^o}{x_i^{aq}}, \quad (2-5)$$

onde, K_i^o é o coeficiente de partição da substância analisada; x_i^o a concentração da substância na fase orgânica nas condições de equilíbrio e x_i^{aq} a concentração da substância na fase aquosa nas condições de equilíbrio. Na literatura, o termo coeficiente de partição ou razão de partição, entre outros, podem ser encontrados aleatoriamente. Neste trabalho, a nomenclatura utilizada para definir o parâmetro K_i^o é "coeficiente de partição".

O valor constante do coeficiente de partição não deve ser interpretado como a relação entre as solubilidades de um soluto em dois solventes. A solubilidade é a quantidade máxima de um soluto que pode dissolver-se num solvente. Então, quando ambos solventes estão saturados com o soluto, a solução está concentrada (concentração muito alta do soluto). Esta razão de solubilidades representa um valor do coeficiente de partição que difere do valor da constante do coeficiente de partição. No coeficiente de partição, a relação entre as concentrações é constante e independente da concentração unicamente para soluções de concentrações muito baixas do soluto (FRANK *et al.*, 2008). Sob essa condição, o coeficiente de partição também pode ser expresso como uma relação entre as constantes de Henry do soluto (com gases), para cada solvente em questão (LEO; HANSCH & ELKINS, 1971).

No entanto, no processo de injeção da água carbonatada no reservatório, o coeficiente de partição poderá apresentar, separadamente, os dois comportamentos, um independente da concentração e outro dependente da concentração. Por exemplo, as regiões situadas longe do poço injetor são as de menores concentrações de CO₂ para cada fase, portanto, o coeficiente representa um valor constante e independente da concentração. Contudo, nas regiões próximas ao poço injetor, as altas concentrações de CO₂ para cada fase determinam um coeficiente de partição dependente da concentração, de modo que nas altas concentrações será significativamente desviado de sua tendência de constante.

Para a avaliação do método de injeção de água carbonatada, a análise não deve ser limitada só ao comportamento constante do coeficiente. Dado que no reservatório serão apresentados os dois comportamentos do coeficiente, o estudo de ambos permitirá uma melhor compreensão do comportamento dos fluidos, contribuindo com a avaliação do método de recuperação em questão.

2.5. Experimentos PVT durante a Injeção de Água Carbonatada

Durante a injeção de água carbonatada, o processo experimental da determinação das propriedades PVT pode ser realizado basicamente com dois tipos de experimentos. O primeiro é o teste de liberação *flash*, usado para realizar a caracterização do óleo com a determinação dos parâmetros como pressão de bolha, fator volume-formação do óleo e razão de solubilidade. O segundo teste é chamado, neste trabalho, de teste tipo-inchamento; já que não se trata do teste clássico de inchamento.

A liberação *flash* é a liberação na qual o gás que vai saindo da solução à medida que a pressão vai sendo reduzida é mantido em contato com o líquido do qual saiu. Este procedimento se realiza na célula PVT, que consiste num cilindro onde é colocada a amostra a ser analisada. A pressão no interior da célula, ou seja, a pressão a que é submetido o fluido durante os vários estágios do experimento, é reduzida recuando-se o pistão mecânico que mantém a célula pressurizada. Nesta liberação a composição total do sistema permanece constante, pois o gás não é removido da célula onde é feita a liberação e o equilíbrio termodinâmico entre as fases é alcançado.

Este experimento inicia-se, numa pressão acima da pressão de bolha. Durante este procedimento, a cada estágio de pressão, é medido o volume total de hidrocarbonetos (líquido e gás) existente no interior da célula e, caso exista um último estágio das condições padrão de pressão e temperatura, também é medido o volume total de gás liberado, assim como o volume de líquido final.

Com os volumes medidos podem ser obtidos a pressão de bolha (p_b) e o coeficiente de compressibilidade isotérmica do líquido acima da pressão de bolha. O fator volume-formação de duas fases (B_t) e a razão de solubilidade inicial (R_{s_i}) podem ser obtidos se a capacidade da célula permitir o alcance das condições padrão de pressão e temperatura. Então, ao término do experimento deve-se medir separadamente o volume final de gás e líquido em condições padrão de temperatura e pressão (ROSA; CARVALHO & XAVIER, 2006).

Nesse processo de liberação, o volume da célula vai aumentando à medida que a pressão vai sendo reduzida. Para cada valor de pressão registra-se o volume da célula, ou seja, o volume ocupado pela mistura de hidrocarbonetos. Um gráfico de volume contra pressão na célula apresenta dois comportamentos diferentes, acima e abaixo da pressão de bolha. O ponto de inflexão corresponde à pressão de bolha da mistura original.

As curvas traçadas nos gráficos de volume contra pressão, não são linhas retas, nem acima nem abaixo da pressão de saturação. Para pressões maiores que a pressão de bolha, a curva é quase linear, já que a compressibilidade de um óleo subsaturado é aproximadamente constante. Abaixo da pressão de bolha, no entanto, a compressibilidade do sistema é fortemente influenciada pela compressibilidade do gás e o que se obtém normalmente é uma curva e não uma reta.

Finalmente, a razão de solubilidade (R_s) de uma mistura líquida de hidrocarbonetos, numa certa condição de temperatura e pressão, é calculada como sendo a relação entre o volume de gás que está dissolvido, medido em condição padrão, e o volume de óleo final que se obtém da mistura em condição padrão também.

Nos testes de inchamento, é feita a avaliação do efeito provocado quando um gás é injetado dentro do reservatório. Uma vez que o gás se dissolve no óleo, este se incha, ou seja, o volume do óleo do reservatório aumenta.

Na forma clássica deste experimento, o óleo do reservatório é colocado numa célula PVT e a mesma é aquecida até a temperatura correspondente à do reservatório. O ponto de bolha do óleo e o volume correspondente são medidos. A seguir, uma quantidade pequena de gás é transferida para dentro da célula. Uma nova pressão de bolha e um novo volume são determinados para a mistura de óleo e o gás injetado dissolvido. Este processo repete-se até se atingir o nível máximo predeterminado de concentração do gás ou até que a pressão de bolha do fluido seja igual à pressão de injeção estimada. Como complemento deste teste, um experimento tipo *flash* poderia ser executado para cada combinação de gás injetado e óleo.

No caso do teste tipo inchamento feito em nosso trabalho, a amostra de óleo é misturada com salmoura carbonatada. A seguir, o volume total da mistura é medido. Todas as medições dos volumes do inchamento são feitas na mesma condição de pressão e temperatura.

2.6. Simulação das Propriedades dos Fluidos

Um dos métodos mais usados na representação do comportamento de fases de um sistema é o uso das equações de estado (EOS), sendo as mais difundidas, as polinomiais cúbicas Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), da família Van der Waals (VDW). Atualmente, estas duas equações são as mais amplamente utilizadas na indústria de petróleo e gás, devido ao fato de incorporarem uma estrutura matemática relativamente simples, somado com a boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar. A qualidade dessas previsões tende a aumentar, quando a equação é ajustada com medições feitas nos próprios fluidos e nas condições que se aproximem às do campo.

Neste trabalho, o *WinProp* (versão Windows do CMGPROP) foi o programa utilizado para o ajuste dos parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson, 1978 (Computer Modelling Group Ltd., 2009), representada pela expressão:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+2vb-b^2}, \quad 2-6$$

onde P é a pressão do sistema, v é o volume molar do sistema, T é a temperatura do sistema e R , a chamada constante universal dos gases. Os parâmetros a e b , são os parâmetros da mistura, relacionados com a força de atração intermolecular e volume das moléculas respectivamente e são definidos a partir de parâmetros dos componentes puros pelas expressões:

$$a(T) = \frac{1}{N^2} * \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i * N_j * \sqrt{a_i \phi_i(T)} * \sqrt{a_j \phi_j(T)} * (1 - k_{ij}) \text{ e} \quad 2-7$$

$$b = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^n N_i * b_i, \quad 2-8$$

onde:

$$a_i = 0,45724 * \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}, \quad 2-9$$

$$b_i = 0,07779 * \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \text{ e} \quad 2-10$$

$$\phi = \left[1 + (0,37464 + 1,542264w_i - 0,269926w_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right]^2 \quad 2-11$$

Nas expressões anteriores, N representa o numero de moles, n o número total de componentes no sistema, o coeficiente k_{ij} representa um parâmetro de interação binária entre os componentes i e j , T_c e P_c são as temperaturas e pressões críticas respectivamente e w é o fator acêntrico definido como:

$$w_i = -1 - \log_{10} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{ci}} \right)_{T_{r_i}=0,7}, \quad 2-12$$

sendo que P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i e T_{r_i} a temperatura reduzida do componente i , definida como:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}, \quad 2-13$$

Um parâmetro fundamental a ser considerado na correção dos valores da equação, é o coeficiente k_{ij} . O parâmetro de interação binária tem como objetivo corrigir, para cada par de componentes, o desvio que apresenta o equilíbrio do sistema binário dos componentes i e j , visando obter um melhor ajuste da equação aos dados experimentais.

Outra modificação importante em equações de estado cúbicas consiste em melhorar a previsão do volume líquido saturado. Utiliza-se o conceito da translação de volume, introduzido por MARTIN (1979), onde basicamente, a idéia é corrigir o volume do líquido fornecido pela equação de estado usando uma correlação empírica, da forma:

$$v_{oldes} = v - c, \quad 2-14$$

onde v_{oldes} é o volume molar corrigido, v o volume molar calculado pela equação de estado e c é um fator de correção específico para cada componente. Ficou demonstrado por alguns autores (MARTIN, 1979) e (PÉNELOUX & RAUZY, 1982), que este tipo de correção não afeta a previsão de pressões de vapor já obtidas pela equação de estado não transladada.

As equações cúbicas de estado geralmente não prevêm com precisão dados de laboratório de misturas óleo-gás sem o ajuste de seus parâmetros. É uma prática frequente o ajuste das propriedades: temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), massa molecular (M) das frações pesadas, coeficiente de interação binária k_{ij} e volume molar corrigido (v_{oldes}); para alcançar a concordância com os dados experimentais.

Para o cálculo e correção dos parâmetros necessários, o *WinProp* usa o procedimento de regressão, no qual, a partir da lista de parâmetros especificados, o procedimento ordena os parâmetros de tal forma que os mais sensíveis são usados primeiramente (AGARWAL *et al.*, 1987). O cálculo da regressão é focado em minimizar a função objetivo, representada pela Equação 2-15.

$$F = \sum_{i=1}^n \left[p_i * \frac{(x_{i,calc} - x_{i,med})}{x_{i,med}} \right]^2, \quad 2-15$$

onde $X_{i,calc}$ e $X_{i,med}$ correspondem respectivamente ao valor calculado e ao medido, sendo p_i o peso associado a cada dado ou grupo de dados.

3. MATERIAS E METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e as diferentes etapas da metodologia experimental utilizada para o estudo e a obtenção, tanto teórica como experimental, de todos os parâmetros de interesse neste trabalho.

3.1. Materiais Utilizados

Os fluidos utilizados nos ensaios envolvem um óleo morto de 29 °API, oriundo da Bacia de Santos, e hidrocarbonetos gasosos; com as composições conforme apresentadas na Tabela 3-1. Para realizar os testes em condições de reservatórios, são misturados numa recombinação o óleo morto, o hidrocarboneto gasoso e o octano (C₈). Após a recombinação, o óleo vivo apresentou 7,3% molar de CO₂.

Além do óleo e do gás e octano, os demais fluidos utilizados nos experimentos foram, dióxido de carbono gasoso (CO₂) e salmoura cuja concentração é definida como sendo igual a 200.000 ppm. Para a obtenção da salmoura são necessários água destilada e cloreto de sódio (NaCl).

Tabela 3-1: Composição mássica do óleo morto e do gás.

Componentes	Óleo [% <i>massica</i>]	Gás [% <i>massica</i>]
CO ₂		21,48
N ₂		1,40
C ₁		57,23
C ₂		2,92
C ₃		9,73
C ₄		7,24
C ₁₀	6,49	
C ₁₁	7,91	
C ₁₂	7,37	
C ₁₃	6,77	
C ₁₄	5,98	
C ₁₅	6,79	
C ₁₆	7,25	
C ₁₇	5,59	
C ₁₈	4,55	
C ₁₉	4,81	
C ₂₀	3,48	
C ₂₁	3,02	
C ₂₂	3,13	
C ₂₃	2,85	
C ₂₄	3,30	
C ₂₅	3,78	
C ₂₆	3,05	
C ₂₇	2,76	
C ₂₈	2,93	
C ₂₉	2,41	
C ₃₀	1,71	
C ₃₁	0,94	
C ₃₂	1,06	
C ₃₃	0,75	
C ₃₄	0,52	
C ₃₅	0,59	
C ₃₆	0,22	
Total	100	100

3.2. Equipamento Experimental

Para a realização dos testes do laboratório foram utilizados diferentes equipamentos e acessórios auxiliares. Nas coletas e medições dos volumes dos líquidos foram empregadas diversas provetas das empresas *Labor-Quimi* e *Uniglas*. A menor destas está graduada para a faixa de volumes desde 0,1 até $5 \text{ cm}^3 \pm 0,05 \text{ cm}^3$ e a maior para a faixa desde 5 até $500 \text{ cm}^3 \pm 5 \text{ cm}^3$. As medições de massa foram feitas com uma balança digital Adventurer do fornecedor Ohaus capaz de medir desde 0,01 até $4100 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$.

Os recipientes para os fluidos são cilindros de aço inoxidável, das empresas *Schlumberger*, *Ruska* e *USIESP*, com volumes de 500, 600 e 1.000 cm^3 respectivamente, todos projetados para suportarem até 15.000 psi e $200 \text{ }^\circ\text{C}$; sendo denominados de cilindros ou garrafas PVT (Figura 3-1). Cada um possui dois compartimentos separados por um pistão flutuante, um com fluido hidráulico (Conosol) conectado à bomba e outro com o fluido do processo. Nas tampas localizadas nos extremos do cilindro, são feitas as conexões que permitem o escoamento dos fluidos nos dois sentidos, tanto para dentro como para fora do cilindro.



Figura 3-1: Garrafas PVT.

Para garantir uma maior precisão nas condições PVT nos experimentos, foi usada uma célula PVT visual, fornecida pela *Schlumberger (PVT System)* (Figura 3-2). A célula foi projetada para um volume total de 135.6 cm^3 , a pressão de trabalho é até 15.000 psi , e a temperatura de trabalho é desde -30 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluido do processo entra e sai da célula pela parte inferior, onde está localizado o agitador magnético, que ajuda a misturar os fluidos. Acima do fluido de processo encontra-se o pistão flutuante e acima dele o fluido hidráulico, que sai e

entra à célula pela parte superior da mesma. Todo esse sistema pode ser visto em seu interior através da janela visual. (Figura 3-3). Uma vídeo-câmera de alta resolução (Figura 3-4) fica posicionada na frente da célula, com o objetivo de registrar, com altíssima precisão, leituras do nível dos fluidos, para calcular seus volumes com precisão da ordem de 10^{-3} cm^3 .

Para a injeção, pressurização e despressurização dos fluidos, foi usada uma bomba de alta pressão fabricada pela *Schlumberger (High-Pressure Displacement Pumps, 500 cc, 20 ksi)* (Figura 3-5). Com essa bomba é possível medir variações de volume de $0,01 \text{ cm}^3$ e pressões desde 1 até 20.000 *psi*. O equipamento tem acoplado um laptop com o software *DBR Pump Controls* da mesma *Schlumberger* para a aquisição dos dados e monitoramento dos parâmetros de pressão, volume e vazão (Figura 3-6). Como um controle auxiliar na pressão foi também instalado nas linhas um manômetro *CMM* do fabricante *Heise* projetado para suportar temperaturas entre -32 e 52 °C e medir pressões desde 30 até 10.000 *psi* com precisão de $\pm 0,1\%$.



Figura 3-2: Sistema completo da célula PVT.



Figura 3-3: Célula PVT.

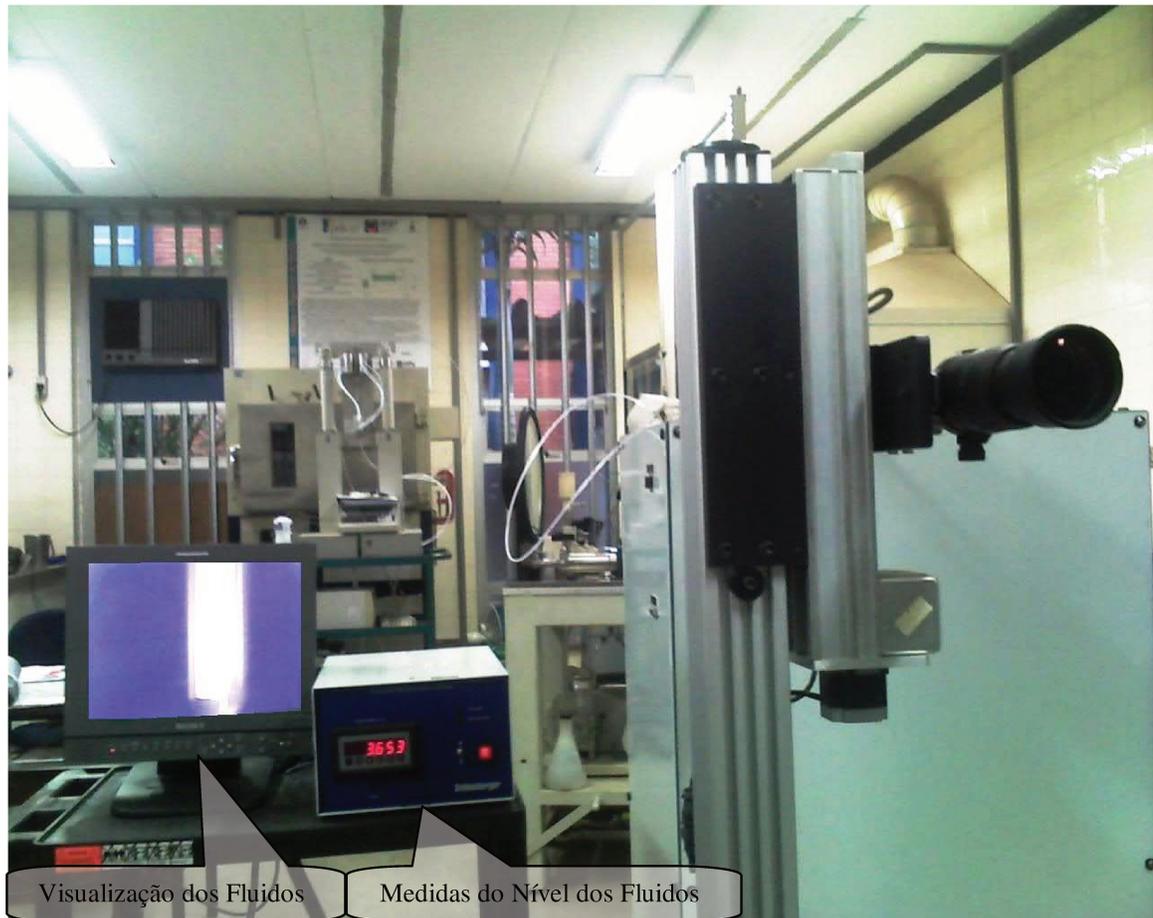


Figura 3-4: Vídeo-câmera.



Figura 3-5: Bomba de alta pressão.



Figura 3-6: Painel software de controle e aquisição de dados, DBR.

Para prover a temperatura desejada nos cilindros, estes foram envolvidos em mantas térmicas conectadas a controladores de temperatura. Um dos controladores é do fabricante *Tholz*, modelo *MDH*, capaz de controlar e fornecer temperaturas desde -50 até 660 °C $\pm 0,2\%$. Outro controlador usado nos experimentos é do fornecedor *Novus*, modelo *N480D*, capaz de medir valores entre -200 e 530 °C $\pm 0,2\%$.

As medições experimentais das propriedades do óleo foram feitas com ajuda de um conjunto de equipamentos. Para coletar e medir os volumes das amostras de gás, foi utilizado um gasômetro da empresa *Core Lab*, de pistão de mercúrio (Figura 3-7); capaz de medir volumes desde 5 até 3500 cm^3 . As medidas de viscosidade foram feitas com o viscosímetro de alta pressão *Viscolab PVT* do fabricante *Cambridge Viscosity*, capaz de medir viscosidades entre 0,2 e 10.000 $cp \pm 1\%$ (Figura 3-8); projetado para suportar pressões até 20.000 psi e temperaturas desde -30 até 190 °C e 20.000 $psi \pm 0,01$ °C.



Figura 3-7: Gasômetro.



Figura 3-8: Viscosímetro de alta pressão.

Para a preparação dos fluidos utilizados nos testes, a salmoura foi desaerada com um desaerador magnético do fornecedor *Fisatom*, modelo 753A e uma bomba da empresa *Oerlikon Leybold Vacuum* do modelo *TRIVAC D8B*. Nas medições das densidades, tanto para a salmoura como para o óleo vivo, utilizou-se um densímetro *DM4500*, do fabricante *Anton Paar*, (Figura 3-9), capaz de medir densidades desde 0 até $3 \text{ g/cm}^3 \pm 5 * 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, nas temperaturas entre 0 e $90 \text{ °C} \pm 0,03 \text{ °C}$. O densímetro tem conectado uma célula externa *DMA HP* de alta pressão projetada para até 10150 psi , capaz de ler densidades desde 0 até $3 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ e nas temperaturas entre -10 e $200 \text{ °C} \pm 0,05 \text{ °C}$.



Figura 3-9: Densímetro com célula externa de alta pressão.

Neste trabalho, a execução dos experimentos transcorreu sob condições de pressões elevadas, para isso, assim como os equipamentos utilizados, o sistema de conexões entre eles

também deve ser capaz de suportar ditas condições. Para fazer a comunicação entre as garrafas e com os equipamentos, foram utilizadas linhas inoxidáveis de alta pressão, do fabricante *High Pressure Equipment* capazes de suportar pressões de até 15.000 *psi*.

As válvulas que permitem e controlam a passagem dos fluidos entre as linhas são válvulas *Taper Seal Needle*, da empresa *High Pressure Equipment*. As válvulas são capazes de suportar até 15.000 *psi* e temperaturas máximas por encima de 90 °C. Também formam parte do sistema de conexões, as válvulas *Pipe Low Pressure Needle* fornecidas pela *Autoclave Engineers*, capazes de suportar até 15.000 *psi* e temperaturas entre -17 e 204 °C.

3.3. Metodologia de Trabalho

O procedimento experimental baseia-se na execução de quatro etapas para a o estudo do coeficiente de partição do CO₂ entre a salmoura e o óleo. Primeira, a preparação dos fluidos. Segunda, a caracterização dos fluidos. Terceira, os testes de inchamento por dissolução de CO₂. Quarta, e ultimo etapa, a determinação do coeficiente de partição do CO₂ entre as fases óleo e água, na temperatura do reservatório e na pressão definida para a pressão de injeção da salmoura carbonatada.

Como um procedimento auxiliar, mas ao mesmo tempo fundamental, é necessário estudar o comportamento e as propriedades dos fluidos, assim como estimar as quantidades iniciais a serem misturadas para obter leituras mensuráveis das variações de volume da mistura final. Para isso, é aplicado um processo iterativo onde, antes da execução, é feita a simulação dos experimentos e depois, é feito o ajuste teórico das propriedades dos fluidos com os parâmetros obtidos experimentalmente. Neste procedimento é utilizada a equação de estado de Peng-Robinson (1978), mediante o programa de modelagem de propriedades de fluidos e comportamento de fases *WinProp*, da *CMG (Computer Modelling Group LTD,)* versão 2009.10.

3.3.1. Preparo dos Fluidos

Para a realização dos experimentos é necessário preparar dois dos fluidos que serão utilizados: o petróleo do reservatório e a salmoura carbonatada. Para ambos os fluidos, depois de preparados, é necessário realizar primeiro um processo de aquecimento e depois de pressurização.

Durante o processo de aquecimento, as garrafas são conectadas à bomba para realizar o controle da pressão. Ao mesmo tempo, os cilindros são colocados nas mantas térmicas conectadas aos controladores de temperaturas, providenciando o aquecimento em escada de temperatura, até a temperatura desejada. Uma vez estabilizada a temperatura, é feita a pressurização da amostra até a pressão final planejada.

Recombinação para obter o petróleo do reservatório:

Simulação:

Para a obtenção teórica da composição do óleo vivo, recombina-se no *WinProp*, nas condições de pressão e temperatura do reservatório, a composição do óleo morto com a do hidrocarboneto gasoso (Item 3.1), utilizando-se o dado de campo da razão gás-óleo do reservatório em estudo. A composição obtida é definida como a composição do óleo vivo e utilizada para a simulação dos outros testes.

Procedimento experimental:

Baseado na razão gás-óleo de campo do reservatório em estudo, os volumes correspondentes de cada componente são misturados. Inicialmente, numa garrafa PVT G1, é colocada uma amostra de óleo morto com uma amostra de octano. Posteriormente, o gás pressurizado é injetado na mesma garrafa G1.

Para obter a recombinação nas condições de reservatório, a mistura precisa ser aquecida até a temperatura do reservatório e pressurizada até a pressão do reservatório. Para ajudar na solubilização absoluta do gás e atingir o equilíbrio da amostra recombinada, a garrafa é agitada em intervalos de tempos.

Preparação da salmoura carbonatada:

Simulação:

Utilizando-se *WinProp*, determina-se a concentração de CO₂ na salmoura carbonatada saturada, à pressão de injeção e à temperatura do reservatório, para evitar a presença de uma fase de CO₂ livre. Ficando assim definida a composição da salmoura carbonatada, a ser usada na simulação dos testes e nos próprios experimentos.

Procedimento experimental:

Primeiramente, mistura-se água destilada com cloreto de sódio (baseado na concentração desejada), desaeira-se a mistura e coloca-se numa garrafa PVT G2. Enquanto isso, o gás CO₂ é carregado numa garrafa G3 e a mistura final será preparada em outra garrafa (G4).

Em seguida, os três cilindros (G2, G3 e G4) são aquecidos e pressurizados até as condições de injeção, que permanecem invariáveis até o final da preparação da salmoura carbonatada. Imediatamente, na garrafa PVT G4 são injetados a salmoura e o CO₂ nas proporções determinadas teoricamente no software *WinProp* para a razão de solubilidade nessas condições de injeção.

Após a injeção, com o objetivo de ajudar a solubilizar o CO₂ na salmoura, a garrafa G4 é agitada por intervalos de tempo. O procedimento de injeção é explicado mais detalhadamente no final do Item 3.3.4, numa metodologia geral para a injeção dos fluidos durante os experimentos (Figura 3-11).

3.3.2. Caracterização Experimental dos Fluidos e Simulação das Propriedades do Óleo

Um aspecto fundamental no desenvolvimento da pesquisa é a realização das previsões dos experimentos mediante a simulação. O segredo de uma simulação de processos bem sucedida está em fazer o melhor ajuste possível das propriedades dos fluidos envolvidos. Baseado nisso, pode ser afirmado que o primeiro passo, para obter previsões confiáveis, é fazer uma ampla caracterização dos fluidos envolvidos. Uma vez feita a caracterização, se faz o ajuste de seus parâmetros no simulador.

Teste de liberação flash:

Como parte da caracterização experimental, o óleo obtido da recombinação nas condições do reservatório é submetido ao teste convencional de liberação tipo *flash*. Para manter a temperatura do experimento, o cilindro G1 é mantido na manta térmica à temperatura do reservatório.

Determinação da pressão de bolha:

Numa primeira etapa do experimento, a pressão começa com a pressão inicial do reservatório e vai sendo diminuída em patamares. Durante o experimento a garrafa é agitada para ajudar a atingir o equilíbrio da mistura em cada nova condição de pressão. Com ajuda da bomba registra-se o valor da pressão e do volume total em cada ponto. Com este procedimento, consegue-se determinar a pressão de bolha (p_b) do óleo.

Determinação da razão gás-óleo e do fator volume-formação do óleo:

Numa segunda etapa, o cilindro G1 é conectado à bomba por um lado e conectado a uma proveta e ao gasômetro conjuntamente pelo outro lado. Para manter a pressão da mistura e partindo da pressão inicial do reservatório, a bomba é programada para uma injeção isobárica. Em seguida, a válvula da garrafa pelo lado da mistura é aberta cuidadosamente e uma pequena amostra é liberada até as condições atmosféricas.

Na bomba é registrado o volume injetado pela bomba, que corresponde ao volume (nas condições do reservatório) da pequena amostra monofásica que saiu da garrafa. Uma vez nas condições de superfície, a amostra passa a ser bifásica ficando separada em óleo e gás. O volume de óleo é coletado e medido na proveta (Figura 3-10) e o volume de gás é coletado e medido no gasômetro. Com este procedimento, consegue-se determinar o fator volume-formação inicial do óleo (B_{oi}) e a razão gás-óleo inicial (RGO_i).

Na terceira etapa é repetido o mesmo procedimento da segunda, só que desta vez a pressão da garrafa G1 é mantida num valor imediatamente superior à pressão de bolha. Desta vez o parâmetro determinado é o fator-volume formação do óleo no ponto de bolha (B_{ob}) e é conferida a razão gás-óleo inicial calculada na etapa anterior.



Figura 3-10: Coleta da amostra de óleo no teste *flash*.

Medições experimentais dos parâmetros dos fluidos

Medições de densidade:

Para o estudo da densidade, são feitas medições pontuais do óleo em três condições diferentes e da salmoura em condições atmosféricas. Primeiramente, é injetada no densímetro uma amostra da garrafa G1, na temperatura do reservatório e na pressão inicial, para fazer a leitura da densidade do óleo nessas condições. Depois, mantendo a temperatura constante, é feita outra leitura da densidade, mas desta vez numa pressão imediata superior ao ponto de bolha. Finalmente, é carregada uma amostra de óleo nas condições atmosféricas para obter a densidade na última condição. Este último procedimento é feito com o óleo morto antes da recombinação e o óleo morto procedente do petróleo recombinação. Posteriormente, é carregada uma amostra da salmoura em condições atmosféricas e a densidade é medida.

Medições de viscosidade:

Com o fim de conhecer a viscosidade do óleo, uma amostra da garrafa G1 é injetada no viscosímetro. São registradas as medições de viscosidade da amostra nas condições de temperatura do reservatório e no intervalo de pressão desde a pressão inicial do reservatório até uma pressão ligeiramente acima do ponto de bolha, para manter a condição monofásica da mistura. Para se obter uma caracterização mais completa, em outra amostra do mesmo fluido, é feita a medição da viscosidade do óleo morto, nas condições atmosféricas.

Ajuste das propriedades do óleo

Neste trabalho, a caracterização dos fluidos no laboratório é feita basicamente mediante o experimento de liberação *flash* e medições experimentais das propriedades dos fluidos. Já a predição do comportamento do óleo vivo no *WinProp* é monitorada através do cálculo da pressão de saturação, do teste do separador, do cálculo dos parâmetros do fluido em fase única e do cálculo das propriedades do fluido em duas fases. As propriedades analisadas nestes experimentos são: pressão de saturação, razão gás-óleo inicial, fator-volume formação do óleo, densidade API, densidade do óleo na pressão de saturação e na pressão inicial e viscosidade do óleo na pressão inicial, de saturação e condições de superfície.

3.3.3. Testes Experimentais do Inchamento da Mistura da Salmoura Carbonatada com o Óleo do Reservatório

Simulação:

Uma vez feito o ajuste das propriedades dos fluidos, é modelada no *WinProp*, a mistura do óleo recombinado com a salmoura carbonatada, para determinar os volumes a serem misturados de cada fluido, nas condições da injeção. Na Figura 3-11, apresenta-se o primeiro dos três fluxogramas a seguir para a determinação dos volumes a serem misturados nos experimentos.

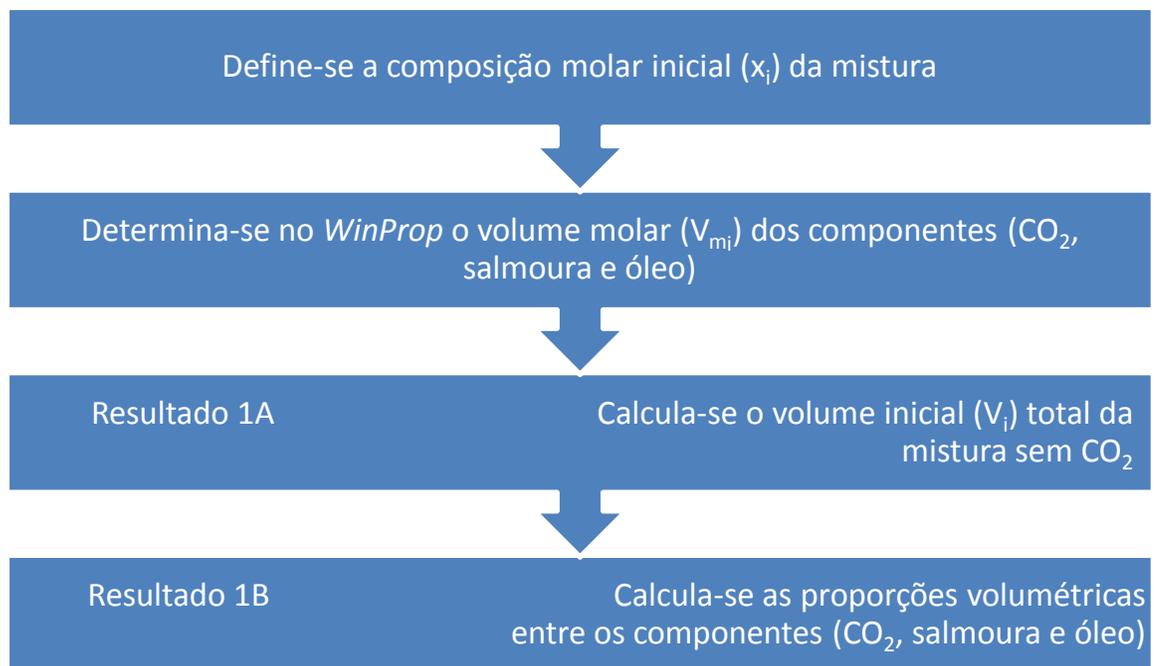


Figura 3-11: Determinação da proporção volumétrica entre os componentes.

Inicialmente, define-se a composição molar (x_i) da mistura para grandes proporções de salmoura carbonatada e pequenas de óleo recombinado, tentando garantir a maior quantidade de CO_2 nelas. A primeira composição é definida como sendo na fração 0,01 molar de óleo e 0,99 molar de salmoura carbonatada (Teste I). A segunda é definida como 0,04 molar de óleo e 0,96 molar de salmoura carbonatada (Teste II). A terceira e última proporção é de 0,07 molar de óleo e 0,93 molar de salmoura carbonatada (Teste III). Lembrando, que a composição molar da salmoura carbonatada é invariável de acordo com a concentração de dióxido de carbono determinada anteriormente (Item 3.3.1).

Depois, conhecendo-se a fração molar (x_i) de cada um dos componentes e, a partir de seus volumes molares (V_{m_i}) determinados no *WinProp*, é calculado o volume total inicial (V_i) da mistura e dos componentes, nas condições da injeção, e com isso a proporção volumétrica a ser misturada (Tabela 3-2).

Tabela 3-2: Exemplo dos volumes iniciais nas condições de injeção para o Teste I.

Componentes	x_i	V_{m_i}	V_i
CO₂	x	$V_{m_{CO_2}}$	$\frac{V_s}{\text{constante } (a)}$
Salmoura	$0,99 - x$	V_{m_s}	V_s
Óleo	$0,01$	V_{m_o}	$\frac{V_s}{\text{constante } (b_1)}$
Mistura sem CO₂	$1,00$	-	$V_s + V_o$

Uma vez que o óleo e a salmoura carbonatada são colocados em contato, na salmoura carbonatada tem lugar a liberação do CO₂ que é dissolvido pelo óleo; sendo que o dióxido de carbono é mais solúvel no óleo e tem maior afinidade por ele do que pela água. No fluxograma da Figura 3-12, são abordados os passos desenvolvidos após misturar a salmoura e o óleo no *WinProp*.

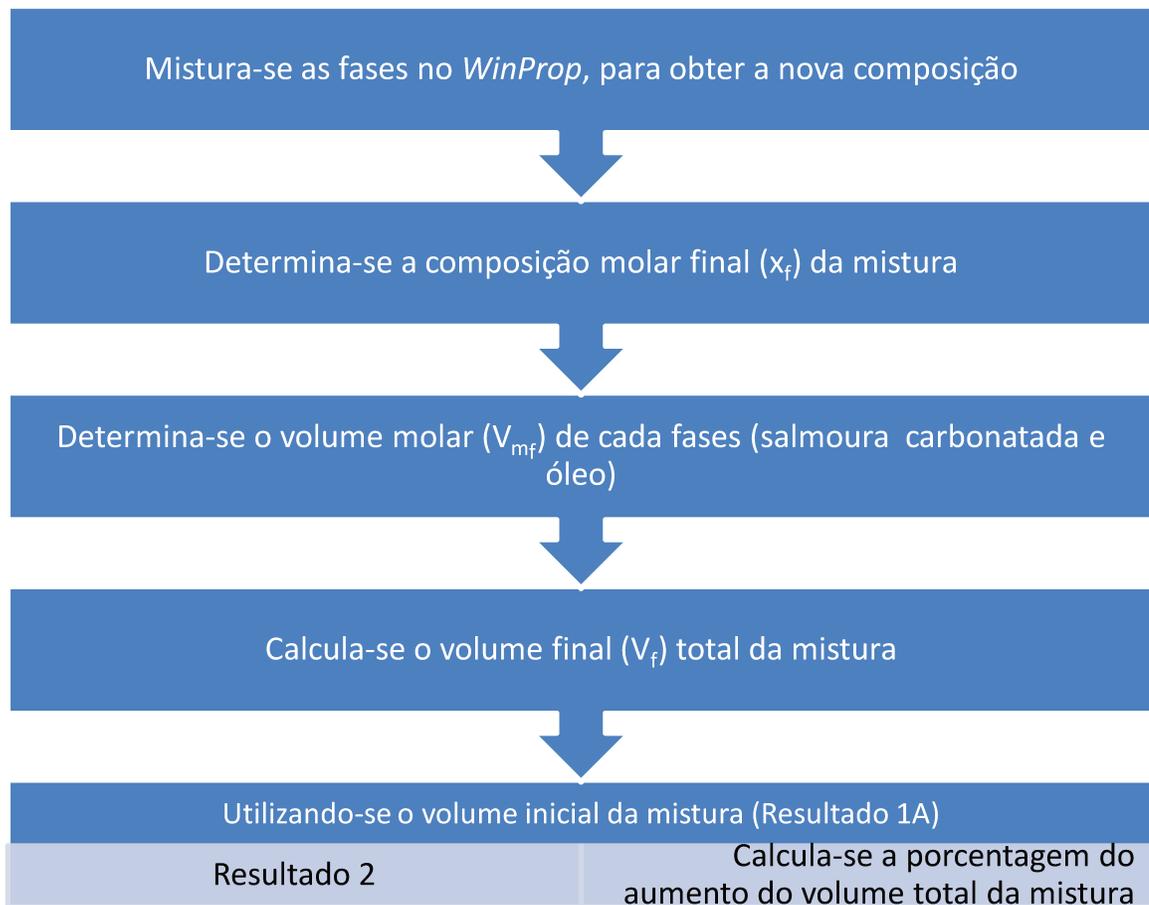


Figura 3-12: Determinação da porcentagem do aumento do volume inicial da mistura.

Os resultados obtidos a partir da transferência de CO_2 entre as fases são novas composições, novas frações molares (x_f), novos volumes molares (V_{mf}) e por consequência, novos volumes (V_f) para cada uma das fases e para a mistura total (Tabela 3-3). Com esses novos valores, é possível determinar de forma relativa, quanto aumenta o volume total da mistura (V_t final) em relação à mistura óleo–salmoura, sem CO_2 (V_t inicial).

Tabela 3-3: Exemplo dos volumes finais nas condições de injeção para o Teste I.

Componentes	x_f	V_{mf}	V_f
Salmoura com CO ₂	y_I	V_{m_s}	V_{sc}
Óleo com CO ₂	$1,00 - y_I$	V_{m_o}	V_o
Mistura com CO ₂	1,00	-	$V_{sc} + V_o$

Na Figura 3-13, é apresentado o fluxograma dos últimos passos na determinação dos volumes iniciais a serem misturados nos experimentos.

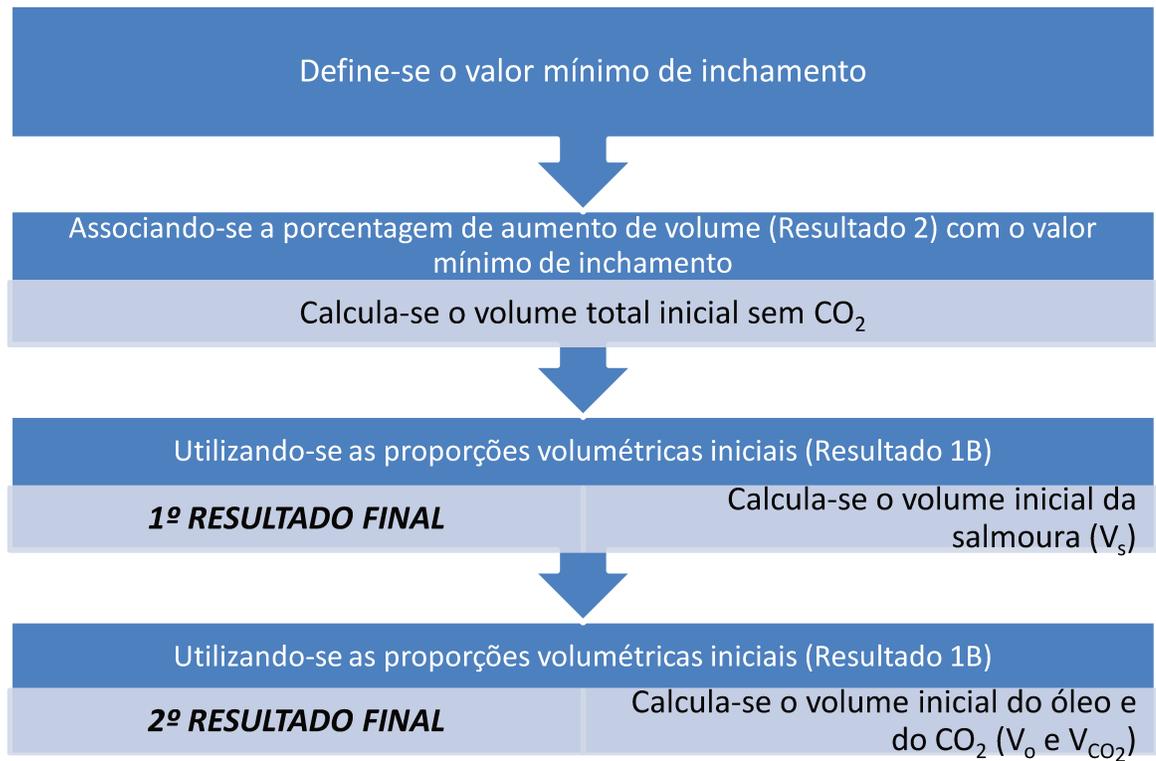


Figura 3-13: Determinação dos volumeis iniciais a serem utilizados nos experimentos.

Para garantir leituras mensuráveis dessa variação no volume total da mistura, a porcentagem de aumento calculada deve reproduzir o valor definido como a leitura mensurável mínima. Então, partindo-se do valor definido para o aumento mínimo de volume e de sua porcentagem associada, calcula-se num processo inverso o volume inicial total da mistura óleo-

salmoura, sem CO₂ (V_t inicial). Uma vez definido o volume total inicial e usando-se as razões volumétricas da Tabela 3-2, é possível determinar os volumes de salmoura (V_s inicial) iniciais necessários para obter o aumento mensurável no volume final da mistura (V_t final).

A determinação dos volumes é feita para cada uma das três combinações de salmoura e óleo, mencionadas anteriormente (Testes I, II e III). Com o objetivo de facilitar a execução dos experimentos, o volume inicial da salmoura sem CO₂ (V_s inicial) é fixado para os três casos.

Visando obter as maiores leituras possíveis, é escolhido o maior dos três volumes iniciais calculados para a salmoura. Mantendo esse volume constante para os três casos e usando as proporções volumétricas iniciais para cada caso específico (Tabela 3-2), são determinados os volumes iniciais de óleo (V_o inicial) e de CO₂ (V_{CO_2} inicial) para cada uma das três combinações de salmoura e óleo. Uma vez determinados os volumes iniciais, são misturadas experimentalmente as fases água e óleo e é medido o volume final total da mistura (Tabela 3-4). Vale destacar que quando o experimento é feito na célula PVT, o volume final medido é o volume final de cada fase em separado (salmoura carbonatada e óleo vivo com CO₂).

Tabela 3-4: Teste de inchamento da mistura da salmoura carbonatada com o óleo do reservatório.

Injeções	I	II	III
x_{sc}	0,99	0,96	0,93
x_o	0,01	0,04	0,07
V_s inicial	V_s		
V_{CO_2}	$\frac{V_s}{\text{constante (a)}}$		
V_o inicial	$\frac{V_s}{\text{constante (b}_I)}$	$\frac{V_s}{\text{constante (b}_{II})}$	$\frac{V_s}{\text{constante (b}_{III})}$
Volume final da mistura	V_{tI}	V_{tII}	V_{tIII}

Procedimento experimental:

Os testes do inchamento da mistura encontram-se divididos em três etapas de injeção e medição de volumes. Para a realização das primeiras medições de volumes, são misturados numa garrafa PVT ou numa célula PVT, os volumes determinados no *WinProp* para uma composição molar de 99% de salmoura e 1% de óleo (Teste I). Depois, mantendo invariável o volume da salmoura, é colocado o volume de óleo correspondente para os 4% molar na mistura (Teste II); sendo possível a realização das novas medições de volumes. Finalmente, o processo é repetido para o volume de óleo correspondente aos 7% molar na mistura (Teste III).

Todo o teste de inchamento completo foi realizado duas vezes em duas montagens de equipamentos diferentes. O primeiro sistema, formado pelas garrafas PVT e a bomba de alta pressão. O segundo sistema, além das garrafas PVT e a bomba de alta pressão, inclui também a célula PVT.

Experimento no sistema de garrafas PVT:

Na Figura 3-14, pode ser observado o primeiro esquema dos equipamentos preparados para a realização dos ensaios. Na montagem do equipamento temos a garrafa da salmoura (G2), a garrafa de CO₂ (G3), a garrafa de salmoura carbonatada (G4), a garrafa do óleo vivo (G1) e a garrafa onde fica a mistura final (G5).

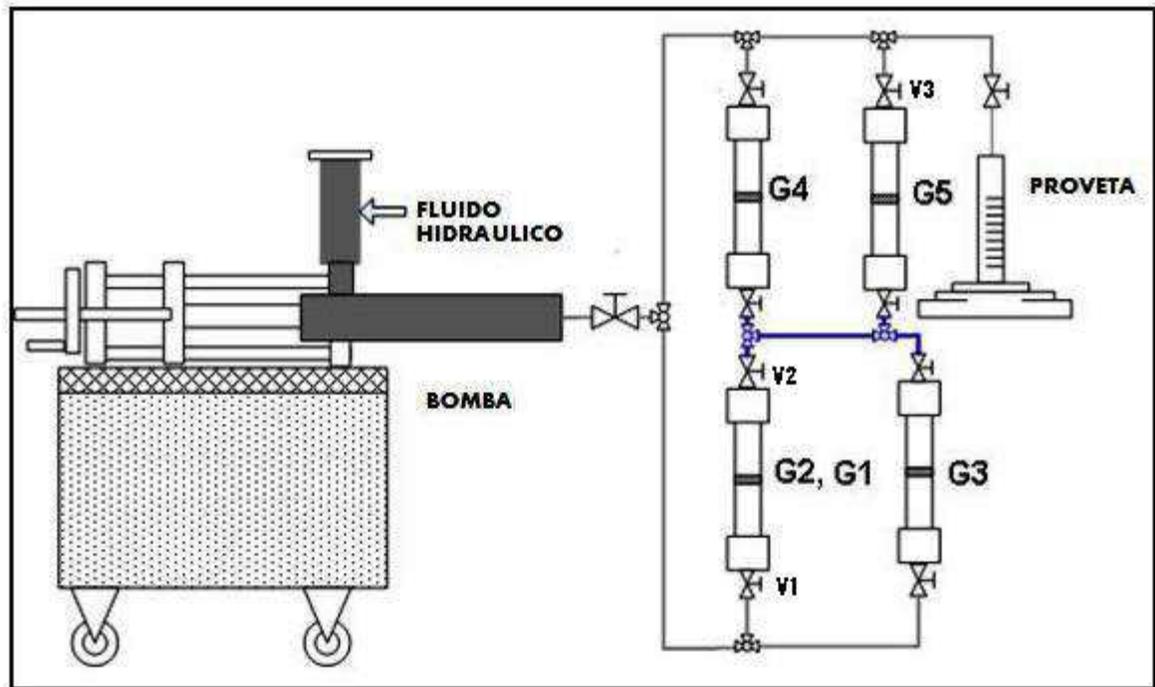


Figura 3-14: Esquema do equipamento dos testes com garrafas PVT.

Durante todo o experimento cuida-se de manter a temperatura constante e igual à do reservatório e que a pressão não fosse menor do que a pressão de injeção, para evitar que a salmoura liberasse mais CO_2 e este passasse para o óleo. Para isso, todas as garrafas PVT, tanto as que injetam como a que recebe, são mantidas nas mantas térmicas controladas à temperatura do reservatório. Uma vez estabilizada a temperatura, a bomba e as garrafas são também estabilizadas à pressão de injeção, antes de começar o processo.

Já durante o processo, o volume injetado é controlado pela bomba numa injeção automática, onde o fluido hidráulico entra na garrafa pela Válvula V1 e empurra o pistão, que por sua vez empurra o fluido da mistura, que sai pela Válvula V2 e entra na garrafa final. A partir desse momento todo o sistema fica aberto e conectado, começando na bomba, seguindo na garrafa que injeta e terminando na garrafa que recebe.

Enquanto o fluido está sendo adicionado, a pressão, que é registrada na bomba, vai aumentando. Para manter o controle da pressão constante na garrafa que recebe, é aberta a Válvula V3, por onde não está entrando mistura, para que o fluido hidráulico saia para a proveta até estabilizar na pressão de injeção de novo. Dessa forma é possível fazer o controle do volume

que sai da garrafa; primeiro é coletado na proveta e depois é pesado na balança, para assim, poder calcular o volume da mistura dentro da garrafa que recebe.

Após a injeção, todas as válvulas são fechadas e segue um período de agitação da garrafa G5 para ajudar a transferência do CO₂ da salmoura para o óleo. Posteriormente, a garrafa é conectada à bomba pela parte do fluido hidráulico para medir sua pressão. Sendo que um aumento na pressão corresponde a um inchamento da mistura. Nesse caso a bomba é programada para recuar o pistão automaticamente e aliviar a pressão até a pressão de injeção mediante a expansão do fluido. Todo o volume que sai da garrafa e retorna para a bomba é registrado, sendo possível então calcular o volume final da mistura dentro da garrafa.

Experimento na célula PVT:

Na Figura 3-15, pode ser observado o segundo esquema dos equipamentos preparados para a realização dos ensaios. Na montagem do equipamento temos a garrafa da salmoura (G2), a garrafa de CO₂ (G3), a garrafa do óleo vivo (G1) e a célula PVT onde fica a mistura final.

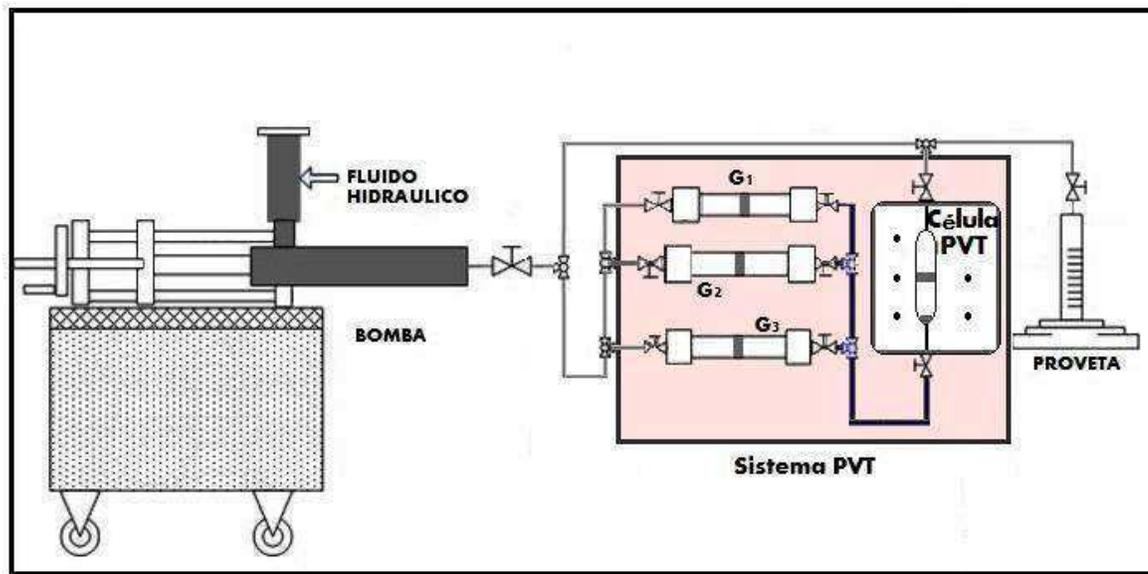


Figura 3-15: Esquema do equipamento dos testes com célula PVT.

Igualmente ao caso anterior, cuida-se para que a pressão não diminuísse da pressão de injeção, para evitar que a salmoura liberasse mais CO₂ e este passasse para o óleo. A fim de manter a temperatura, todas as garrafas são colocadas dentro da célula que é mantida à

temperatura do reservatório. Uma vez estabilizada a temperatura, a bomba, as garrafas e a célula são também estabilizadas à pressão de injeção, antes de começar o processo.

Já durante o processo, o volume injetado é controlado pela bomba numa injeção automática, onde o fluido hidráulico entra na garrafa por uma válvula e empurra um pistão, que por sua vez empurra o fluido da mistura, que entra na célula. A partir desse momento todo o sistema fica conectado, começando na bomba, seguindo na garrafa que injeta e terminando na célula PVT.

Enquanto o fluido é adicionado, a pressão do cilindro, registrada na bomba, aumenta. Para manter o controle da pressão constante, a válvula de saída da célula é aberta, para que o fluido hidráulico saia para a proveta, até estabilizar na pressão de injeção de novo.

Após da injeção, todas as válvulas são fechadas e segue um período de agitação da mistura, ligando-se o agitador magnético da célula, para ajudar a transferência do CO₂ da salmoura para o óleo. Posteriormente, a célula é conectada à bomba pela parte do fluido hidráulico para medir sua pressão. Sendo que um aumento na pressão corresponde a um inchamento da mistura. Nesse caso a bomba é programada para recuar o pistão automaticamente e aliviar a pressão até a pressão de injeção mediante a expansão do fluido. Uma vez finalizado o processo de injeção, com ajuda da câmera, são feitas as leituras dos níveis de ambas as fases, água e óleo; sendo possível então calcular o volume de cada fase dentro da célula.

3.3.4. Determinação do Coeficiente de Partição do CO₂ entre as Fases Óleo e Água

Para a determinação do coeficiente de partição do dióxido de carbono entre as fases água e óleo, a ferramenta fundamental usada neste trabalho é o inchamento que o CO₂ provoca quando dissolvido nessas fases. Na análise dos inchamentos, são contemplados três tipos de inchamentos com CO₂: o inchamento da mistura óleo-salmoura (experimento abordado no Item 3.3.3) e os inchamentos das fases separadas, da salmoura e do óleo do reservatório (testes auxiliares abordados a seguir). Finalmente, numa equação são combinados os resultados dos três inchamentos. Todo o estudo, tanto os testes como os cálculos do coeficiente de partição, são feitos para a condição de: temperatura do reservatório e pressão de injeção da salmoura carbonatada.

Fator de inchamento da salmoura e do óleo vivo:

Com o objetivo de estudar os inchamentos da salmoura e do óleo é feita a determinação dos fatores de inchamentos para as duas fases com CO₂. Para isso, são projetados os experimentos de inchamento de óleo com CO₂ e inchamento de salmoura com CO₂. Nestes experimentos, como nos anteriores, também é necessário calcular os volumes mínimos a serem misturados para obter leituras mesuráveis durante os experimentos. Para essa determinação de volumes nas condições de injeção utiliza-se a representação da mistura do óleo recombinedo com a salmoura carbonatada, já feita anteriormente no *WinProp*.

No Item 3.3.3, a análise dessa simulação foi limitada à óptica do inchamento da mistura total óleo–salmoura. Neste item, partindo da mesma simulação, é feita outra análise, desde a óptica dos inchamentos da salmoura e do óleo separados. Através de quatro fluxogramas, apresentam-se os passos a seguir para a determinação dos volumes iniciais a serem utilizados nos experimentos dos inchamentos da salmoura e do óleo vivo por separados. Na Figura 3-16, apresenta-se o primeiro fluxograma, que determina no *WinProp* o volume inicial de cada um dos componentes num mol da mistura.

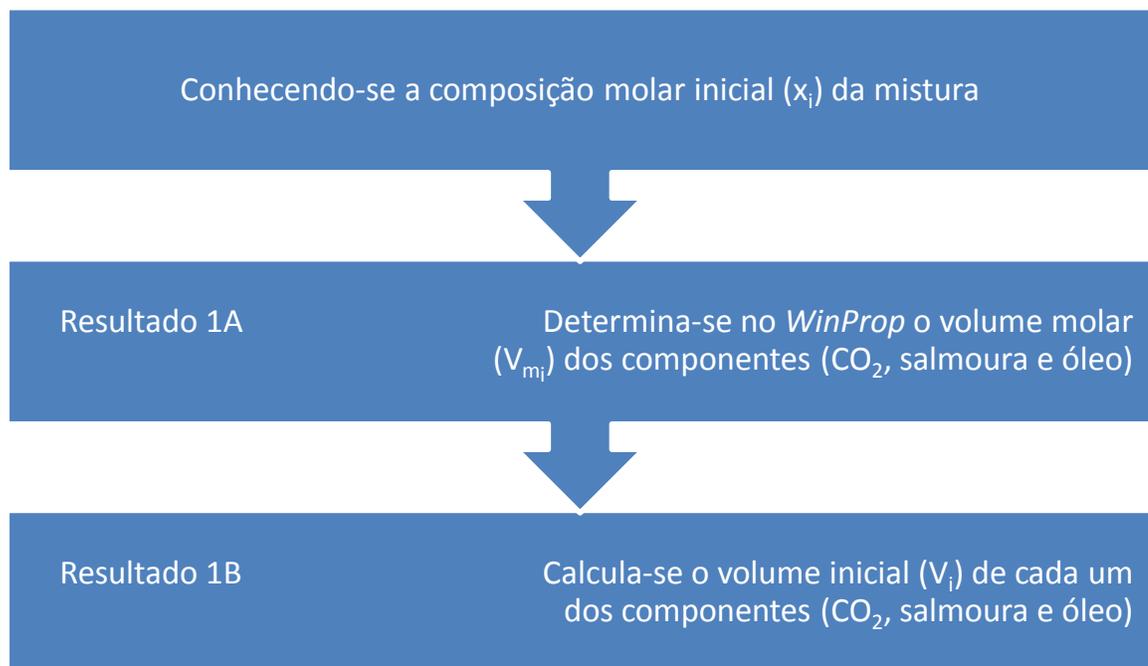


Figura 3-16: Determinação do volume inicial de cada um dos componentes num mol de mistura.

Na simulação desse experimento, dada a fração molar (x_i) dos componentes envolvidos foram determinados no *WinProp* seus volumes molares (V_{m_i}). Depois, calculou-se o volume inicial (V_i) de cada um deles, nas condições da injeção (Tabela 3-5).

Tabela 3-5: Volumes iniciais nas condições de injeção para o Teste I.

Componentes	x_i	V_{m_i}	V_i
CO₂	x	$V_{m_{CO_2}}$	V_{CO_2}
Salmoura	$0,99 - x$	V_{m_s}	V_s
Óleo	$0,01$	V_{m_o}	V_o

Após misturar a salmoura e o óleo no *WinProp*, os passos desenvolvidos são abordados no fluxograma da Figura 3-17. Uma vez colocados em contato o óleo e a salmoura carbonatada, tem lugar o intercâmbio de componentes entre as fases água e óleo, principalmente a transferência do CO₂ da salmoura para o óleo.

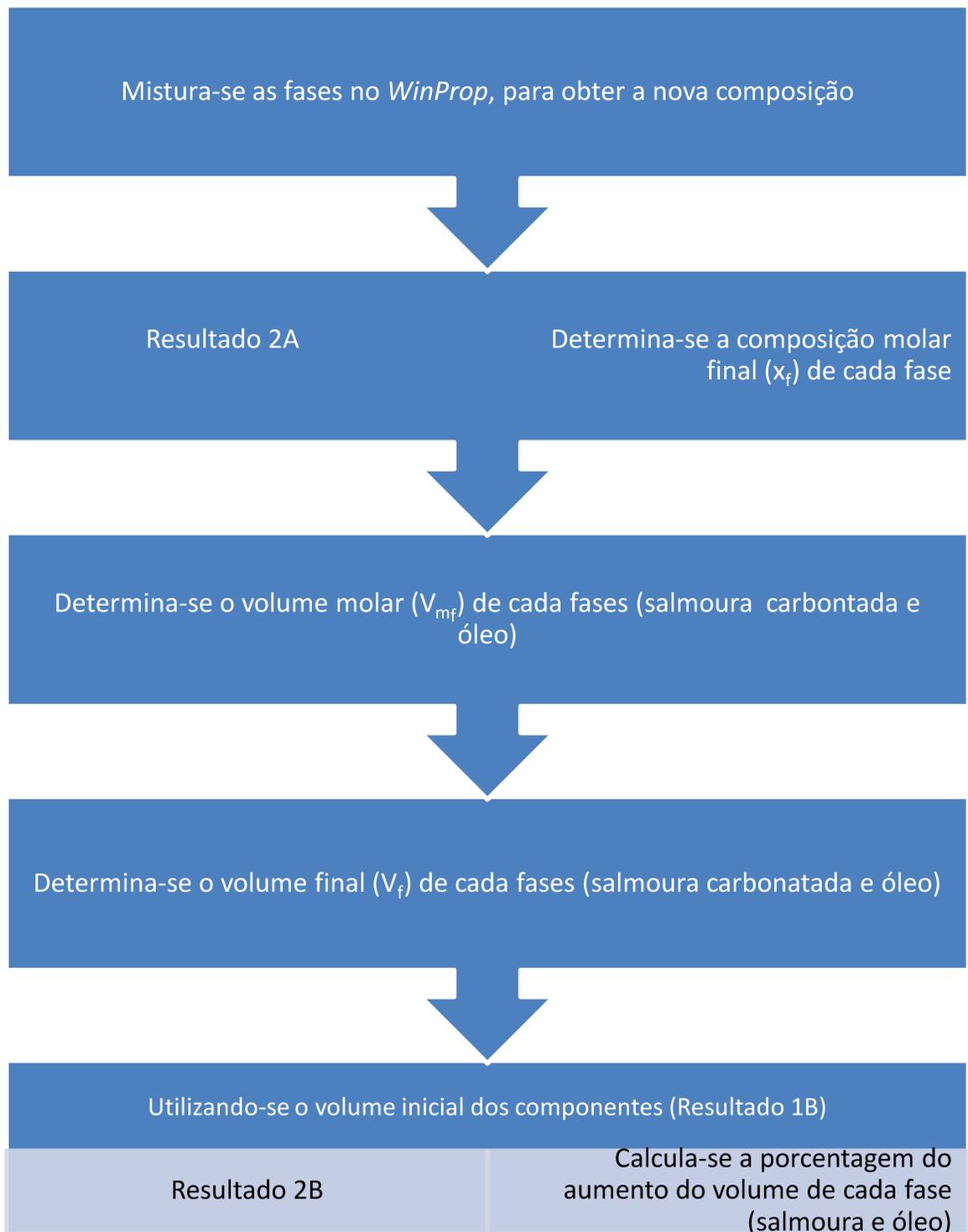


Figura 3-17: Determinação da porcentagem do aumento do volume inicial de cada fase.

Os resultados obtidos do intercambio entre as fases, tanto para o óleo como para a salmoura, são novas composições, novas frações molares (x_f), novos volumes molares (V_{mf}) e

por consequência, novos volumes (V_f) para cada uma das fases (Tabela 3-6). Com esses novos valores, é possível determinar o aumento do volume de cada fase (V_s e V_o finais) em relação a seus volumes iniciais sem CO_2 (V_s e V_o inicial).

Tabela 3-6: Volumes finais nas condições de injeção para o Teste I.

Componentes	x_f	V_{mf}	V_f
Salmoura com CO_2	y_I	V_{m_s}	V_{sc}
Óleo com CO_2	$1 - y_I$	V_{m_o}	V_o

Na Figura 3-18, é apresentado o fluxograma para a determinação dos volumes iniciais da salmoura e do óleo.

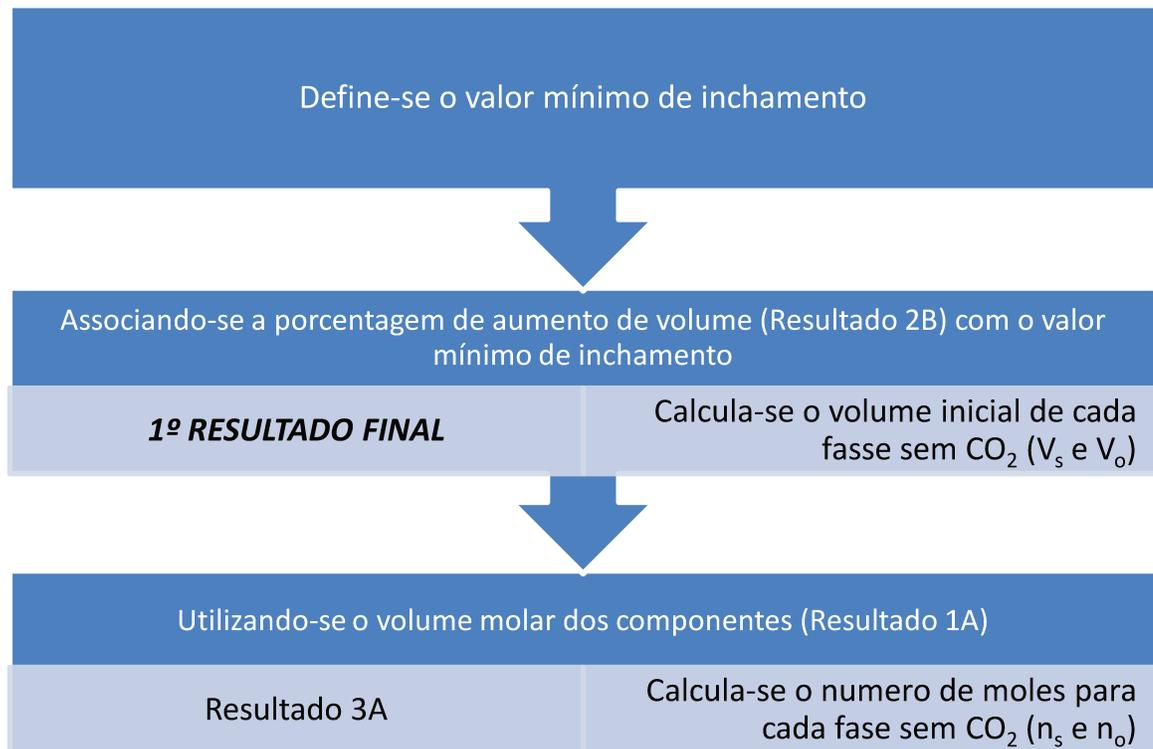


Figura 3-18: Determinação dos volumes iniciais da salmoura e do óleo.

Para garantir leituras mensuráveis das variações de volume, a porcentagem de aumento calculada para cada fase deve reproduzir o valor definido como a leitura mensurável mínima.

Então, partindo-se do valor definido para o aumento de volume necessário para a leitura e de sua porcentagem associada, calcula-se num processo inverso o volume inicial de cada fase, sem CO₂ (V_s e V_o inicial).

A determinação dos volumes é feita para cada uma das três combinações de salmoura e óleo mencionadas no Item 3.3.3 (Testes I, II e III). Com o objetivo de obter as maiores leituras possíveis, tanto para o óleo como para a salmoura, é escolhido o maior dos três volumes iniciais calculados para cada caso. Então utilizando-se o volume molar dos componentes é calculado o número de moles para cada fase sem CO₂.

Uma vez determinados os volumes iniciais de óleo e salmoura, assim como o número de moles (n_s e n_o), falta determinarem os volumes de CO₂ que serão injetados em cada uma. Para garantir que as concentrações de CO₂ de todos os testes estejam na mesma ordem de grandeza, na hora de escolher os volumes de CO₂, são analisadas as composições finais de cada fase (óleo–CO₂ e salmoura–CO₂). No fluxograma da Figura 3-19 são apresentados os passos para a determinação do volume inicial do CO₂ a ser injetado em cada fase.

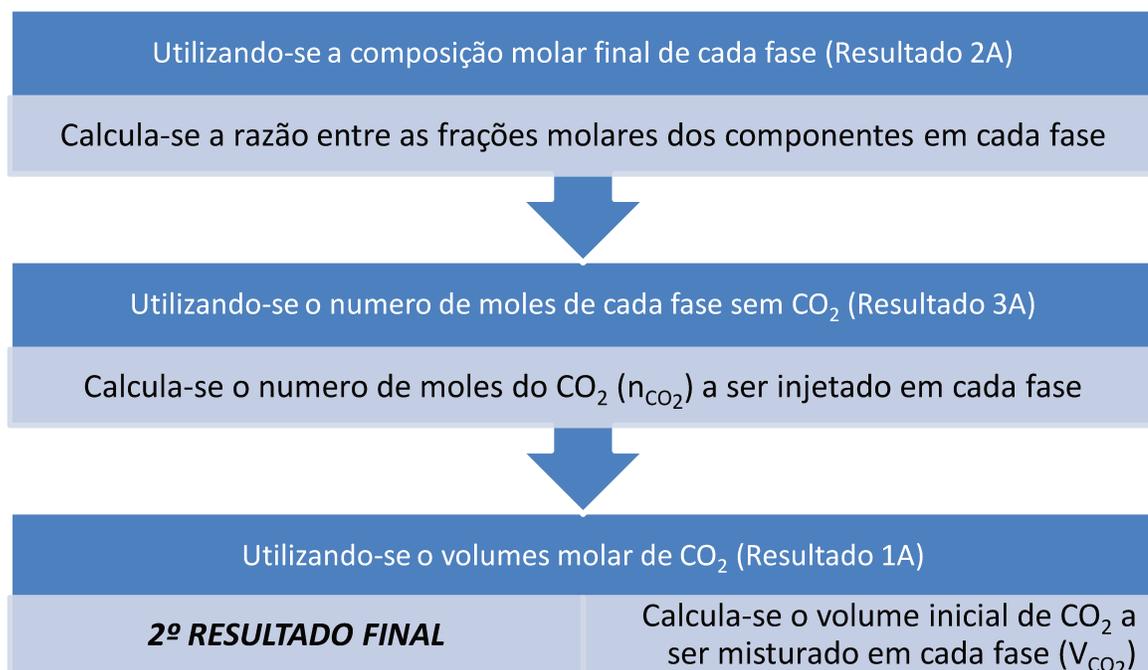


Figura 3-19: determinação do volume inicial do CO₂ a ser injetado em cada fase.

Para cada um dos três casos (Testes I, II e III), são obtidas diferentes composições finais de salmoura-CO₂ e óleo-CO₂. Conhecendo-se a composição molar, é possível estabelecer a relação para determinar a quantidade de moles de CO₂ (Tabelas 3-7 e 3-8).

Tabela 3-7: Cálculo do número de moles de CO₂ para a salmoura.

Componentes	x_f	n
Salmoura sem CO ₂	$1 - Z_I$	n_s
CO ₂	Z_I	$\frac{Z_I}{1 - Z_I} n_s$

Tabela 3-8: Cálculo do número de moles de CO₂ para o óleo.

Componentes	x_f	n
Óleo sem CO ₂	$1 - z_I$	n_o
CO ₂	z_I	$\frac{z_I}{1 - z_I} n_o$

A relação do número de moles é feita para cada um dos três casos (Teste I, II e III). Lembrando que os volumes iniciais a serem misturados para o óleo e para a salmoura, assim como o número de moles, já haviam sido determinados e fixados (n_s e n_o inicial). Usando-se as relações de cada teste (Tabelas 3-7 e 3-8), é determinado o número de moles de CO₂ (n_{CO_2} inicial) para cada um dos casos, e com isso ficam definidos os três volumes de CO₂ (V_{CO_2} inicial) a serem injetados no óleo e os três volumes de CO₂ a serem injetados na salmoura.

Como resultado, para cada fase será medido um volume final dado pelo inchamento (V_s e V_o final), para cada uma das três concentrações de CO₂ (Tabelas 3-9 e 3-10). Com os volumes medidos, é possível fazer o cálculo do fator de inchamento (SF) e traçar a curva de inchamento para cada uma das fases (Figuras 3-20 e 3-21). Vale destacar que, no caso da salmoura, o fator de inchamento poderia ser tomado diretamente da literatura, desde que sejam respeitadas as

seguintes condições: salinidade da salmoura, temperatura do experimento (temperatura do reservatório) e pressão do experimento (pressão de injeção da salmoura carbonatada).

Tabela 3-9: Teste de inchamento da salmoura com CO₂.

Injeções	I	II	III
$x_{CO_2}^s$	Z_I	Z_{II}	Z_{III}
x_s	$1 - Z_I$	$1 - Z_{II}$	$1 - Z_{III}$
V_s fixo	V_s		
V_{CO_2}	V_{CO_2I}	V_{CO_2II}	V_{CO_2III}
Volume de salmoura com CO ₂	V_{sI}	V_{sII}	V_{sIII}
SF_s	$\frac{V_{scI}}{V_s}$	$\frac{V_{scII}}{V_s}$	$\frac{V_{scIII}}{V_s}$

Tabela 3-10: Teste de inchamento óleo do reservatório com CO₂.

Injeções	I	II	III
$x_{CO_2}^o$	z_I	z_{II}	z_{III}
x_o	$1 - z_I$	$1 - z_{II}$	$1 - z_{III}$
V_o fixo	V_o		
V_{CO_2}	V_{CO_2I}	V_{CO_2II}	V_{CO_2III}
Volume de óleo com CO ₂	V_{oI}	V_{oII}	V_{oIII}
SF_o	$\frac{V_{oI}}{V_o}$	$\frac{V_{oII}}{V_o}$	$\frac{V_{oIII}}{V_o}$

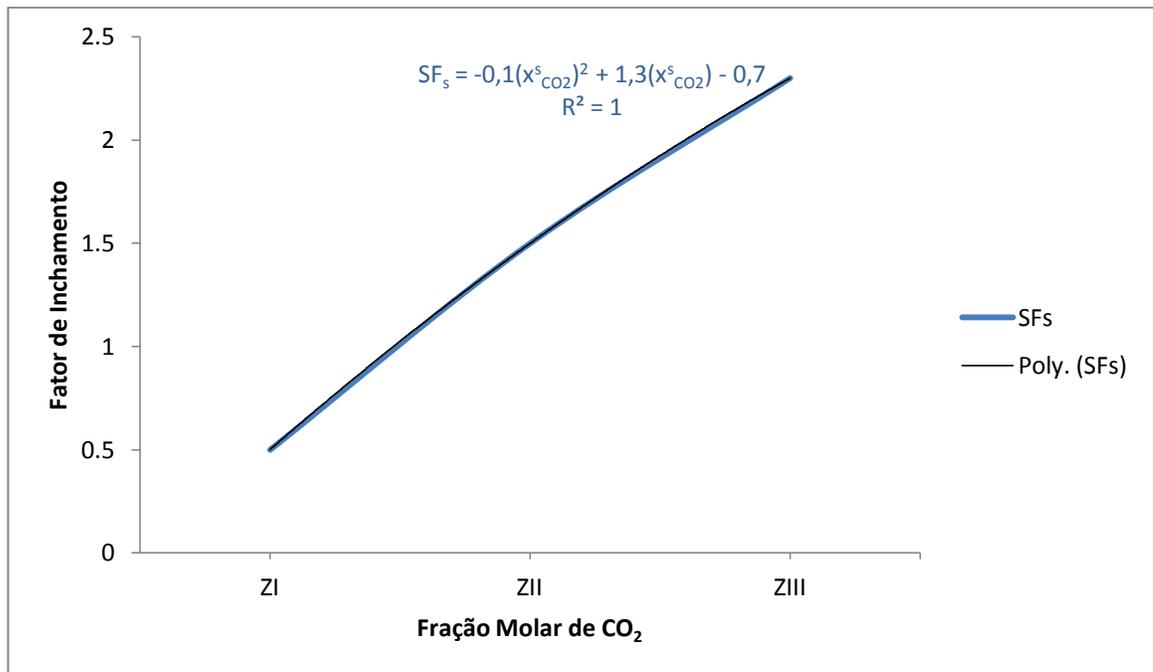


Figura 3-20: Exemplo de gráfico do fator de inchamento para a salmoura.

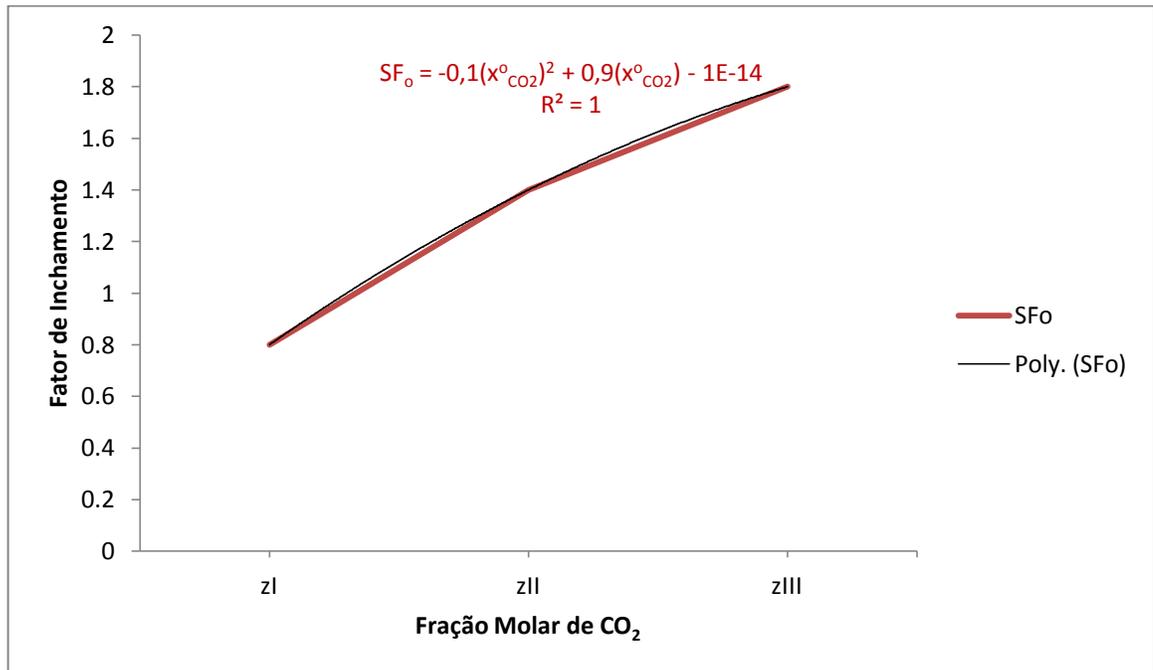


Figura 3-21: Exemplo de gráfico do fator de inchamento para o óleo do reservatório.

Determinação das concentrações de CO₂ nas fases água e óleo:

Experimento no sistema de garrafas PVT:

No caso do experimento ser feito no sistema de garrafas PVT, para a determinação dos volumes finais da salmoura carbonatada e do óleo vivo com CO₂, é feito primeiro o estudo do inchamento de cada uma das fases em separado e depois o estudo do inchamento com ambas as fases.

Inchamentos da salmoura e do óleo vivo:

O comportamento do inchamento da salmoura e do óleo com CO₂ podem ser perfeitamente definidos da seguinte forma, respectivamente:

$$V_s \mathbf{final} = V_s * SF_s \quad (3-1)$$

$$V_o \mathbf{final} = V_o * SF_o \quad (3-2)$$

Utilizando as equações dos respectivos gráficos de inchamento (Figura 3-15 e 3-16) e substituindo, as Equações 3-1 e 3-2 podem ser rescritas como:

$$V_s \mathbf{final} = V_s \left(-0,1(x_{CO_2}^s)^2 + 1,3(x_{CO_2}^s) - 0,7 \right) \quad (3-3)$$

$$V_o \mathbf{final} = V_o \left(-0,1(x_{CO_2}^o)^2 + 0,9(x_{CO_2}^o) - 1,0 * 10^{-14} \right) \quad (3-4)$$

Já que todos os volumes iniciais injetados na mistura são conhecidos, assim como o numero de moles injetados para cada componente, e sabendo que o total de CO₂ está distribuído entre a salmoura e o óleo, então a concentração do CO₂ na salmoura, e do CO₂ no óleo, podem ser definidas respectivamente como:

$$x_{CO_2}^s = \frac{X}{n_s + X}, \quad (3-5)$$

$$x_{CO_2}^o = \frac{n_{CO_2} \mathbf{total} - X}{n_o + (n_{CO_2} \mathbf{total} - X)}, \quad (3-6)$$

onde X é o número de moles de CO_2 (n_{CO_2}), dissolvidos na salmoura. Substituindo a Equação 3-5 na 3-6, o volume da salmoura carbonatada e do óleo com CO_2 ficam descritos pelas equações:

$$V_s \text{ final} = V_s \left[-0,1 \left(\frac{X}{n_s + X} \right)^2 + 1,3 \left(\frac{X}{n_s + X} \right) - 0,7 \right] \quad (3-7)$$

$$V_o \text{ final} = V_o \left\{ -0,1 \left[\frac{n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X}}{n_o + (n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X})} \right]^2 + 0,9 \left[\frac{n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X}}{n_o + (n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X})} \right] - 1,0 * 10^{-14} \right\} \quad (3-8)$$

Considerando que são feitas três injeções (Testes I, II e III) entre óleo vivo e salmoura carbonatada, também serão três valores diferentes de volumes iniciais de óleo (V_o inicial). Para cada volume inicial de óleo, será obtida uma equação correspondente para descrever o comportamento do volume do óleo misturado com a salmoura em cada uma das três injeções (Testes I, II e III). Já no caso da salmoura vale destacar que o volume inicial tinha sido fixado e é o mesmo nos três testes.

Inchamento da mistura óleo vivo–salmoura:

Como resultado do experimento do inchamento da mistura óleo–salmoura, na garrafa G5 só é possível determinar o volume final da mistura como um todo e não o volume de cada uma das fases. Esse volume final é o volume correspondente ao volume da mistura salmoura–óleo já inchada pelo efeito do CO_2 dissolvido nela e pode ser representado pela Equação a seguir:

$$V_t \text{ final} = V_s \text{ final} + V_o \text{ final} \quad (3-9)$$

Substituindo as Equações 3-7 e 3-8 na Equação 3-9 o volume final da mistura pode ser escrito como:

$$V_t \text{ final} = V_s \left[-0,1 \left(\frac{X}{n_s + X} \right)^2 + 1,3 \left(\frac{X}{n_s + X} \right) - 0,7 \right] + V_o \left\{ -0,1 \left[\frac{n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X}}{n_o + (n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X})} \right]^2 + 0,9 \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X}}{n_o + n_{\text{CO}_2 \text{ total} - X}} - 1,0 * 10^{-14} \right\} \quad (3-10)$$

Lembrando que o volume total da mistura é medido no experimento de inchamento da mistura óleo vivo–salmoura (Item 3.3.3) e que os volume iniciais de salmoura, de óleo e de CO_2 ,

assim como seus números de moles, são conhecidos (n_s e n_o). A Equação 3-10 pode ser então usada para determina-se o número de moles de CO_2 (n_{CO_2}) que foi dissolvido na salmoura carbonatada, e por consequência, no óleo. As concentrações de CO_2 (x_{CO_2}) em cada fase podem ser determinadas então com o uso das Equações 3-5 e 3-6.

Experimento na célula PVT:

No caso da célula PVT, com os volumes iniciais de cada fase sendo conhecidos (V_s inicial e V_o inicial) e os volumes finais de cada fase sendo medidos diretamente na célula (V_s final e V_o final), então pode ser calculado o fator de inchamento para cada fase em cada um dos três testes (I, II e III). Uma vez determinado o fator de inchamento, então é usado o gráfico de inchamento correspondente para cada fase (Figura 3-20 e 3-21) para conhecer a fração molar de CO_2 em cada uma ($x_{\text{CO}_2}^s$ e $x_{\text{CO}_2}^o$).

Calculo do coeficiente de partição do CO_2 entre as fases óleo e água:

Tanto para o teste nas garrafas quanto para o teste na célula, há um detalhe muito importante que deve ser considerado: a concentração de CO_2 que foi determinada na fase óleo refere-se somente ao CO_2 entregue pela salmoura ($x_{\text{CO}_2}^o$), mas este não representa a totalidade do CO_2 para efeito da repartição entre ambas as fases, já que há uma porção de CO_2 na composição do óleo recombinado.

A análise da partição do CO_2 considera a quantidade total dele entre as duas fases, sem importar a fase inicial em que este se encontrava. Sendo assim, uma vez determinada a fração molar de CO_2 no óleo, baseado no CO_2 proveniente da salmoura, então dever ser feita a correção para considerar na fração total ($x_{\text{CO}_2}^o$), a quantidade de CO_2 previamente presente no óleo, em sua própria composição.

Uma vez determinada a concentração de CO_2 no óleo e na salmoura ($x_{\text{CO}_2}^s$ e $x_{\text{CO}_2}^o$) para cada um dos testes (I, II e III), a Equação 2-5 do coeficiente de partição, pode ser escrita como:

$$K_{\text{CO}_2}^o = \frac{x_{\text{CO}_2}^o}{x_{\text{CO}_2}^s}, \quad (3-11)$$

Em correspondência com os três testes (I, II e III), são obtidos três pares de concentrações de CO₂ para as duas fases envolvidas. Os três pares de concentrações devem ser substituídos na Equação 3-11 do coeficiente de partição.

Sendo que para os pontos analisados, as concentrações trabalhadas são altas, deve ser revelado um coeficiente dependente da concentração e que não é constante. Sabendo-se que na medida em que diminui a concentração, o coeficiente deixa de ser uma função da concentração e começa a apresentar a tendência de um valor constante. Já que os termos “baixas concentrações” e “altas concentrações” são qualitativos, não se sabe a priori para qual concentração de CO₂ começa a ser observada a mudança de comportamento do coeficiente. Esse valor pode ser revelado durante o estudo, se os pontos a serem analisados se estenderem aos dois comportamentos do coeficiente.

4. RESULTADOS E DISCUSÕES

Neste capítulo, são apresentados todos os dados usados e condições estabelecidas para o desenvolvimento dos experimentos no laboratório, assim como os resultados experimentais dos mesmos. Também são apresentados os ajustes das propriedades dos fluidos, feitos no *WinProp*. Finalmente, como resultado global do trabalho, é apresentado um valor do coeficiente de partição do CO₂ nas fases água e óleo nas condições de injeção da salmoura carbonatada.

Os testes realizados foram feitos para uma escala de valores pequena, por isso foi requerido que todas as medições fossem muito precisas. Sendo assim e para não comprometer os resultados, foi necessário abortar e repetir vários testes que apresentaram problemas de vazamentos devido às severas condições dos experimentos. Os resultados apresentados e analisados neste trabalho são os resultados dos experimentos concluídos com sucesso operacional.

4.1. Preparo dos Fluidos

4.1.1. Recombinação para Obter o Petróleo do Reservatório.

Baseado na razão gás-óleo do petróleo em estudo (aproximadamente 210 m³/m³), foram misturadas as quantidades adequadas dos componentes da recombinação. No caso do gás, foi necessário fazer duas injeções de gás, para atingir a quantidade total a ser misturada com o óleo morto e o octano.

Na Tabela 4-1 são apresentados todos os componentes, com seus volumes correspondentes e a condição de pressão em que foi medido cada um deles. Já no caso da temperatura, todas as medições foram feitas na temperatura ambiente.

Tabela 4-1: Componentes da recombinação do petróleo.

Componentes	Volume [cm^3]	Pressão [psi]
Óleo morto ($C_{10} - C_{36}$)	240,0	14,7
n-Octano C_8	15,00	14,7
Hidrocarbonetos gasosos	1.014,12	380,0
	984,12	354,5

Partindo da composição do gás e dos volumes injetados, é possível determinar o volume total do mesmo nas condições normais de pressão e temperatura (Apêndice A). Na tabela 4-2 pode ser observada a composição volumétrica da recombinação na pressão de 14,7 psi .

Tabela 4-2: Composição volumétrica da recombinação do petróleo.

Componentes	Volume [cm^3]
Óleo morto ($C_{10} - C_{36}$)	240,0
n-Octano (C_8)	15,0
Hidrocarbonetos gasosos	53945,4

A título de comprovação do dado da razão gás-óleo, prevista para $210 m^3/m^3$, é calculado o RGO_i , baseado nos volumes misturados na recombinação e aplicando-se a definição de RGO:

$$RGO = \frac{V_g}{(V_o + V_{C_8})} \quad (4-1)$$

$$(RGO) = 211,55 m^3/m^3$$

Uma vez colocados os componentes na garrafa, esta foi agitada e levada às condições de reservatório. O petróleo recombinado foi mantido na garrafa G1 sob condições constantes a 64 °C de temperatura, correspondente à temperatura do reservatório, e 9.000 psi de pressão, correspondente à pressão inicial do reservatório.

O Apêndice B mostra o arquivo de entrada para a *recombinação do petróleo do reservatório* no *WinProp*, partindo das composições do hidrocarboneto gasoso e do óleo morto. A composição molar do petróleo recombinação é apresentada na Tabela 4-3. Na medida em que o óleo foi submetido aos diferentes experimentos para sua caracterização, os parâmetros obtidos no laboratório foram inseridos no software *WinProp*, num processo iterativo, para complementar as características do fluido e ajustar o petróleo recombinação teoricamente, com os resultados experimentais.

Tabela 4-3: Composição molar do petróleo recombinado.

Componentes	Fluido Recombinado
CO ₂	7,3123
N ₂	0,7497
C ₁	53,4521
C ₂	1,4569
C ₃	3,3063
C ₄	1,8671
C ₈	2,7591
C ₁₀	2,9509
C ₁₁	3,4826
C ₁₂	2,9627
C ₁₃	2,5048
C ₁₄	2,0380
C ₁₅	2,1339
C ₁₆	2,1135
C ₁₇	1,5257
C ₁₈	1,1744
C ₁₉	1,1836
C ₂₀	0,8186
C ₂₁	0,6709
C ₂₂	0,6753
C ₂₃	0,5906
C ₂₄	0,6583
C ₂₅	0,7253
C ₂₆	0,5666
C ₂₇	0,4970
C ₂₈	0,5098
C ₂₉	0,4080
C ₃₀	0,2811
C ₃₁	0,1508
C ₃₂	0,1646
C ₃₃	0,1141
C ₃₄	0,0770
C ₃₅	0,0863
C ₃₆	0,0317

4.1.2. Preparação da Salmoura Carbonatada

Uma vez feitas no *WinProp* as estimativas de volumes a serem utilizados nos experimentos, foi preparado um volume total de salmoura maior que o volume necessário (os cálculos do volume são apresentados no Item 4.3.1), a fim de poder cobrir qualquer perda de amostra por imprevistos durante a realização dos testes. O volume total correspondeu a $1.515,05 \text{ cm}^3$, determinado nas condições da injeção, 9.900 psi (110% da pressão inicial do reservatório) e $64 \text{ }^\circ\text{C}$.

Salmoura:

Da simulação da salmoura de 200.000 ppm nas condições de injeção, foram fornecidos pelo *WinProp* os seguintes parâmetros:

$$M = 20,90800 \text{ g/mol e}$$

$$V_m = 0,01829 \text{ dm}^3/\text{mol},$$

sendo possível então, calcular sua densidade:

$$\rho = \frac{M}{V_m} = 1143,14 \text{ g/dm}^3 = 1,14 \text{ g/cm}^3.$$

Partindo dos valores de volume e de densidade obtidos, foi calculada para a salmoura uma massa total de $1.731,91 \text{ g}$.

A salinidade desejada de 200.000 ppm pode ser traduzida em que cada kilogram de água destilada corresponde a 250 g de cloreto de sódio, representando uma razão mássica de 1:4. Então para preparar os $1.731,91 \text{ g}$ de salmoura, foram misturados $1.385,53 \text{ g}$ de água destilada e $346,38 \text{ g}$ de cloreto de sódio. Finalmente, essa salmoura foi desaerada e colocada na garrafa chamada de G2.

Salmoura carbonatada:

Da simulação da salmoura carbonatada a $64 \text{ }^\circ\text{C}$ e a 9.900 psi , foi determinado que a razão de solubilidade máxima do CO_2 na salmoura é de $15,56 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Dita razão de solubilidade foi representada no *WinProp* como uma composição mássica de $97,55\%$ de salmoura e $2,45\%$ de CO_2 , e um volume de salmoura $36,11$ vezes maior que o volume do CO_2 nessas condições

(Tabela 4-4). No Apêndice B pode ser encontrado o arquivo de entrada no *WinProp* da simulação da salmoura carbonatada.

Tabela 4-4: Composição teórica da salmoura carbonatada.

Componentes	Porcentagem molar	$V [cm^3]$
Salmoura	98,82	482,44
CO ₂	1,18	$\frac{482,44}{36,11} = 13,36$
Mistura final teórica	100	493,27

A fim de obter a R_s definida ($15,56 m^3/m^3$), foram injetados a 9.900 *psi* e 64 °C, numa garrafa G4, os volumes de 491,82 cm^3 de salmoura e 13,28 cm^3 de CO₂. Após o período de agitação, o CO₂ foi completamente dissolvido e o volume final da salmoura carbonatada foi registrado. Note-se que os volumes injetados não são exatamente iguais aos volumes definidos na Tabela 4-4, porém, a composição da salmoura carbonatada foi praticamente mantida.

De acordo com os volumes injetados, foi feito o cálculo da nova composição molar da salmoura carbonatada e refeita a estimativa do volume final para esses novos valores. Na Tabela 4-5, são apresentados esses dois parâmetros junto com o valor do volume final experimental da salmoura carbonatada.

Tabela 4-5: Volume final e composição real da salmoura carbonatada.

Porcentagem molar do CO ₂ [%]	1,15
V_t final teórico [cm^3]	502,71
V_t final experimental [cm^3]	503,45

4.2. Caracterização Experimental dos Fluidos e Simulação das Propriedades Óleo

A fim de contar com uma boa representação teórica dos fluidos e poder fazer as previsões do comportamento dos mesmos durante os experimentos de inchamento, foram executados o experimento de liberação *flash* e as medições experimentais de suas propriedades. Uma vez obtidos os parâmetros experimentais, foi feito o ajuste teórico das propriedades do óleo no *WinProp*.

4.2.1. Teste de Liberação Tipo *Flash*

Determinação da pressão de bolha:

Depois da recombinação, o óleo foi submetido ao experimento de liberação *flash*, partindo das condições de pressão e temperatura do reservatório. Numa primeira etapa do experimento, a temperatura foi mantida nos 64 °C, enquanto a pressão começou em 9.000 *psi* e foi sendo diminuída, em passos de 250 *psi*, até o valor de 5.750 *psi*. Sendo que para cada ponto foram medidos os valores de pressão e volume correspondente, mostrados na Figura 4-1, do gráfico de pressão versus volume.

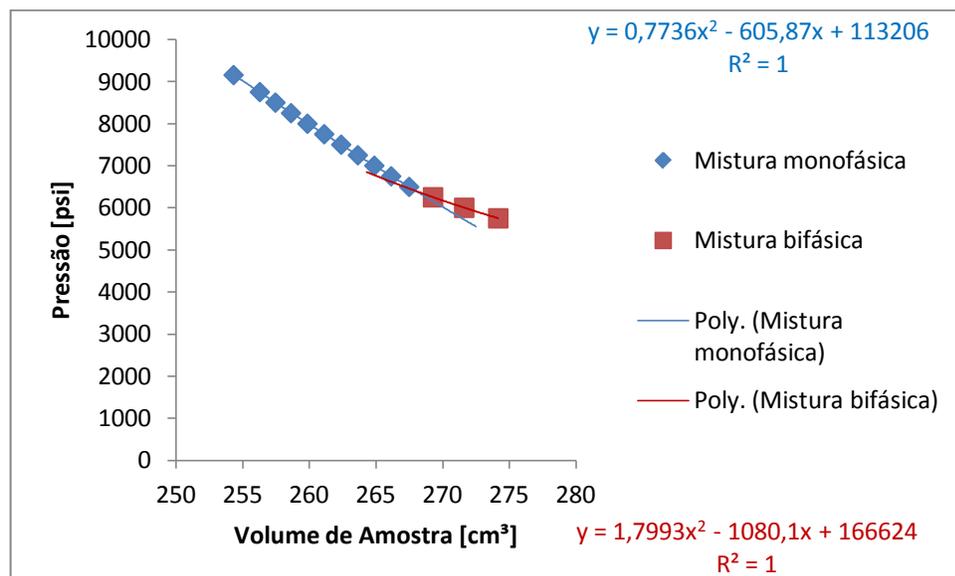


Figura 4-1: Gráfico de pressão versus volume de óleo.

O gráfico da Figura 4-2 apresenta uma ampliação da Figura 4-1, onde se determinou a p_b de 6.395 *psi* na interseção de duas curvas, a primeira representando a região de altas pressões,

onde a mistura se encontrava monofásica e a segunda curva indica a região de pressões mais baixas, após o surgimento da fase gasosa, provocando uma alteração na compressibilidade da mistura.

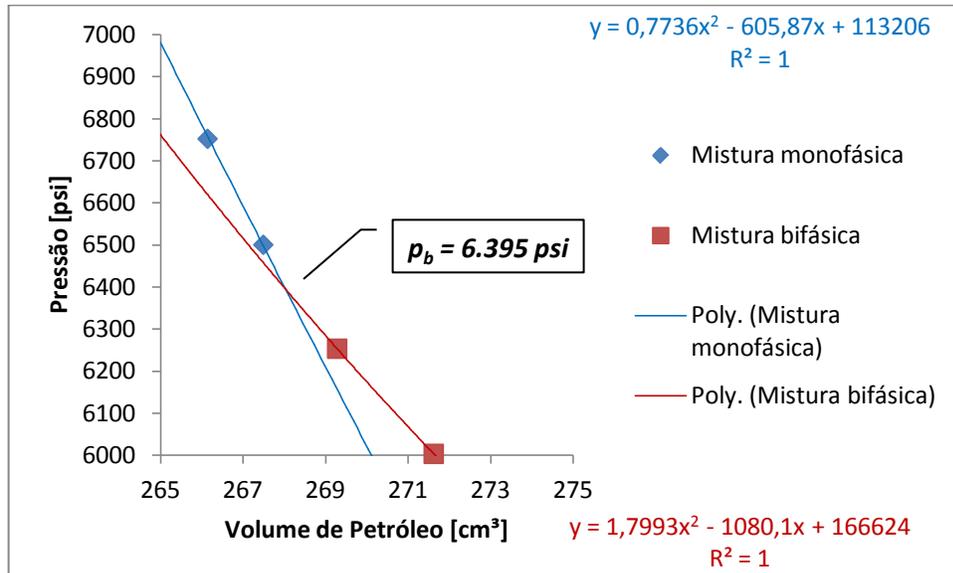


Figura 4-2: Representação gráfica do ponto de bolha.

Determinação da razão gás-óleo e do fator volume-formação do óleo:

Numa segunda etapa do experimento, a amostra foi levada diretamente do ponto inicial de 9.000 *psi* e 64 °C ao ponto final em condições atmosféricas. Desta vez, foram registrados o volume inicial total em condição monofásica e os volumes de gás e óleo em condição bifásica. Com os valores medidos foi possível determinar que o fator volume-formação inicial do óleo (B_{oi}) é $1,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e que a razão gás-óleo inicial (RGO_i) é $211 \text{ m}^3/\text{m}^3$, correspondendo com o valor da estimativa inicial. Os valores dos resultados dessa etapa são apresentados na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Razão gás-óleo inicial e fatores volume-formação inicial do óleo.

Parâmetros	p [psi]	T [°C]	Volume total [cm³]		RGO_i $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$	B_{oi} $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}\right]$
			V_g [cm³]	V_o [cm³]		
Ponto inicial	9.000	64	2,38		211	1,25
Ponto final	14,7	24	400	1,90		

A terceira e última etapa do experimento foi desenvolvida com procedimento semelhante ao da segunda etapa, mas partindo de uma pressão inicial diferente. A amostra foi levada diretamente desde uma pressão pouco superior ao ponto de bolha (garantindo que a amostra se encontrasse monofásica) até as condições de superfície.

Na Tabela 4-7 são mostrados os valores de volume inicial da amostra monofásica e os volumes de gás e óleo da mesma amostra nas condições atmosféricas. Da mesma maneira que na etapa anterior, foi determinado que o fator volume-formação do óleo no ponto de bolha (B_{ob}) é $1,48 \text{ m}^3/\text{m}^3$ e a razão gás-óleo foi recalculada, revelando um resultado muito próximo ao que já tinha sido calculado na etapa anterior.

Tabela 4-7: Razão gás-óleo e fatores volume-formação do óleo no ponto de bolha.

Parâmetros	p [psi]	T [°C]	Volume total [cm^3]		RGO_i [$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$]	B_{ob} [$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$]
			V_g [cm^3]	V_o [cm^3]		
Ponto inicial	6,900	64,0	3,10		210	1,48
Ponto final	14,7	24,5	440	2,10		

4.2.2. Medições Experimentais dos Parâmetros dos Fluidos

Medições de densidade:

Para o estudo da densidade são feitas medições pontuais do óleo morto nas condições atmosféricas e do óleo recombinado na temperatura do reservatório e nas pressões inicial e imediatamente superior ao ponto de bolha. Os valores medidos para o óleo, assim como as condições correspondentes, são mostrados na Tabela 4-8.

Tabela 4-8: Densidade do óleo nas pressões: atmosférica, ponto de bolha e inicial do reservatório.

p [psi]	T [°C]	ρ [$\frac{g}{cm^3}$]
14,7	20	0,876
6.600	64	0,728
9.000	64	0,745

No caso da medição em condições atmosféricas, foram feitas duas medições, uma para o óleo morto proveniente do petróleo recombinado (mostrada na Tabela 4-6) e outra para o óleo morto antes da recombinação, revelando um valor de $0,883 \text{ g/cm}^3$. Para ambas as medições, foi feito o cálculo da densidade API utilizando a Equação 4-2:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_o} - 131,5 \quad (4-2)$$

Conseqüentemente com a pequena diminuição observada na densidade para óleo morto procedente do petróleo recombinado, o valor revelado foi de $30^{\circ}API$ e para o óleo morto antes da recombinação, foi constatado o valor fornecido como dado de $29^{\circ}API$.

No caso da salmoura, foi feita a medição da densidade nas condições atmosféricas para um valor de $1,15 \text{ g/cm}^3$. A densidade obtida para a salmoura é a mesma que consta na literatura para uma salmoura de 200.000 ppm a uma temperatura de $20^{\circ}C$ e $14,7 \text{ psi}$ de pressão.

Medições de viscosidade:

A curva da Figura 4-3 mostra as medições de viscosidades do óleo nas condições de temperatura do reservatório ($64^{\circ}C$) e no intervalo de pressão onde a amostra é monofásica ($9.000 \text{ psi} - 7.000 \text{ psi}$).

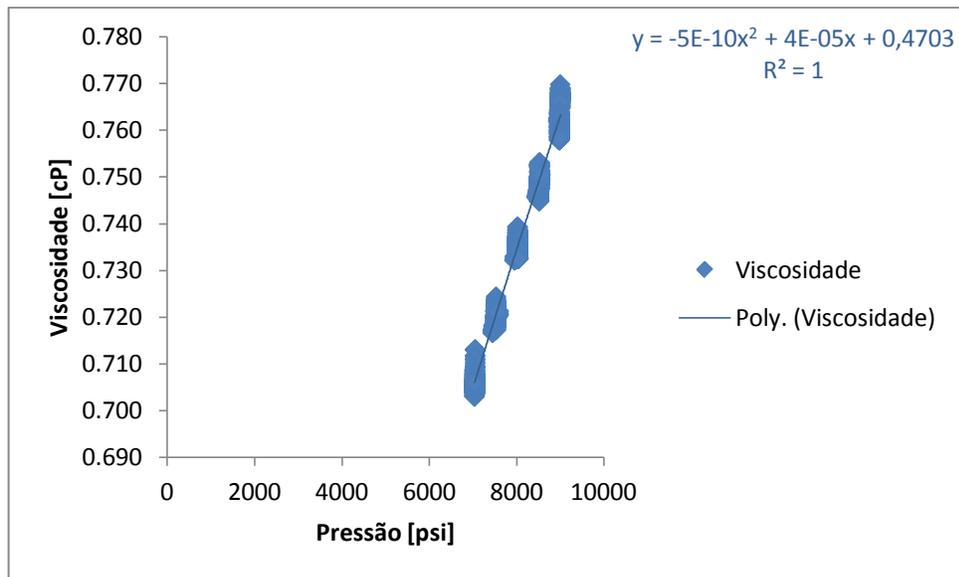


Figura 4-3: Gráfico da curva de viscosidade do óleo em função da pressão.

Na Tabela 4-9 são apresentados valores de viscosidades para três pontos principais. A viscosidade nos ponto inicial e de bolha foi determinada partindo da equação da curva de viscosidade (Figura 4-3). Já para o valor da viscosidade nas condições atmosféricas, foi feita a medição pontual da viscosidade do óleo morto.

Tabela 4-9: Viscosidade do óleo nas pressões: atmosférica, ponto de bolha e inicial do reservatório.

p [psi]	T [°C]	μ [cP]
14,7	25	32,6
6.395	64	0,69
9.000	64	0,76

4.2.3. Ajuste das Propriedades do Óleo

O ajuste do óleo foi configurado para três etapas que englobam a totalidade dos parâmetros analisados. Como uma medida da precisão, para o valor ajustado de cada parâmetro é apresentada a fração do erro, calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{Erro} = \frac{(\text{Dado experimental} - \text{Valor calculado})}{\text{Dado experimental}} \quad (4-3)$$

O ajuste dos parâmetros da equação de estado com os dados experimentais foi concluído com sucesso. Após o ajuste, a equação pode ser utilizada para a simulação dos próximos testes, com a finalidade de aumentar a precisão nas modelagens dos mesmos. O arquivo de entrada que representa o petróleo do reservatório, ajustado no *WinProp*, é apresentado no Apêndice B.

Ajuste teórico da pressão de bolha:

Na primeira etapa, para o ajuste da pressão de saturação foi feito no *WinProp* o cálculo da mesma. Numa primeira tentativa do ajuste, foi modificado o coeficiente binário de interação (k_{ij}), por ser este o de maior incerteza. Na Tabela 4-10, os resultados da regressão mostraram que somente essa alteração foi suficiente para atingir o ajuste na pressão de saturação.

Tabela 4-10: Resultados do ajuste.

Parâmetro	Dado experimental	Valor calculado	Erro
p_b [psi]	$6.3950 * 10^3$	$6.3950 * 10^3$	0.0000

Ajuste teórico da razão gás-óleo, do fator volume-formação do óleo e da densidade:

A segunda etapa trata do ajuste simultâneo dos parâmetros experimentais do teste do separador e das propriedades do fluido em fase única (RGO_i , B_o , densidade API e densidade do óleo na pressão de saturação e na pressão inicial), alterando-se mediante regressão, os valores das massas moleculares dos componentes C_{11} e C_{13} e fazendo-se a inclusão da correção de Pénélox (1982) (*vol. des.*), para os componentes C_1 , C_8 , $C_{10} - C_{22}$. Os pesos das propriedades razão gás-óleo e fator volume-formação do óleo foram alterados, ambos para o valor de 6 e para a densidade API o peso escolhido foi 0,05. Para os valores de medições de densidade nos pontos de altas pressões (6600 e 9000 psi), os pesos das propriedades não foram alterados. A Tabela 4-11 mostra os resultados finais do ajuste.

Tabela 4-11: Resultados do ajuste.

Parâmetro	Dado experimental	Valor calculado	Erro
$RGO_i \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	$2.1100 * 10^2$	$2.1099 * 10^2$	$4.1092 * 10^{-5}$
$B_o \left[\frac{m^3}{m^3} \right]$	1.4800	1.4800	0.0000
API	$3.0000 * 10$	$2.9768 * 10$	$7.7297 * 10^{-3}$
$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ (6600 psi)	$7.2800 * 10^{-1}$	$7.2768 * 10^{-1}$	$4.3582 * 10^{-4}$
$\rho \left[\frac{g}{cm^3} \right]$ (9000 psi)	$7.4500 * 10^{-1}$	$7.4518 * 10^{-1}$	$2.3725 * 10^{-4}$

Ajuste teórico da viscosidade:

A terceira etapa trata sobre o ajuste da viscosidade do óleo, com o cálculo das propriedades do fluido para fase única e para duas fases, alterando-se por regressão, os coeficientes da correlação de viscosidade de Jossi-Stiel-Thodos. A Tabela 4-12 mostra os resultados finais do ajuste.

Tabela 4-12: Resultados do ajuste.

Parâmetro	Dado experimental	Valor calculado	Erro
μ [cP] (9000 psi)	$7.6000 * 10^{-1}$	$7.6126 * 10^{-1}$	$1.6641 * 10^{-3}$
μ [cP] (6395 psi)	$6.9000 * 10^{-1}$	$6.8885 * 10^{-1}$	$1.6600 * 10^{-3}$
μ [cP] (14,7 psi)	$3.2600 * 10$	$3.2598 * 10$	$5.8030 * 10^{-5}$

4.3. Teste Experimental do Inchamento da Mistura da Salmoura Carbonatada com o Óleo do Reservatório

O estudo do comportamento da combinação final da mistura da salmoura carbonatada e do óleo recombinado foi feito para três proporções molares diferentes entre os dois fluidos. Lembrando que a composição da salmoura carbonatada já tinha sido modelada no Item 4.1.2, para uma composição mássica de 97,55% de salmoura e 2,45% de CO₂ e que essa proporção entre eles é fixa para os três Testes (I, II e III).

4.3.1. Determinação Teórica dos Volumes Iniciais

Experimento no sistema de garrafas PVT:

Partindo das composições molares para cada teste (0,01; 0,04 e 0,07 de óleo), e com os volumes molares obtidos do *WinProp*, foram calculados os volumes e as proporções volumétricas a serem misturadas para os três Testes (Tabelas 4-13, 4-14 e 4-15).

Tabela 4-13: Proporções volumétricas para Teste I.

Componentes	x_i	V_{m_i} [cm ³]	V_i [cm ³]
Salmoura	0,978325	0,018290	0,017894
CO ₂	0,011675	0,042440	$0,000495 = \frac{0,017894}{36,114416}$
Óleo	0,010000	0,108560	$0,001086 = \frac{0,017894}{16,482657}$
Mistura sem CO ₂	1,000000	-	0,018979

Tabela 4-14: Proporções volumétricas para Teste II.

Componentes	x_i	$V_{m_i} [cm^3]$	$V_i [cm^3]$
Salmoura	0,948679	0,018290	0,017351
CO ₂	0,011321	0,042440	$0,000480 = \frac{0,017351}{36,114416}$
Óleo	0,040000	0,108560	$0,004342 = \frac{0,017351}{3,995796}$
Mistura sem CO ₂	1,000000	-	0,021694

Tabela 4-15: Proporções volumétricas para Teste III.

Componentes	x_i	$V_{m_i} [cm^3]$	$V_i [cm^3]$
Salmoura	0,919033	0,018290	0,016809
CO ₂	0,010967	0,042440	$0,000465 = \frac{0,016809}{36,114416}$
Óleo	0,070000	0,108560	$0,007599 = \frac{0,016809}{2,211958}$
Mistura sem CO ₂	1,000000	-	0,024408

Uma vez colocados em contato, foram obtidos na simulação os novos fluidos com suas novas composições, propriedades e volumes (Tabelas 4-16, 4-17 e 4-18).

Tabela 4-16: Volumes após o inchamento para o Teste I.

Componentes	x_f	$V_{mf} [cm^3]$	$V_f [cm^3]$
Salmoura com CO₂	0,985550	0,018410	0,018144
Óleo com CO₂	0,014450	0,088600	0,001280
Mistura com CO₂	1,000000	–	0,019424

Tabela 4-17: Volumes após o inchamento para o Teste II.

Componentes	x_f	$V_{mf} [cm^3]$	$V_f [cm^3]$
Salmoura com CO₂	0,953229	0,018370	0,017511
Óleo com CO₂	0,046771	0,099190	0,004639
Mistura com CO₂	1,000000	–	0,022150

Tabela 4-18: Volumes após o inchamento para o Teste III.

Componentes	x_f	$V_{mf} [cm^3]$	$V_f [cm^3]$
Salmoura com CO₂	0,922622	0,018360	0,016939
Óleo com CO₂	0,077378	0,102380	0,007922
Mistura com CO₂	1,000000	–	0,024861

Uma vez estimados os volumes totais iniciais e finais para cada teste, foi calculada a variação de volume para cada um (Tabela 4-19).

Tabela 4-19: Porcentagem do aumento do volume total.

Testes	I	II	III
V_t inicial	0,018979	0,021694	0,024408
V_t final	0,019424	0,022150	0,024861
ΔV [cm^3]	0,000445	0,000456	0,000453
ΔV [%]	2,345063	2,103324	1,855870

Considerando que para o aumento do volume, a leitura mensurável mínima seja definida como 3 cm^3 e que a porcentagem de aumento em cada teste represente esse valor de 3 cm^3 , então foi feito o cálculo inverso para determinar o volume total inicial necessário para essas condições. Já definido o volume total inicial necessário e seguindo as proporções determinadas para cada teste (Tabela 4-13, 4-14, 4-15), foi possível também determinar os volumes iniciais para a salmoura (Tabela 4-20).

Tabela 4-20: Volumes iniciais fixando o aumento de volume.

Testes	I	II	III
ΔV [%]	2,345063	2,103324	1,855870
ΔV [cm^3]	3,000000		
V_t inicial	0,127928	0,142631	0,161649
V_s inicial	0,120611	0,114081	0,111322

A fim de facilitar o procedimento experimental o valor da salmoura foi fixado nos três testes para o maior dos três valores calculados. Com esse valor da salmoura e usando as proporções das Tabelas 4-13, 4-14 e 4-15, finalmente foram definidos os volumes iniciais para cada um dos componentes, assim como o volume final estimado para cada teste. Todos esses valores são apresentados na Tabela 4-21.

Tabela 4-21: Determinação dos volumes iniciais para os testes nas garrafas PVT.

Testes	I	II	III
Porcentagem molar do óleo	1,00	4,00	7,00
V_s inicial [cm^3]	120,61		
V_{CO_2} [cm^3]	$\frac{120,61}{36,11} = 3,34$		
V_o inicial [cm^3]	$\frac{120,61}{16,48} = 7,32$	$\frac{120,61}{4,00} = 30,18$	$\frac{120,61}{2,21} = 54,53$
V_t inicial [cm^3]	130,64	153,50	177,85
V_t final teórico [cm^3]	130,93	153,97	178,39

Experimento na célula PVT:

Para o experimento feito na célula PVT os volumes dos fluidos foram menores que os utilizados nas garrafas, por razões de segurança operacional, relacionadas à capacidade máxima da célula. Nesse caso, a última composição molar da mistura foi alterada para 94% de salmoura carbonatada e 6% de óleo vivo. Sendo assim, as composições molares para os testes da célula foram definidas para frações de 0,01; 0,04 e 0,06 para o óleo recombinado. Além disso, os valores dos volumes iniciais determinados anteriormente foram diminuídos todos pela metade, visando manter as proporções volumétricas entre eles. Os volumes iniciais definidos para cada um dos componentes nos três testes, assim como os volumes finais estimados, são apresentados na Tabela 4-22.

Tabela 4-22: Determinação dos volumes iniciais para os testes na célula PVT.

Testes	I	II	III
Porcentagem molar do óleo	1,00	4,00	6,00
V_s inicial [cm^3]	60,31		
V_{CO_2} [cm^3]	$\frac{60,31}{36,11} = 1,67$		
V_o inicial [cm^3]	$\frac{60,31}{16,48} = 3,66$	$\frac{60,31}{4,00} = 15,09$	$\frac{60,31}{2,61} = 23,12$
V_s final teórico [cm^3]	61,15	60,86	60,79
V_o final teórico [cm^3]	4,31	16,12	24,25

4.3.2. Medição experimental dos Volumes Finais

Experimento no sistema de garrafas PVT:

De acordo com a teoria do coeficiente de partição, uma condição importante para seu estudo é manter a condição isobárica e isotérmica para evitar variações no valor do mesmo. Neste trabalho as condições definidas, para todas as medições de volumes e injeções, são 64 °C como a temperatura do reservatório, e 9900 *psi* como a pressão de injeção da salmoura carbonatada.

Para garantir que em todos os testes fossem usados exatamente os mesmo fluidos (salmoura carbonatada e óleo recombinado), a salmoura carbonatada já havia sido preparada num volume aproximadamente quatro vezes maior do que o necessário, com 491,82 cm^3 de salmoura e 13,28 cm^3 de CO_2 , com uma composição molar de 1,15% de CO_2 (Item 4.1.2). Para determinar o volume a ser injetado nos experimentos, após a dissolução do CO_2 , o volume final da salmoura carbonatada foi medido em 503,45 cm^3 (sendo esperado em 502,71 cm^3) e foi dividido pelo razão do aumento dos volumes de salmoura e CO_2 . Posteriormente, seguindo o procedimento experimental descrito no Item 3.3.3, foram feitas as três injeções de óleo correspondentes,

tentando respeitar a precisão dos volumes definidos na Tabela 4-21. Os valores dos volumes reais injetados nos testes são apresentados na Tabela 4-23.

Tabela 4-23: Volumes injetados na garrafa G5.

Testes	I	II	III
$V_{sc} [cm^3]$	$\frac{503,45}{4,00} = 125,86$		
$V_s \text{ inicial } [cm^3]$	$\frac{491,82}{4,00} = 122,95$		
$V_{CO_2} [cm^3]$	$\frac{13,28}{4,00} = 3,32$		
$V_o \text{ inicial } [cm^3]$	8,13	33,53	60,57
$V_t \text{ inicial } [cm^3]$	133,99	159,40	186,44

Como pode ser observado, na prática os volumes que foram injetados não são exatamente os volumes que tinham sido definidos na Tabela 4-21. A diferença não tem muita relevância, desde que os volumes injetados, e suas proporções, sejam próximos aos determinados e desde que sejam devidamente registrados, para que possam ser utilizados na determinação das concentrações de CO₂ em cada fase, e conseqüentemente, do coeficiente de partição para essas condições.

De acordo com os volumes de salmoura e de óleo injetados foi calculada a porcentagem molar de óleo para cada teste e para essas novas composições da mistura foram refeitas as estimativas de seus volumes finais. Na Tabela 4-24 são apresentados esses dois parâmetros, junto com os volumes finais da mistura.

Tabela 4-24: Volume final medido na garrafa G5.

Testes	I	II	III
Porcentagem molar do óleo	1,09	4,34	7,58
V_t final teórico [cm^3]	134,10	159,67	186,78
V_t final experimental [cm^3]	135,35	160,58	187,73

Nas três injeções, o comportamento do volume total da mistura honrou a tendência do aumento de volume. O aumento geral no volume final da mistura confirma que houve um inchamento no óleo, que por sua vez nos indica que parte do CO₂ que estava na água, passou para o óleo. Tanto na água como no óleo, o CO₂ provoca o inchamento da fase, mas o fato de que o volume total da mistura seja maior quando o CO₂ está no óleo e não na salmoura, constata que o inchamento provocado pelo CO₂ é maior na fase óleo que na fase água.

Por outro lado, nos três testes houve relativa diferença entre o volume teórico e o volume experimental, nos três casos o valor experimental foi maior que o teórico. Estas diferenças podem ser explicadas basicamente por falta de ajuste do modelo teórico aos dados experimentais. As propriedades das fases foram bem monitoradas e ajustadas de forma independente, então é maior a possibilidade de falta de ajuste na simulação do processo. O fato de ocorrerem maiores volumes nos resultados experimentais do que nos simulados pode ser interpretado pela lógica de que no modelo teórico menor quantidade de CO₂ tenha sido transferida da salmoura para o óleo, provocando menor inchamento no óleo e por consequência menor inchamento na mistura, devido a que o efeito do inchamento é menor na salmoura que no óleo. Na medida em que o processo for mais estudado experimentalmente e em que a quantidades de dados experimentais aumentem, mais qualidade poderá ter a simulação do processo e mais precisas poderão ser as previsões.

Um aspecto muito importante a considerar neste trabalho é as condições severas em que foram realizados os experimentos: temperatura moderada, pressões muito altas e presença de uma mistura de fluidos como uma salmoura de alta salinidade e CO₂ supercrítico. Todo esse conjunto de condições provocou diversos problemas, como os que foram observadas nas garrafas PVT e nos selos de contenção (Figuras 4-4); causando dificuldades operacionais, devido à contaminação

dos fluidos oriundas da corrosão nas garrafas (Foto 4-5), e devido aos constantes vazamentos (Foto 4-6) que causavam oscilações de pressões, interrompendo frequentemente o desenvolvimento dos experimentos e tornando as medições muito difíceis.



Figura 4-4: Foto dos o’rings danificados.



Figura 4-5: Garrafa corroída pela salmoura.



Figura 4-6: Foto de vazamento na garrafa da salmoura carbonatada.

Como já foi dito, saber exatamente os volumes injetados para cada fluido e fazer medições precisas dos volumes finais nas garrafas é um aspecto muito importante para o sucesso deste trabalho. Por outro lado estes experimentos precisam de condições de pressão e temperatura bem controladas. Sendo assim cada vez que aparecia um dos problemas mencionados anteriormente, ficava impossível continuar com o controle e a certeza dos volumes injetados e os volumes medidos e a única solução então, era descartar o fluido e começar tudo de novo.

Apesar das várias tentativas experimentais executadas por causa dos problemas descritos acima, pouco delas foram bem sucedidas. Por todas essas razões, surgiu a recomendação de realizar o experimento num equipamento com condições mais controladas e estáveis, como numa célula PVT, com o objetivo de diminuir os problemas e aumentar as possibilidades de sucesso no experimento.

Experimento na célula PVT:

Com a finalidade de manter as condições constantes durante todo o experimento, a célula foi condicionada para 9900 *psi* e 64 °C. Seguindo o procedimento experimental descrito no Item 3.3.3 e tentando respeitar as proporções definidas na Tabela 4-22, foi injetada primeiro a salmoura (Figura 4-7), seguida pelo o CO₂ e por ultimo o óleo.

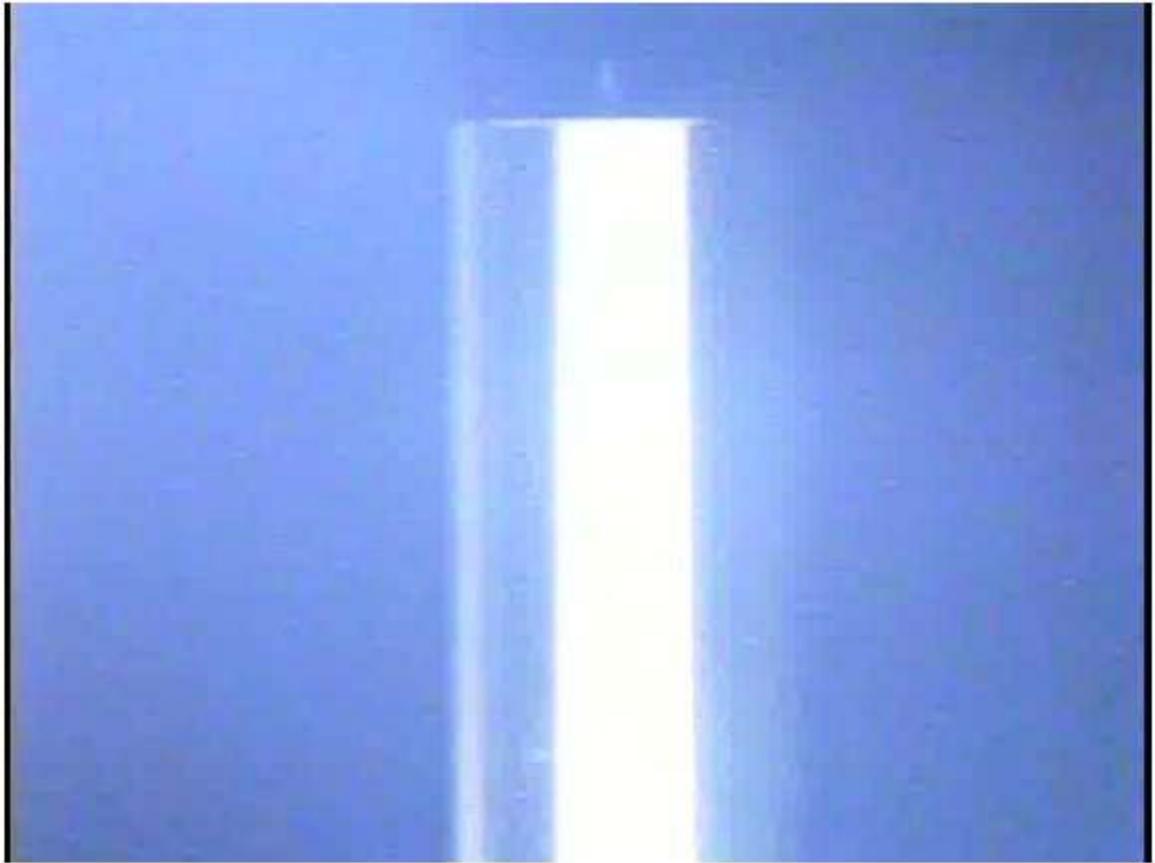


Figura 4-7: Injeção da salmoura na célula PVT.

Uma vez injetado o CO_2 na célula, os fluidos se arranjam segundo suas densidades, nesse caso, o CO_2 vai ser encontrado como uma fase livre na parte superior da salmoura (Figura 4-8).

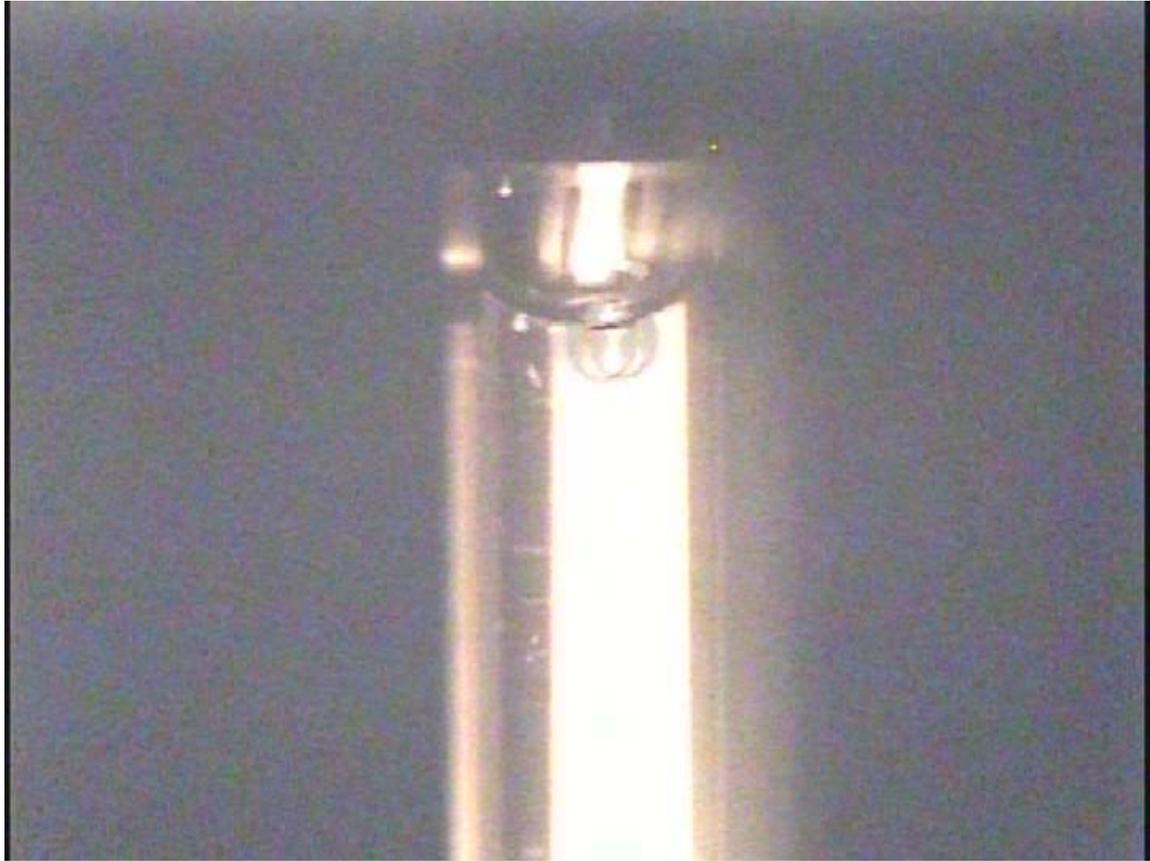


Figura 4-8: Injeção do CO₂ na célula com a salmoura.

Depois de um período de agitação, na Figura 4-9, pode ser observado como todo o CO₂ injetado foi dissolvido, restando apenas uma pequena bolha, de volume calculado na célula aproximadamente igual a $0,000239 \text{ cm}^3$. Esta bolha de CO₂ representa a presença da quantidade ínfima de gás que indica quando o fluido atinge seu ponto de saturação. Nesse caso foi confirmado que, a razão de solubilidade obtida na simulação do *WinProp*, assim como a proporção volumétrica salmoura–CO₂ nessas condições, foram estimadas corretamente, atingindo exatamente o ponto de saturação da salmoura carbonatada.

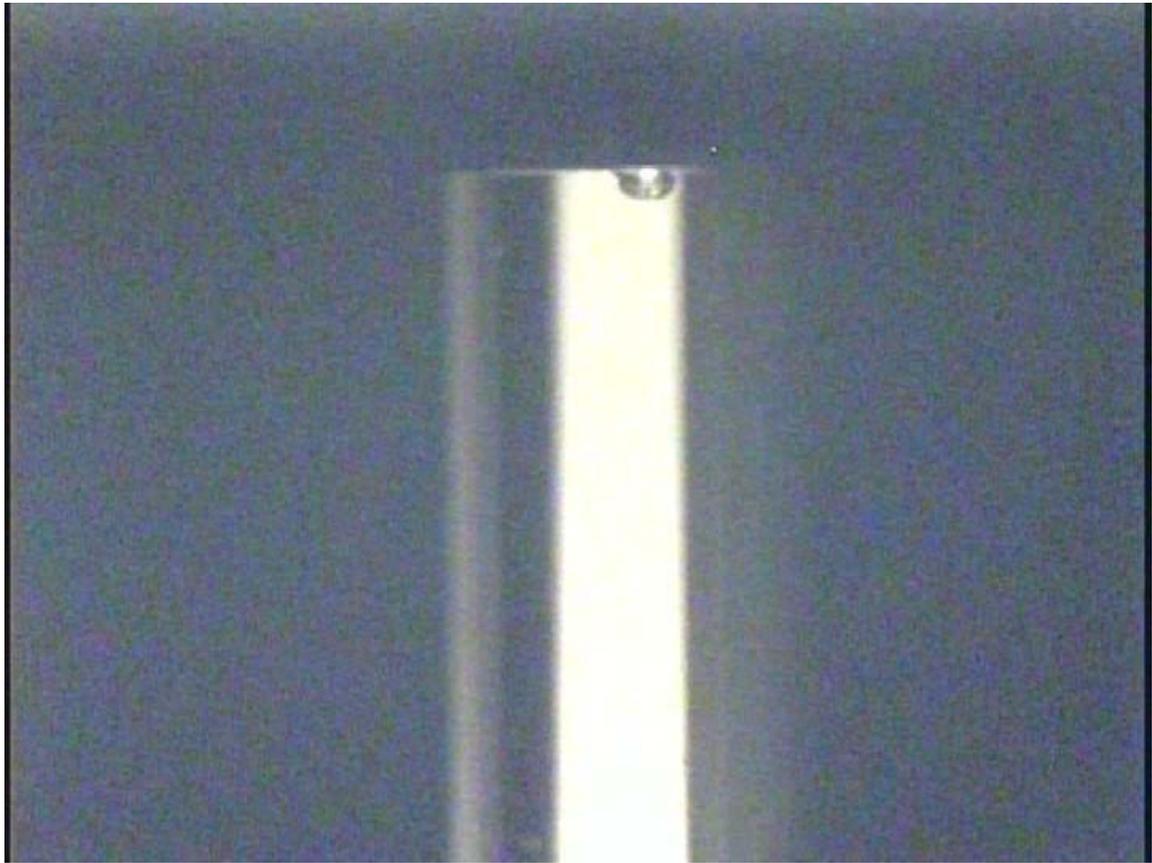


Figura 4-9: Ponto de saturação da salmoura carbonatada.

Depois de solubilizado o CO_2 na salmoura, foram feitas as três injeções do óleo. Antes de serem agitados com o agitador magnético, os fluidos dentro da célula se arranjaram em correspondência com suas densidades. Sendo assim, na parte inferior se encontrava a salmoura carbonatada e na parte superior o óleo carbonatado. Na Figura 4-10 pode ser observado como o óleo, que era injetado pela parte inferior da célula, subiu para ficar junto com a fase óleo já posicionada na parte superior.

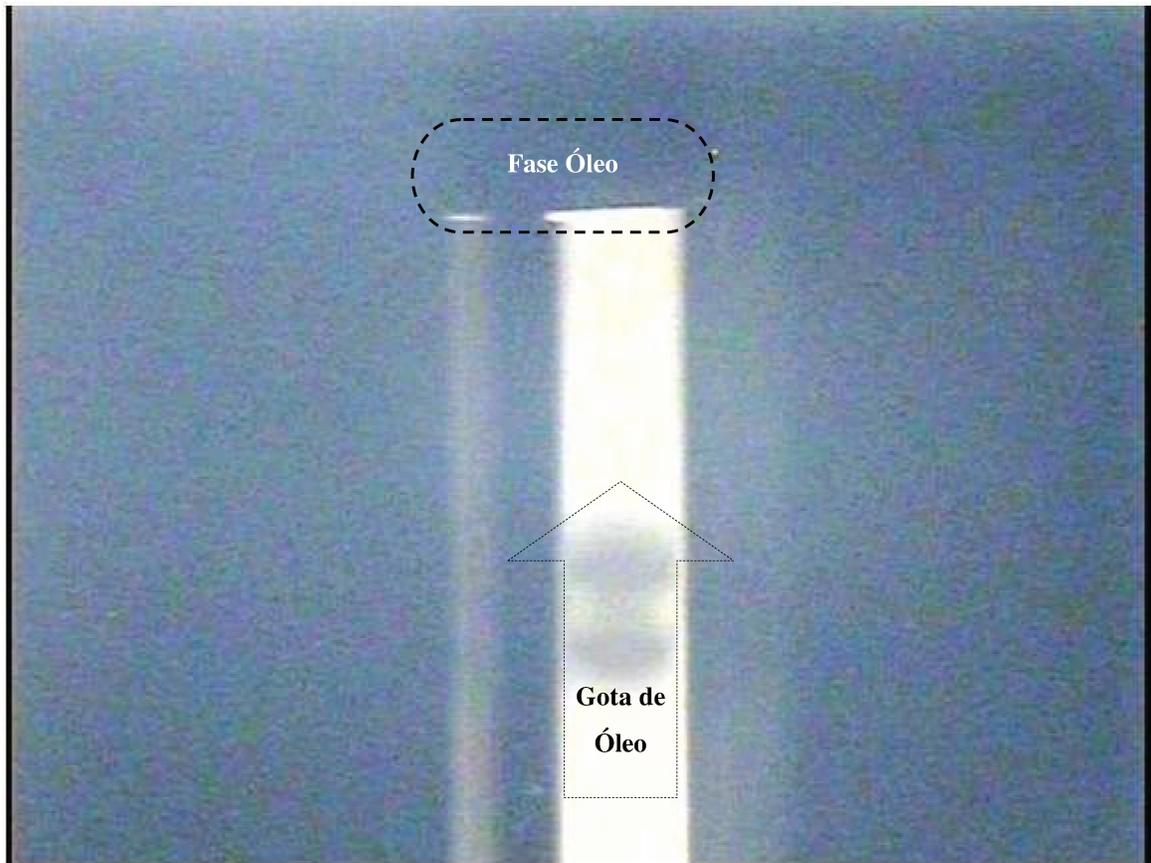


Figura 4-10: Óleo injetado formando uma fase encima da salmoura carbonatada.

Depois de serem agitados, os fluidos mantiveram a mesma ordem na célula, mas na fronteira que divide as duas fases foi observada uma terceira fase, que não se esperava e que não era CO_2 livre (Figuras 4-11).

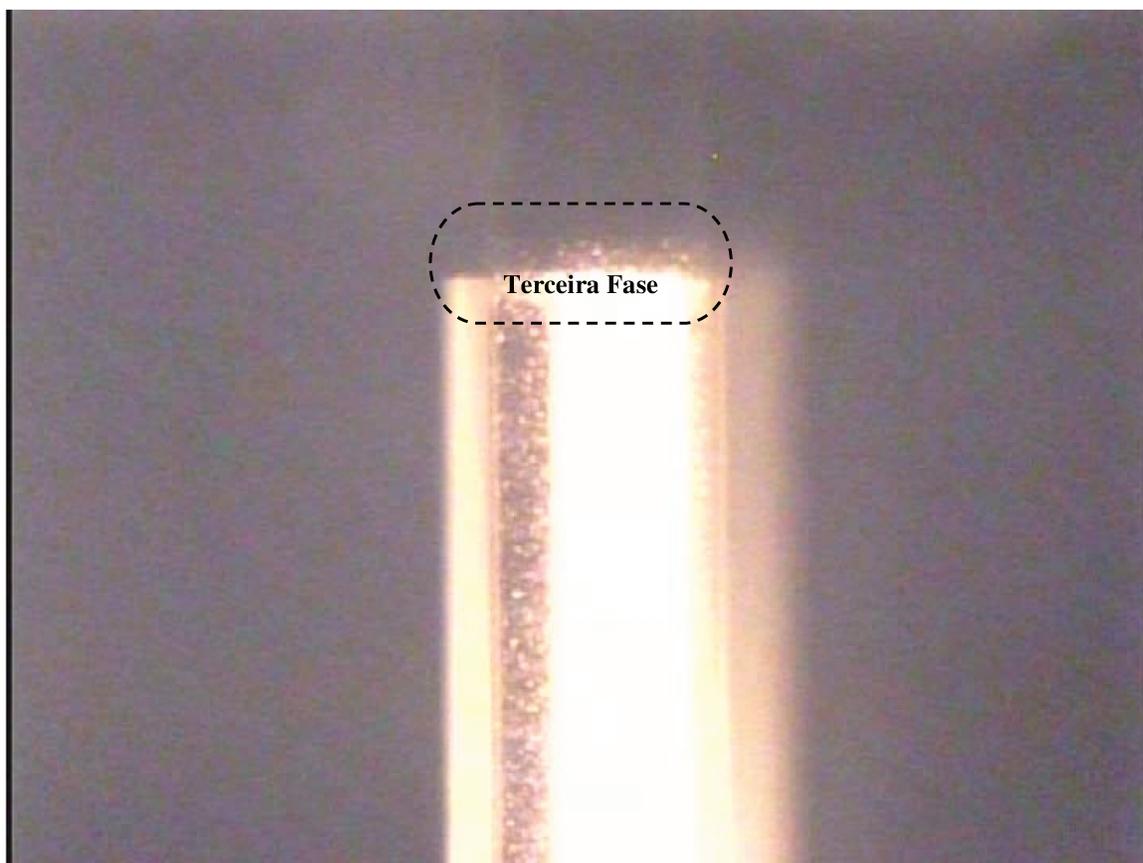


Figura 4-11: Emulsão após agitação.

Os valores dos volumes que foram injetados na célula são apresentados na Tabela 4-25.

Tabela 4-25: Volumes injetados na célula PVT.

Testes	I	II	III
V_s inicial [cm^3]	61,03		
V_{CO_2} [cm^3]	1,66		
V_o inicial [cm^3]	4,06	16,78	25,68

Note-se na Tabela 4-25 que, apesar de os volumes injetados serem devidamente registrados, os mesmos apresentam pequenas diferenças com relação aos volumes que foram definidos na

Tabela 4-22. Mas, da mesma forma que no caso do teste das garrafas, estas diferenças não têm relevância na determinação das concentrações de CO₂ em cada fase.

Partindo dos volumes injetados, foi calculada a fração molar de óleo, injetado em cada teste e para essas novas frações molares foram refeitas as novas estimativas de volumes finais. Na Tabela 4-26, são apresentados esses dois parâmetros, junto com os volumes finais experimentais. No caso da salmoura carbonatada a concentração real do CO₂ ficou no valor de 1,16%, com um volume estimado para 62,38 cm³ e um volume experimental de 61,58 cm³.

Tabela 4-26: Volume final medido na célula PVT.

Testes	I	II	III
Porcentagem molar do óleo	1,09	4,38	6,55
V_s final teórico [cm ³]	61,87	61,58	61,50
V_o final teórico [cm ³]	4,72	17,82	26,80
V_s final experimental [cm ³]	60,72	61,43	61,59
V_o final experimental [cm ³]	4,12	16,37	25,10
V terceira fase [cm ³]	0,79	0,37	0,21

Na previsão do experimento foram obtidas duas fases, já na pratica o resultado foi bem diferente com três fases, sendo impossível comparar o teórico com o experimental, já que se trata de duas situações diferentes. Mas mesmo assim, note-se que os volumes finais experimentais da salmoura são bem próximos aos volumes estimados. Todo indica que a formação da terceira fase provocou maiores mudanças nas estimativas de volume realizadas para a fase óleo.

Quando dois líquidos imiscíveis são submetidos a agitação, uma das fases líquidas fica dispersa na outra em forma de gotas, produzindo-se uma emulsão (VALLADARES, 2005). Comumente as emulsões são formadas entre uma fase aquosa e uma fase oleosa. Levando em consideração a definição anterior, junto com o fato de que no experimento foram reunidos os dois

requisitos (líquidos imiscíveis e muita agitação); acredita-se que a terceira fase formada possa ser uma emulsão.

As emulsões são classificadas dependendo de qual fluido é disperso em qual, podendo ser emulsões água em óleo (W/O) ou óleo em água (O/W). Também podem acontecer situações menos simples, em que a emulsão seja múltipla, estando formada por gotas menores de um líquido disperso em gotas maiores de outro líquido, que está disperso numa fase contínua final; comumente a fase das gotas internas (as menores), será idêntica à fase contínua final e são denominadas como O/W/O ou W/O/W (MYERS, 1999). As emulsões possuem estabilidade mínima, o que facilita a coalescência dos gânglios para formar fases contínuas. Outras situações possíveis são os câmbios dum tipo de emulsão a outro, por exemplo, O/W a W/O, e se denomina inversão da emulsão (VALLADARES, 2005).

O tipo de emulsão formada depende de diversos fatores. Se a diferença de volume entre as fases é muito grande, a fase que tem o menor volume é frequentemente a fase dispersa (SCHRAMM, 2005). Na execução do experimento, o volume do óleo era, no máximo, a metade do volume da salmoura, condição que podia favorecer a formação da emulsão O/W. Quando a mistura ficava em repouso, em várias ocasiões a coloração dessa terceira fase mudava, variando para mais escura ou mais clara ou até com as duas tonalidades. Já, quando a mistura era agitada, na salmoura se revelavam alguns pontos escuros, parecendo gotas de óleo dispersas na água (Figura 4-12).

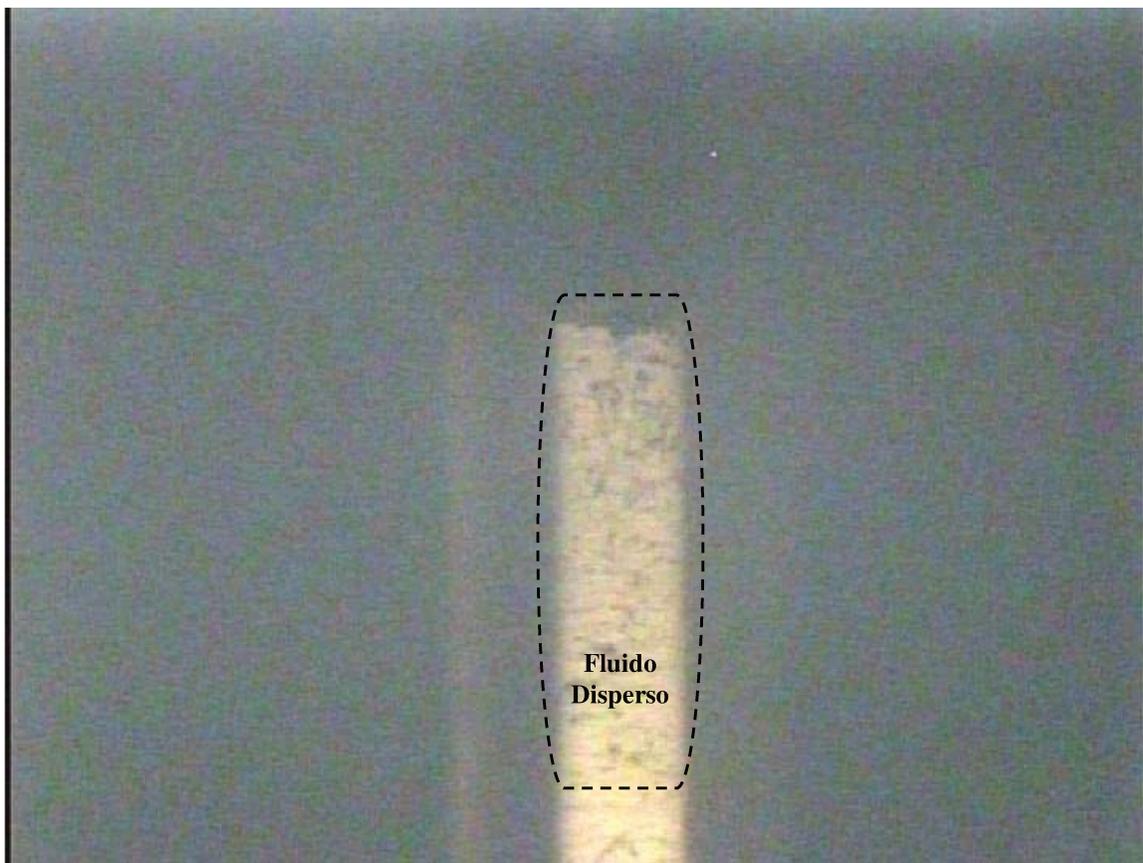


Figura 4-12: Fluido disperso durante a agitação.

Após a execução do experimento, teve lugar o processo de retirada do fluido de dentro da célula. Durante este processo cuidou-se de manter o sistema nas mesmas condições isobáricas e isotérmicas mantidas para o experimento.

Quando já havia sido retirada certa quantidade de salmoura pela parte inferior da célula, o sistema chegou a um ponto a partir do qual começaram a ser constatadas somente as fases água e óleo bem definidas, sem a presença da terceira fase entre elas (Figura 4-13).

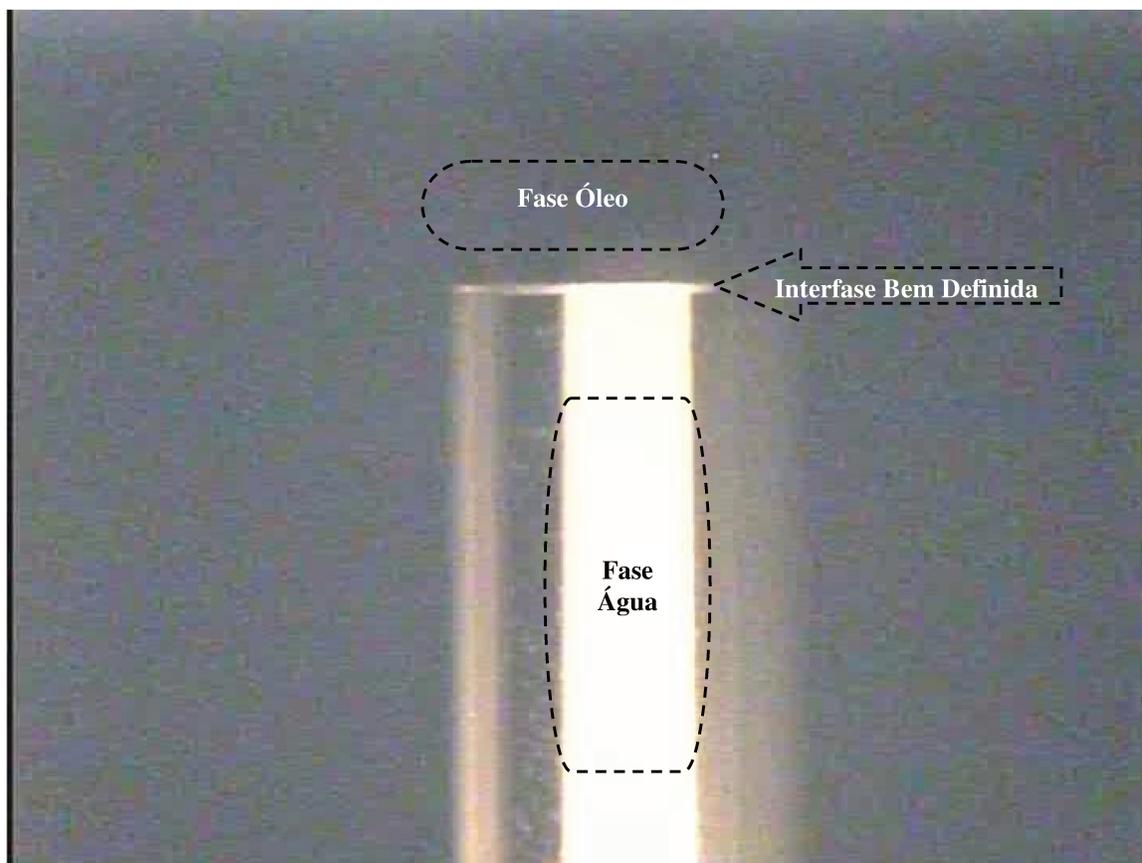


Figura 4-13: Fases salmoura e óleo sem a presença de emulsão.

Nas emulsões, o acréscimo do volume da fase dispersa provoca um aumento do número de gotas e de seus tamanhos, assim como também se reduz o espaçamento entre elas, provocando um aumento na colisão das gotas. Com todos esses fatores a estabilidade da emulsão vai sendo reduzida.

No processo de retirada do fluido da célula o sistema pode ter sofrido algumas pequenas mudanças de condições (pressão e razão dos volumes das fases). Na medida em que a salmoura foi sendo retirada, o volume dela foi ficando menor e mais próximo ao do óleo. Com a razão de volumes das fases tomando valores próximos da unidade e sem mais agitação no sistema, foram criadas as condições que diminuíram a estabilidade da emulsão. Com a diminuição da estabilidade da emulsão, também aconteceu a coalescência das gotas dispersas, dando lugar assim, às duas fases contínuas salmoura e óleo.

4.4. Estimativa do Coeficiente de Partição do CO₂ entre as Fases Óleo e Água

A análise do inchamento das fases causado pelo CO₂ dissolvido nelas, seria o caminho adotado para a determinação do coeficiente de partição entre as fases água e óleo. No entanto o resultado final na célula mostrou a presença de três fases e, muito provavelmente, o CO₂ estava repartido e dissolvido nas três. Então, a mistura obtida não tinha mais as condições necessárias para fazer as medições de volumes correspondentes, e conseqüentemente, fazer o cálculo (por essa via e nessas condições) do coeficiente de partição do CO₂ entre as duas fases (óleo–salmoura).

Após a execução do experimento de inchamento, foram determinados alguns parâmetros que podem ser interessantes no estudo do coeficiente de partição e, como uma alternativa menos precisa, permitem fazer algumas estimativas do mesmo.

4.4.1. Teste de Liberação Tipo Flash

O processo de retirada do fluido da célula foi aproveitado para a execução duma liberação tipo *flash*. No teste *flash*, a amostra do fluido foi levada diretamente das condições do experimento (9900 *psi* e 64 °C) até as condições atmosféricas. No primeiro ponto foi registrado o volume inicial total da amostra em condições monofásicas e no segundo ponto, foram registrados os volumes de líquido e gás da mesma amostra nas condições bifásicas. Com os valores medidos foi possível determinar a razão de solubilidade (R_s) e o fator volume–formação.

Na Tabela 4-27 são apresentados os valores obtidos para uma amostra da salmoura carbonatada antes de ser misturada com o óleo, sendo determinados os parâmetros iniciais da salmoura (R_{s_i} e B_{w_i}). Já os valores obtidos para os mesmos parâmetros após o intercâmbio com o óleo total das três injeções são apresentados nas Tabelas 4-28.

Tabela 4-27: Parâmetros do *flash* da salmoura inicial.

Parâmetro	p [psi]	T [°C]	V_t [cm ³]		R_{si} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$	B_{wi} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$
			V_g [cm ³]	V_o [cm ³]		
Ponto Inicial	9.900	64	23,30		14,60	1,03
Ponto final	14,7	24	330,00	22,60		

Tabela 4-28: Parâmetros do *flash* da salmoura final.

Parâmetro	p [psi]	T [°C]	V_t [cm ³]		R_{sf} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$	R_{sf} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$	B_{wf} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$
			V_g [cm ³]	V_o [cm ³]	Teórica	Exp.	
Ponto Inicial	9.900	64	35,32		5,35	5,90	1,01
Ponto final	14,7	25	207,00	35,10			

Pode ser constatado que o valor de razão de solubilidade esperado e o valor obtido no laboratório são bastante próximos. Por outro lado, a diminuição do valor inicial da razão de solubilidade evidencia claramente o fato de parte do CO₂ haver-se passado da salmoura para o óleo. Na tentativa de saber aproximadamente quanto CO₂ poderia ter passado para o óleo, após retirar toda a salmoura da célula, foi feito o mesmo procedimento do *flash* para óleo (Tabela 4-29).

Tabela 4-29: Parâmetros do *flash* do óleo final.

Parâmetros	p [psi]	T [°C]	V_g [cm ³]	V_o [cm ³]	R_{sf} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$	B_{of} $\left[\frac{m^3}{m^3}\right]$
Ponto Inicial	9.900	64	-		207	1,40
Ponto final	14,7	25	1535	7,40		

Note-se na tabela anterior, que não foi registrado o valor do volume total da amostra monofásica, mas em outra amostra foi registrado o volume total monofásico inicial em $3,92 \text{ cm}^3$ e o volume do óleo em condições de superfície com um valor de $2,8 \text{ cm}^3$. Com esses valores foi calculado o fator volume-formação do óleo final, após o intercâmbio com a salmoura carbonatada.

No caso do óleo, o resultado da razão gás-óleo, não revelou nenhum aumento que evidenciasse ter recebido algum CO_2 da salmoura, mas é importante considerar que a quantidade de CO_2 dissolvido na salmoura, é muito pequena em relação à quantidade de gás dissolvida no óleo. Então, a menor imprecisão na medição do gás é suficiente para anular o valor do CO_2 que passou para o óleo. É por isso que este método não é o mais adequado na análise das quantidades de CO_2 repartidas entre ambas as fases, para o caso de quantidades muito pequenas. Contudo, o valor do fator-volume de formação teve um aumento em relação a seu valor inicial ($1,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$), reafirmando com esse aumento, a presença no óleo de quantidade adicional do CO_2 que saiu da salmoura.

4.4.2. Estimativa das Concentrações de CO_2 nas Fases Água e Óleo

Sem esquecer que o método não é muito preciso para controlar pequenas quantidades de CO_2 , os dados obtidos no *flash* da salmoura carbonatada podem ser usados para estimar a quantidade de CO_2 que passou da salmoura para o óleo (R_s). A primeira consideração que deve ser atendida é que no valor da razão de solubilidade inicial da salmoura, existe a certeza de que todo o gás dissolvido é dióxido de carbono, mas já na razão de solubilidade final deve ser feita uma correção para pequeníssimas frações de outros gases que possam estar dissolvidos na salmoura, o que significa que a razão de solubilidade deve ter um valor maior do valor correspondente ao CO_2 que ficou nela (Equação 4-4).

$$R_s = R_{s_i} - R_{s_f} * c, \quad (4-4)$$

onde c é o fator que será aplicado para a correção da razão de solubilidade. Neste trabalho, o valor de c é obtido a partir da simulação do experimento da mistura salmoura-óleo, dado que é a referencia mais próxima. O valor obtido do c é igual a 0,80 e foi determinado, como a razão

entre a fração molar do CO₂ na salmoura final e a fração molar total do gás na salmoura para a última injeção do óleo (Teste III).

Uma vez determinada a razão de solubilidade para o CO₂ em cada fase, é possível determinar aproximadamente a fração do total (14,60 m³/m³), que passou para o óleo e conseqüentemente o volume de CO₂ que isso representa.

Conhecendo os volumes iniciais das fases, o volume de CO₂ dissolvido nelas e os volumes molares dos três componentes (salmoura, óleo e CO₂), então é possível determinar o número de moles e a concentração molar de CO₂ para cada fase. Todos esses valores são apresentados na Tabela 4-30.

Tabela 4-30: Distribuição do CO₂ da salmoura carbonatada.

Parâmetro	Salmoura	Óleo
$R_s [m^3/m^3]$	$5,90 * 0,80 = 4,69$	$14,60 - 4,69 = 9,91$
Fração volumétrica	$\frac{4,69}{14,60} = 0,32$	$\frac{9,91}{14,60} = 0,68$
$V_{CO_2} [cm^3]$	$0,32 * 1,66 = 0,53$	$0,68 * 1,66 = 1,12$
$V_{fase} [cm^3]$	61,03	25,68
$V_{mCO_2} [cm^3]$	42,44	
$V_{mfase} [cm^3]$	18,29	108,56
n_{CO_2}	0,01	0,03
n_{fase}	3,34	0,24
Porcentagem molar do CO ₂	0,37	10,06
Porcentagem molar da fase	99,63	89,94

4.4.3. Cálculo do Coeficiente de Partição do CO₂ entre as Fases Óleo e Água

Na determinação da concentração de CO₂ no óleo, até agora só foi considerado o CO₂ provido pela salmoura, mas o CO₂ dissolvido na salmoura não representa a totalidade do CO₂ repartido, já que existe uma fração molar deste na composição do óleo. Na análise do coeficiente de partição do CO₂ entre as fases é preciso considerar o total de CO₂ presente nas duas fases.

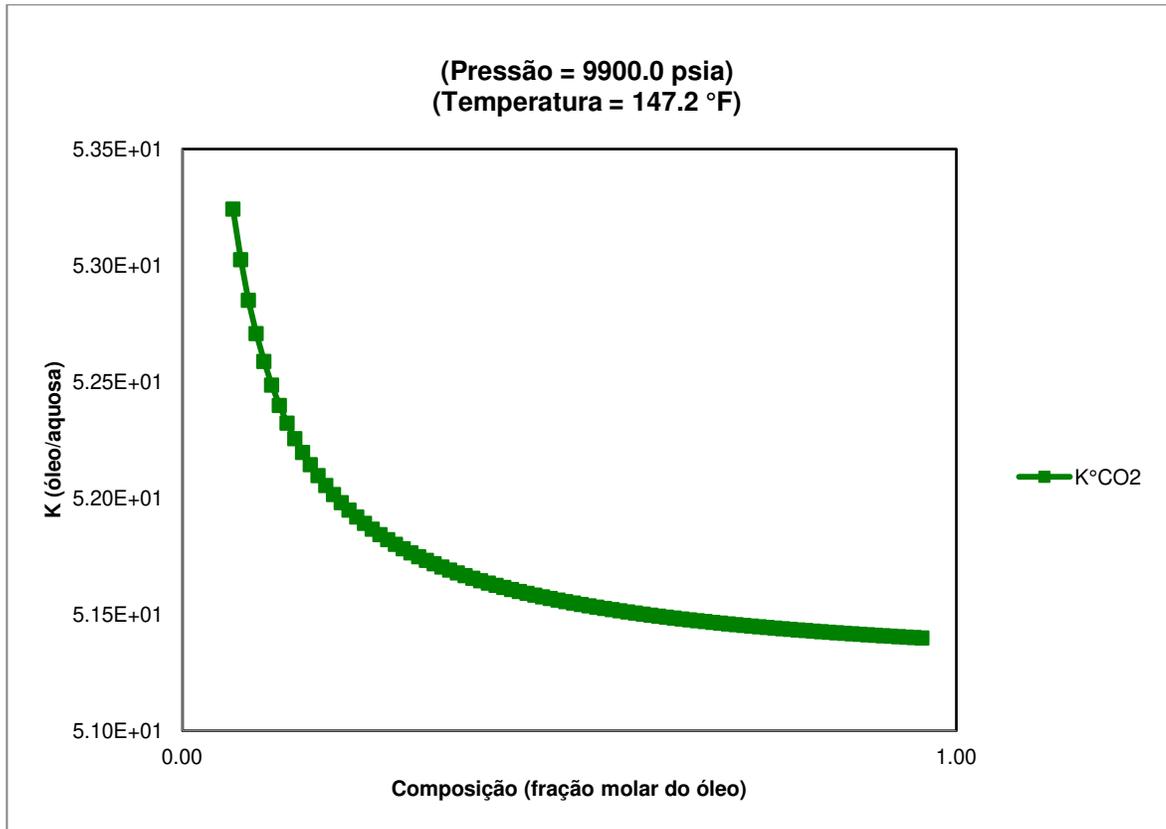
Uma vez determinada a fração molar de CO₂ no óleo, baseada no CO₂ proveniente da salmoura, é corrigida sua concentração total, para considerar também a quantidade de CO₂ que tinha o óleo em sua composição própria. Sendo que na composição molar do óleo recombinado, 7,31% representa a porcentagem de CO₂. Então, da composição de 89,94% correspondentes ao óleo, apontada na Tabela 4-30, 6,58% representam o CO₂ e o 83,36% restante representam o óleo sem CO₂. Logo da soma das porcentagens de CO₂, a composição do óleo após os experimentos fica definida aproximadamente como 83,36% de óleo e 16,64% de CO₂.

Aplicando a Equação 3-11, uma estimativa do coeficiente de partição pode ser calculada como segue:

$$K_{CO_2}^{\circ} = \frac{0,1664}{0,0037} = 44,45$$

Lembrando que o coeficiente só é constante para as baixas concentrações e que para as altas é dependente das concentrações, seria necessário fazer o cálculo do mesmo para vários pontos, com o objetivo de encontrar a curva que descreva seu comportamento. Na Figura 4-14, é apresentado um exemplo da curva teórica que pode ser revelada para descrever o comportamento do coeficiente de partição do CO₂, entre a salmoura e óleo.

Figura 4-14: Exemplo da curva teórica do coeficiente de partição do CO₂, entre óleo vivo e salmoura.



5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma caracterização do óleo do reservatório, que pode ser utilizada para a validação de futuros projetos do campo, mediante a simulação. Também foi elaborada uma metodologia teórica e experimental para a determinação do coeficiente de partição de CO₂. Durante a execução experimental desta metodologia, foram coletados vários dados e observações importantes; as quais podem servir como base e incentivo para o prosseguimento dos estudos sobre o tema. Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões e são oferecidas sugestões que podem ajudar nos estudos subsequentes sobre este assunto.

5.1. Principais Conclusões

- Obteve-se no *WinProp*, um valor exato da solubilidade de CO₂ (15,56 m³/m³) para a salmoura de 200.000 ppm para uma pressão de saturação de 9.900 psi e na temperatura do reservatório (64 °C); sendo este comprovado no laboratório mediante a reprodução da salmoura carbonatada para as condições mencionadas.
- O valor da densidade da salmoura em condições atmosféricas corresponde com a densidade registrada na literatura, para uma salmoura de 200.000 ppm, comprovando o valor da salinidade da salmoura preparada no laboratório.
- A recombinação experimental do petróleo do reservatório foi bem sucedida já que o valor da RGO calculado após da recombinação, e posteriormente o valor obtido do experimento do *flash*, ratificaram o valor da RGO observado no separador para o petróleo estudado.
- A medição da densidade do óleo morto, após a recombinação, mostrou um óleo discretamente mais leve que o óleo morto inicial, aumentando assim o °API de 29, dado fornecido antes da recombinação, para 30 obtido após a recombinação.
- Obteve-se um ótimo ajuste dos parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson, aos dados obtidos da caracterização do óleo do reservatório; deste modo, a equação obtida pode ser usada na simulação para futuros projetos do petróleo em estudo.

- Baseado no estudo do inchamento dos fluidos pela dissolução de CO₂, foi possível desenvolver uma metodologia para a determinação do coeficiente de partição do CO₂.
- O aumento do volume total da mistura, após a transferência do CO₂ da salmoura para o óleo, corrobora que o efeito do inchamento é maior quando o CO₂ está dissolvido no óleo do que quando ele está dissolvido na salmoura.
- O presente estudo nos permitiu conhecer algumas consequências críticas, tais como a corrosão acelerada dos materiais metálicos e a degradação dos elastômeros dos selos, que podem resultar de ensaios com: pressões muito elevadas, presença de CO₂ supercrítico e salmoura de alta salinidade.
- A diminuição da razão de solubilidade da salmoura carbonatada e, por conseguinte o aumento do fator volume-formação do óleo, após o contato com a salmoura constataram a transferência do CO₂ da salmoura para o óleo.
- Após entrarem em contato a salmoura carbonatada e óleo recombinado, foi possível estimar a concentrações de CO₂ em cada uma das fases e, conseqüentemente o coeficiente de partição ($K_{CO_2}^{\circ} = 44,45$) para uma mistura de 6,55% molar de óleo recombinado e 93,45% molar da salmoura carbonatada, nas condições de pressão de injeção e temperatura do reservatório.

5.2. Sugestões

- Continuar com os testes para o estudo do coeficiente de partição para diferentes frações molares entre as fases, para tentar representar a maior extensão possível da curva do coeficiente de partição do CO₂ e determinar seu valor no intervalo de comportamento constante, assim como determinar também, o intervalo no qual seu valor é uma função da concentração.
- Na execução de novos testes de inchamento, evitar diferenças muito grandes entre os volumes das fases misturadas (água e óleo), para não contribuir com a formação de emulsões durante a agitação das mesmas.
- Moderar o processo de agitação da mistura água e óleo para evitar a formação de emulsões, durante a execução dos testes de inchamento.

- Completar o ajuste da equação de estado para representar as quantidades de CO_2 correspondentes a cada fase e poder ser usada num modelo de simulação para um possível projeto de injeção de água carbonatada.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, R. et al. A Regression Technique with Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching. In: SPE California regional meeting, 1987, [Texas]. *Conference Paper*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1990. p. 115 – 120.

AL-JARBA, M.; AL-ANAZI, B. D. A Comparison Study of the of the CO₂-Oil Physical Properties Literature Correlations Accuracy Using Visual Basic Modelling Technique. *Oil and Gas Business*, n. 1 Sem., p. 17, 2009. Disponível em: <http://www.ogbus.ru/eng/authors/Al-Jarba/Al-Jarba_1.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2012.

AMARNATH, A. *Enhanced Oil Recovery Scoping Study*. California: [s.n.], 1999.

BAUTISTA, E. V. *ANÁLISE PARAMÉTRICA DA SIMULAÇÃO COMPOSICIONAL DO PROCESSO DE DRENAGEM GRAVITACIONAL ASSISTIDA POR GÁS (GAGD)*. 2010. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo)–Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, fev. 2010.

BERTHELOT, M.; JUNGFLAISCH, E. On the Law which Governs the Distribution of a Substance between two Solvents. *Annales de Chimie et de Physique*, Paris, v. 26, p. 408 – 417, 1872a.

_____. Sur Les Chlorures D'Acetylene Et Sur La Synthèse du Chlorure de Julin. *Annales de Chimie et de Physique*, Paris, v. 4, p. 472 – 477, 1872b.

BRADLEY, H. B. *Petroleum Engineering Handbook*. 3^o ed. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1992. il.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN JR., B. E. *Química: La ciencia central*. 9^o ed. Juárez: Pearson Educacion De Mexico, 2004. 1152 p.

CHE KEUNG LIU, B. A. *GROUP-CONTRIBUTION METHODS IN ESTIMATING LIQUID-LIQUID DISTRIBUTION COEFFICIENTS*. 1981. VII, 92 f. Tese (Master of Science in Chemical Engineering)–Graduate Faculty, Texas Tech University, Texas, maio 1981.

COLLANDER, R. Die Verteilung organischer Verbindungen zwischen Äther und Wasser. *Acta Chemica Scandinavica*, Escandinávia, v. 3, p. 717 – 747, 1949.

_____. The Distribution of Organic Compounds Between iso-Butanol and Water. *Acta Chemica Scandinavica*, Escandinávia, v. 4, p. 1085 – 1098, 1950.

_____. The Partition of Organic Compounds Between Higher Alcohols and Water. *Acta Chemica Scandinavica*, Escandinávia, v. 5, p. 774 – 780, 1951.

Computer Modelling Group Ltd. *WinProp User's Guide Version 2009*. 2009. vi, 225 p.

DE NEVERS, N. A Calculation Method for Carbonated Water Flooding. *SPE Journal*, La Habra, v. 4, n. 1, p. 9 – 20, 1964.

DONG, Y. et al. An Experimental Investigation of Carbonated Water Flooding. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2011, Denver. *Conference Paper*. [Texas]: Society of Petroleum Engineers, 2011. p. 16.

EMERA, M. K.; SARMA, H. K. A Genetic Algorithm-Based Model to Predict CO₂-oil Physical Properties for Dead and Live Oil. In: 7th Canadian International Petroleum Conference (57th Annual Technical Meeting), 2006, Calgary. *Conference Paper*. Calgary: Journal of Canadian Petroleum Technology, 2008. p. 52 – 61.

ENI. Innovation & Technology. Technological Answers. *Maximize Recovery*. 2012. Disponível em: http://www.eni.com/en_IT/innovation-technology/technological-answers/maximize-recovery/maximize-recovery.shtml. Acesso em: 1 jan. 2012.

FRANK, T. C. et al. Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2008. cap. 15, p. 15-01 – 15-105.

HØGNESEN, E. J. *Improved Oil Recovery and Environmental Aspects by Using Carbon Dioxide as EOR Fluid in Carbonates*. [S.l.], [20--?]. Disponível em: <http://www.ri.reslab.no/uploads/White%20papers/CO2asEOR.pdf>. Acesso em: 1 jan. 2012.

JACKSON, G. M. *Carbonated Water Flooding*. Sudáfrica, [20--?]. Disponível em: http://www.kisr.edu.kw/webpages/co2/doc/s4_3.pdf. Acesso em: 14 fev. 2012.

LEO, A.; HANSCH, C.; ELKINS, D. PARTITION COEFFICIENTS AND THEIR USES. *Chemical Reviews*, California, v. 71, n. 6, p. 525 – 616, 1971.

MARTIN, J. J. Cubic Equations of State-Which? *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, Korea, v. 18, n. 2, p. 81 – 97, 1979.

MYERS, D. Emulsions. In: MYERS, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. cap. 11, p. 253–294.

NERNST, W. Distribution of a Substance between two Solvents and between Solvent and Vapor. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, Alemanha, v. 8, p. 110 – 139, 1891.

PÉNELOUX, A.; RAUZY, E. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, Estados Unidos da América, v. 8, n. 1, p. 7 – 23, 1982.

PETRÓLEO AMÉRICA. PRESENTACIONES. Recobro Mejorado. *Inyección de CO₂*. 2011. Disponível em: <<http://www.petroleoamerica.com/2011/02/inyeccion-de-co2.html>>. Acesso em: 13 ago. 2012.

PINTO, A. C. C. Inovações Tecnológicas para o Pré-sal e seus Desdobramentos para a Indústria. In: 1º ENCONTRO BRASILEIRO DE JOVENS LIDERANÇAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO, 2009, Rio de Janeiro. *Conference Paper*. Petrobras.

PUCRS | CEPAC - CENTRO DE EXCELÊNCIA EM PESQUISA E INOVAÇÃO SOBRE PETRÓLEO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO. Introdução. *O que é Sequestro de Carbono?* 2012. Disponível em: <http://www.pucrs.br/cepac/?p=sequestro_carbono>. Acesso em: 1 jan. 2012.

RIAZI, M. et al. Oil Recovery Improvement Using CO₂-Enriched Water Injection. SPE 121170. In: EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, 71., 2009, Amsterdam. *Conference Paper*. [Texas]: Society of Petroleum Engineers, 2009. p. 10.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. D. S.; XAVIER, J. A. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. 1º ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. XXII, 808 p.

SCHRAMM, L. L. Introduction. In: SCHRAMM, L. L. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*. 1st ed. Karlsruhe: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. cap. 1, p. 1–12.

SEIDELL, A. *SOLUBILITIES OF ORGANIC COMPOUNDS: A COMPILATION OF QUANTITATIVE SOLUBILITY DATA FROM THE PERIODICAL LITERATURE*. 3° ed. New York: D. Van Nostrand Company, 1941. v. 2.

SOHRABI, M. et al. *Carbonated Water Injection for Oil Recovery and CO2 Storage*. Cardiff: Sustainable Energy, 2007.

_____. Carbonated Water Injection (CWI) Studies. In: Annual Workshop & Symposium, 29., [2008], [Beijing]. *Conference Paper*. [S.l.]: IEA Collaborative Project on Enhanced Oil Recovery, [2008 ou 2009]. p. 14.

VALLADARES, S. M. *ESTABILIDAD DE EMULSIONES RELACIONADA COM EL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS*. 2005. 134 f. Tese (Dotor em Ciências Sociais)–Facultad de Ingeniería, Univerisedad de los Andes, Mérida, mar. 2005.

APÊNDICE A — COMPROVAÇÃO DO RGO PARA AS QUANTIDADES RECOMBINADAS

Para um gás real passando da condição 1 para a condição 2, pode-se escrever segundo a lei dos gases, a seguinte igualdade:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1 Z_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2 Z_2},$$

(0-1)

onde Z é denominado *fator de compressibilidade*. Uma vez conhecida a composição do gás, o Z pode ser calculado mediante as correlações existentes para seu cálculo.

Se o processo é isotérmico, então a Equação 1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{p_1 V_1 Z_2}{Z_1 p_2} = V_2$$

(0-2)

Na recombinção, considerando a condição 1 como a condição na pressão de injeção do gás e a condição 2 como a condição na pressão de 14,7 *psi*, então pode ser determinado o volume total do gás, nas condições padrão.

Nº de injeções	Volume injetado [cm ³]	Pressão [psi]	Perdas [cm ³]	Volume real [cm ³]	Z	Volume a 14,7 psi [cm ³]
I	1015	380	0,88	1014,12	0.92118	28397.6
II	985	354,5	0,88	984,12	0.92697	25547.8
Total	–	14,7	–	–	0.99759	53945.4

APÊNDICE B — ARQUIVOS DE ENTRADA DO SIMULADOR WINPROP (VERSSÃO 2009.10)

Recombinação do Petróleo do Reservatório

```

**FILE NAME:      RECOMBINACAO DO PETROLEO.DAT
*FILENAMES *OUTPUT *SRFOUT *REGLUMPSPLIT *GEMOUT *NONE *STARSKV *NONE
*GEMZDEPTH *NONE *IMEXPVT *NONE
*WINPROP      '2009.10'

**====          TITLES/EOS/UNITS
**REM          Arquivo de entrada do programa WinProp para a representação da
equação de estado de Peng-Robinson 1978, para a recombinação do petróleo do
reservatório.
*TITLE1      ' '
*TITLE2      ' '
*TITLE3      ' '
*UNIT        *FIELD
*INFEED      *WEIGHT
*MODEL       *PR      *1978

**====          COMPONENT SELECTION/PROPERTIES
**REM
*NC          34      34

*COMPNAME
'CO2'  'N2'  'C1'  'C2'  'C3'
'NC4'  'NC8'  'NC10'  'FC11'  'FC12'
'FC13'  'FC14'  'FC15'  'FC16'  'FC17'
'FC18'  'FC19'  'FC20'  'FC21'  'FC22'
'FC23'  'FC24'  'FC25'  'FC26'  'FC27'
'FC28'  'FC29'  'FC30'  'FC31'  'FC32'
'FC33'  'FC34'  'FC35'  'FC36'

*HCFLAG
3  0  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1
1  1  1  1  1

*PCRIT
72.8  33.5  45.4  48.2  41.9
37.5  24.5  20.8  23.17  21.63
20.43  19.33  18.25  17.15  16.35
15.65  15.06  14.36  13.83  13.26
12.83  12.38  11.84  11.48  11.13
10.76  10.49  10.118  9.88  9.59

```

9.36	9.09	8.91	8.66		
*TCRIT					
304.2	126.2	190.6	305.4	369.8	
425.2	568.8	617.6	643.6	663.9	
682.4	700.7	718.6	734.5	749.2	
760.5	771	782.9	793.3	804.4	
814	823.2	832.7	841.2	849.6	
857.7	864.3	872.53	880	887.3	
893.9	900	905.9	912.1		
*AC					
.225	.04	.008	.098	.152	
.193	.394	.49	.477482	.522263	
.559558	.604823	.651235	.683728	.72857	
.757409	.790075	.816053	.85772	.878848	
.916139	.940079	.965388	.993111	1.016999	
1.041592	1.063105	1.082281	1.102634	1.122987	
1.143446	1.162083	1.178642	1.196283		
*MW					
44.01	28.013	16.043	30.07	44.097	
58.124	114.232	142.286	147	161	
175	190	206	222	237	
251	263	275	291	300	
312	324	337	349	360	
372	382	394	404	415	
426	437	445	456		
*VSHIFT					
0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	
0	0	0	0		
*ZRA					
.2736	.2905	.2876	.2789	.2763	
.2728	.2567	.2503	.25652	.25451	
.25343	.25253	.25144	.24974	.24877	
.24824	.24713	.2444	.24475	.24107	
.23993	.23846	.23621	.23514	.23359	
.23211	.23107	.2291	.22788	.22632	
.22544	.22407	.22283	.22145		
*VCRIT					
.094	.0895	.099	.148	.203	
.255	.492	.603	.574	.626	
.674	.723	.777	.835	.884	
.93	.973	1.027	1.073	1.126	
1.17	1.151	1.202	1.24	1.279	
1.323	1.356	1.4036	1.438	1.48	
1.516	1.558	1.589	1.632		
*VISVC					
.094	.0895	.099	.148	.203	
.255	.492	.603	.574	.626	
.674	.723	.777	.835	.884	
.93	.973	1.027	1.073	1.126	
1.17	1.151	1.202	1.24	1.279	
1.323	1.356	1.4036	1.438	1.48	

1.516	1.558	1.589	1.632		
*OMEGA					
.45723553	.45723553	.45723553	.45723553	.45723553	.45723553
.45723553	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529	.457235529
*OMEGB					
.077796074	.077796074	.077796074	.077796074	.077796074	.077796074
.077796074	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-
02					
7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	
7.77960739E-02					
7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	
7.77960739E-02					
7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	
7.77960739E-02					
7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	
7.77960739E-02					
7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	7.77960739E-02	
*SG					
.818	.809	.3	.356	.507	
.584	.707	.734	.793	.804	
.815	.826	.836	.843	.851	
.856	.861	.866	.871	.876	
.881	.885	.888	.892	.896	
.899	.902	.905	.909	.912	
.915	.917	.92	.922		
*TB					
-109.21	-320.35	-258.61	-127.57	-43.69	
31.19	258.17	345.47	370.13	407.93	
442.13	476.33	510.53	542.93	571.73	
595.13	616.73	641.93	663.53	686.93	
706.73	726.53	748.13	766.13	784.13	
802.13	816.53	834.53	850.73	866.93	
881.33	895.73	908.33	922.73		
*PCHOR					
78	41	77	108	150.3	
189.9	351.5	433.5	415.9	451.6	
486.5	522.9	560.6	597.2	630.5	
660.7	685.9	710.5	742.2	759.6	
782.2	804.2	827.3	847.9	866.3	
885.7	901.4	919.7	934.4	950.2	
965.3	980	990.3	1004		
*ENTHALPY					
4.7780500E+00	1.1443300E-01	1.0113200E-04	-2.6494000E-08		
3.4706000E-12					
-1.3140000E-16					
-6.8925000E-01	2.5366400E-01	-1.4549000E-05	1.2544000E-08		-
1.7106000E-12					
-8.2390000E-17					
-5.5811400E+00	5.6483400E-01	-2.8297300E-04	4.1739900E-07		-
1.5255760E-10					
1.9588570E-14					

-7.6005000E-01	2.7308800E-01	-4.2956000E-05	3.1281500E-07	-
1.3898900E-10				
2.0070230E-14				
-1.2230100E+00	1.7973300E-01	6.6458000E-05	2.5099800E-07	-
1.2474610E-10				
1.8935090E-14				
2.9115020E+01	2.0400000E-03	4.3487900E-04	-8.1810000E-08	
7.2349000E-12				
-1.4560000E-16				
2.950114E+01	-2.240200E-02	4.597120E-04	-9.806200E-08	1.047540E-
11				
-3.135500E-16				
2.848990E+01	-2.383700E-02	4.611640E-04	-9.978600E-08	1.083530E-
11				
-3.307400E-16				
0.000000E+00	-4.152996E-02	4.229375E-04	-6.321707E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.925749E-02	4.206556E-04	-6.261255E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.844956E-02	4.191917E-04	-6.234152E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.783715E-02	4.178006E-04	-6.211165E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.661217E-02	4.161789E-04	-6.175207E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.378194E-02	4.141057E-04	-6.106526E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.280441E-02	4.128431E-04	-6.078104E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-3.102252E-02	4.115235E-04	-6.034655E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.975909E-02	4.104581E-04	-6.002717E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.780970E-02	4.091065E-04	-5.955861E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.674178E-02	4.081621E-04	-5.928461E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.538754E-02	4.071105E-04	-5.894922E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.483094E-02	4.064026E-04	-5.878831E-08	
0.000000E+00				
0.000000E+00				
0.000000E+00	-2.366408E-02	4.055514E-04	-5.850379E-08	
0.000000E+00				

```

0.000000E+00
  0.000000E+00 -2.157514E-02  4.044482E-04  -5.802914E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -2.088014E-02  4.038164E-04  -5.784915E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -2.022662E-02  4.032067E-04  -5.767861E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.898591E-02  4.024817E-04  -5.739075E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.840621E-02  4.020072E-04  -5.724498E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.725796E-02  4.013420E-04  -5.697909E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.705589E-02  4.009224E-04  -5.690715E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.627719E-02  4.004027E-04  -5.672117E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.580961E-02  3.999903E-04  -5.660116E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.478272E-02  3.994990E-04  -5.637217E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.463165E-02  3.991945E-04  -5.631913E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
  0.000000E+00 -1.365990E-02  3.987392E-04  -5.610340E-08
0.000000E+00
0.000000E+00
*HEATING_VALUES
  0  0  844.29  1478.46  2105.16
2711.54  5224.64  6473.36  7097.73  7722.09
8346.45  8970.82  9595.18  10219.54  10843.91
11468.22  12092.63  12717  13341.36  13965.72
14590.08  15214.45  15838.81  16463.17  17087.54
17711.9  18336.26  18960.63  19584.99  20209.35
20833.71  21458.08  22082.44  22706.8
*IDCOMP
  1  2  3  4  5
  6  52  54  15  16
  17  18  19  20  21
  22  23  24  25  26
  27  28  29  30  31
  32  33  34  35  36
  37  38  39  40
*VISCOR      *HZYT
*MIXVC      1.0000000E+00
*VISCOEFF

```

1.0230000E-01 2.3364000E-02 5.8533000E-02 -4.0758000E-02 9.3324000E-03

*HREFCOR *HARVEY

*PVC3 1.2

*BIN

-.02

.103 .031

.13 .042

.135 .091

.13 .095

.115 .1

.11 .1

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

.15 .12

**==== COMPOSITION

**REM

**NC 34 34

**COMPONENT ARRAY

*COMPOSITION *PRIMARY

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

0.0000 4.643067046 6.185327658 7.541551019 7.026793069

6.457314847 5.704305804 6.475716354 6.912025774 5.326752074

4.342594274 4.585849285 3.316306708 2.876123286 2.984595329

2.714383723 3.142138056 3.600884402 2.913087717 2.635612359

2.793477921 2.295991560 1.631761719 0.897315599 1.006433308

0.716206029 0.495710776 0.565442803 0.213231500

**COMPONENT ARRAY

*COMPOSITION *SECOND

21.47602868 1.401527742 57.22673675 2.923580976 9.729783454

```

7.242342398  0  0.0000  0.0000  0.0000
0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
0.0000  0.0000  0.0000  0.0000

```

```

**===== RECOMBINATION
*RECOMBINE
*LABEL      ''
*SEPP       14.69595
*SEPT       65.3
*GOR        1179.06
*OILSG      0.883820549996226
*GASDENSITY *EOS
          **===== END

```

Salmoura Carbonatada

```

**FILE NAME:      SALMOURA CARBONATADA.DAT
*FILENAMES *OUTPUT *SRFOUT *REGLUMPSPLIT *NONE *GEMOUT *NONE *STARSKV *NONE
*GEMZDEPTH *NONE *IMEXPVT *NONE
*WINPROP      '2009.10'

```

```

**===== TITLES/EOS/UNITS
**REM      Arquivo de entrada do programa WinProp para a representação da
equação de estado de Peng-Robinson 1978, para a salmoura carbonatada.
*TITLE1     ' '
*TITLE2     ' '
*TITLE3     ' '
*UNIT       *FIELD
*INFEED     *WEIGHT
*MODEL      *PR *1978

```

```

**===== COMPONENT SELECTION/PROPERTIES
**REM
*NC         2  2

```

```

*COMPNAME
'CO2'      'H2O'
*HCFLAG
3  2
*PCRIT
72.8      217.6
*TCRIT
304.2     647.3
*AC
.225     .344
*MW
44.01     18.015
*VSHIFT
0  0
*ZRA

```

```

.2736 .2338
*VCRIT
.094 .056
*VISVC
.094 .056
*OMEGA
.45723553 .457235529
*OMEGB
.077796074 7.77960739E-02
*SG
.818 1
*TB
-109.21 212
*PCHOR
78 52
*ENTHALPY
4.7780500E+00 1.1443300E-01 1.0113200E-04 -2.6494000E-08
3.4706000E-12
-1.3140000E-16
-2.463420E+00 4.573920E-01 -5.251200E-05 6.454900E-08 -2.027590E-
11
2.363100E-15
*IDCOMP
1 59
*VISCOR *HZYT
*MIXVC 1.0000000E+00
*VISCOEFF
1.0230000E-01 2.3364000E-02 5.8533000E-02 -4.0758000E-02 9.3324000E-03
*HREFCOR *HARVEY
*PVC3 1.2
*BIN
.2
*SALINITY *WTFRAC 0.2
**==--== COMPOSITION
**REM
**NC 2 2
**COMPONENT ARRAY
*COMPOSITION *PRIMARY
0.024503394 0.975496606
**COMPONENT ARRAY
*COMPOSITION *SECOND
0.0000 0.0000
**==--== OGW/EOS MULTIPHASE FLASH
*FLASH
**NC 2 2
*LABEL ''
*FEED *MIXED 1.0
*KVALUE *INTERNAL
*LEVEL 0
*OUTPUT 1
*TYPE *WATER

```

```

*PRES      9900
*TEMP      147.2
*DELP      0.0
*DELT      0.0
*STEPP     1
*STEPT     1
*DELZ      0.0
*STEPZ     1

**-----      END

```

Petróleo Ajustado

```

**FILE NAME:      PETROLEO AJUSTADO.DAT
**FILENAMES *OUTPUT *SRFOUT *REGLUMPSPLIT *NONE *GEMOUT *NONE *STARSKV *NONE
**GEMZDEPTH *NONE *IMEXPVT *NONE
**WINPROP      '2009.10'

```

```

**-----      TITLES/EOS/UNITS
**REM      Arquivo de entrada do programa WinProp para a representação da
equação de estado de Peng-Robinson 1978, para o petróleo do reservatório
ajustado.
**TITLE1      ' '
**TITLE2      ' '
**TITLE3      ' '
**UNIT        *FIELD
**INFEED      *MOLE
**MODEL       *PR *1978

```

```

**-----      COMPONENT SELECTION/PROPERTIES
**REM
**NC          34      34
**COMPNAME
'CO2      '      'N2      '      'C1      '      'C2      '      'C3      '
'NC4      '      'NC8      '      'NC10     '      'FC11     '
'FC12     '      'FC13     '      'FC14     '      'FC15     '
'FC16     '      'FC17     '      'FC18     '      'FC19     '
'FC20     '      'FC21     '      'FC22     '      'FC23     '
'FC24     '      'FC25     '      'FC26     '      'FC27     '
'FC28     '      'FC29     '      'FC30     '      'FC31     '
'FC32     '      'FC33     '      'FC34     '      'FC35     '
'FC36     '
**HCFLAG
3      0      1      1      1
1      1      1      1      1
1      1      1      1      1
1      1      1      1      1
1      1      1      1      1
1      1      1      1      1
1      1      1      1
**PCRIT
7.2800000E+01  3.3500000E+01  4.5400000E+01  4.8200000E+01  4.1900000E+01
3.7500000E+01  2.4500000E+01  2.0800000E+01  2.3170000E+01  2.1630000E+01
2.0430000E+01  1.9330000E+01  1.8250000E+01  1.7150000E+01  1.6350000E+01
1.5650000E+01  1.5060000E+01  1.4360000E+01  1.3830000E+01  1.3260000E+01

```

1.2830000E+01	1.2380000E+01	1.1840000E+01	1.1480000E+01	1.1130000E+01
1.0760000E+01	1.0490000E+01	1.0118000E+01	9.8800000E+00	9.5900000E+00
9.3600000E+00	9.0900000E+00	8.9100000E+00	8.6600000E+00	
*TCRIT				
3.0420000E+02	1.2620000E+02	1.9060000E+02	3.0540000E+02	3.6980000E+02
4.2520000E+02	5.6880000E+02	6.1760000E+02	6.4360000E+02	6.6390000E+02
6.8240000E+02	7.0070000E+02	7.1860000E+02	7.3450000E+02	7.4920000E+02
7.6050000E+02	7.7100000E+02	7.8290000E+02	7.9330000E+02	8.0440000E+02
8.1400000E+02	8.2320000E+02	8.3270000E+02	8.4120000E+02	8.4960000E+02
8.5770000E+02	8.6430000E+02	8.7253000E+02	8.8000000E+02	8.8730000E+02
8.9390000E+02	9.0000000E+02	9.0590000E+02	9.1210000E+02	
*AC				
2.2500000E-01	4.0000000E-02	8.0000000E-03	9.8000000E-02	1.5200000E-01
1.9300000E-01	3.9400000E-01	4.9000000E-01	4.7748200E-01	5.2226300E-01
5.5955800E-01	6.0482300E-01	6.5123500E-01	6.8372800E-01	7.2857000E-01
7.5740900E-01	7.9007500E-01	8.1605300E-01	8.5772000E-01	8.7884800E-01
9.1613900E-01	9.4007900E-01	9.6538800E-01	9.9311100E-01	1.0169990E+00
1.0415920E+00	1.0631050E+00	1.0822810E+00	1.1026340E+00	1.1229870E+00
1.1434460E+00	1.1620830E+00	1.1786420E+00	1.1962830E+00	
*MW				
4.4010000E+01	2.8013000E+01	1.6043000E+01	3.0070000E+01	4.4097000E+01
5.8124000E+01	1.1423200E+02	1.4228600E+02	1.3260872E+02	1.6100000E+02
1.4000000E+02	1.9000000E+02	2.0600000E+02	2.2200000E+02	2.3700000E+02
2.5100000E+02	2.6300000E+02	2.7500000E+02	2.9100000E+02	3.0000000E+02
3.1200000E+02	3.2400000E+02	3.3700000E+02	3.4900000E+02	3.6000000E+02
3.7200000E+02	3.8200000E+02	3.9400000E+02	4.0400000E+02	4.1500000E+02
4.2600000E+02	4.3700000E+02	4.4500000E+02	4.5600000E+02	
*VSHIFT				
0.0000000E+00	0.0000000E+00	-1.2366380E-01	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	2.0000000E-01	3.0000000E-01	3.0000000E-01	3.0000000E-01
3.0000000E-01	4.0000000E-01	4.0000000E-01	2.0000000E-01	2.0000000E-01
2.0000000E-01	2.0000000E-01	2.0000000E-01	2.0000000E-01	2.0000000E-01
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
*VCRIT				
9.4000000E-02	8.9500000E-02	9.9000000E-02	1.4800000E-01	2.0300000E-01
2.5500000E-01	4.9200000E-01	6.0300000E-01	5.7400000E-01	6.2600000E-01
6.7400000E-01	7.2300000E-01	7.7700000E-01	8.3500000E-01	8.8400000E-01
9.3000000E-01	9.7300000E-01	1.0270000E+00	1.0730000E+00	1.1260000E+00
1.1700000E+00	1.1510000E+00	1.2020000E+00	1.2400000E+00	1.2790000E+00
1.3230000E+00	1.3560000E+00	1.4036000E+00	1.4380000E+00	1.4800000E+00
1.5160000E+00	1.5580000E+00	1.5890000E+00	1.6320000E+00	
*VISVC				
9.4000000E-02	8.9500000E-02	9.9000000E-02	1.4800000E-01	2.0300000E-01
2.5500000E-01	4.9200000E-01	6.0300000E-01	5.7400000E-01	6.2600000E-01
6.7400000E-01	7.2300000E-01	7.7700000E-01	8.3500000E-01	8.8400000E-01
9.3000000E-01	9.7300000E-01	1.0270000E+00	1.0730000E+00	1.1260000E+00
1.1700000E+00	1.1510000E+00	1.2020000E+00	1.2400000E+00	1.2790000E+00
1.3230000E+00	1.3560000E+00	1.4036000E+00	1.4380000E+00	1.4800000E+00
1.5160000E+00	1.5580000E+00	1.5890000E+00	1.6320000E+00	
*OMEGA				
4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01
4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01
4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01
4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01	4.5723553E-01

	2.3210430E-01	2.3106940E-01	2.2909725E-01	2.2787777E-01	2.2632218E-01
	2.2543271E-01	2.2406537E-01	2.2282989E-01	2.2144665E-01	
*PCHOR					
	7.8000000E+01	4.1000000E+01	7.7000000E+01	1.0800000E+02	1.5030000E+02
	1.8990000E+02	3.5150000E+02	4.3350000E+02	4.1590000E+02	4.5160000E+02
	4.8650000E+02	5.2290000E+02	5.6060000E+02	5.9720000E+02	6.3050000E+02
	6.6070000E+02	6.8590000E+02	7.1050000E+02	7.4220000E+02	7.5960000E+02
	7.8220000E+02	8.0420000E+02	8.2730000E+02	8.4790000E+02	8.6630000E+02
	8.8570000E+02	9.0140000E+02	9.1970000E+02	9.3440000E+02	9.5020000E+02
	9.6530000E+02	9.8000000E+02	9.9030000E+02	1.0040000E+03	
*SG					
	8.1800000E-01	8.0900000E-01	3.0000000E-01	3.5600000E-01	5.0700000E-01
	5.8400000E-01	7.0700000E-01	7.3400000E-01	7.9300000E-01	8.0400000E-01
	8.1500000E-01	8.2600000E-01	8.3600000E-01	8.4300000E-01	8.5100000E-01
	8.5600000E-01	8.6100000E-01	8.6600000E-01	8.7100000E-01	8.7600000E-01
	8.8100000E-01	8.8500000E-01	8.8800000E-01	8.9200000E-01	8.9600000E-01
	8.9900000E-01	9.0200000E-01	9.0500000E-01	9.0900000E-01	9.1200000E-01
	9.1500000E-01	9.1700000E-01	9.2000000E-01	9.2200000E-01	
*TB					
	-1.0921000E+02	-3.2035000E+02	-2.5861000E+02	-1.2757000E+02	-4.3690000E+01
	3.1190000E+01	2.5817000E+02	3.4547000E+02	3.7013000E+02	4.0793000E+02
	4.4213000E+02	4.7633000E+02	5.1053000E+02	5.4293000E+02	5.7173000E+02
	5.9513000E+02	6.1673000E+02	6.4193000E+02	6.6353000E+02	6.8693000E+02
	7.0673000E+02	7.2653000E+02	7.4813000E+02	7.6613000E+02	7.8413000E+02
	8.0213000E+02	8.1653000E+02	8.3453000E+02	8.5073000E+02	8.6693000E+02
	8.8133000E+02	8.9573000E+02	9.0833000E+02	9.2273000E+02	
*ENTHALPY					
	4.7780500E+00	1.1443300E-01	1.0113200E-04	-2.6494000E-08	3.4706000E-12
	-1.3140000E-16				
	-6.8925000E-01	2.5366400E-01	-1.4549000E-05	1.2544000E-08	-1.7106000E-12
	-8.2390000E-17				
	-5.5811400E+00	5.6483400E-01	-2.8297300E-04	4.1739900E-07	-1.5255760E-10
	1.9588570E-14				
	-7.6005000E-01	2.7308800E-01	-4.2956000E-05	3.1281500E-07	-1.3898900E-10
	2.0070230E-14				
	-1.2230100E+00	1.7973300E-01	6.6458000E-05	2.5099800E-07	-1.2474610E-10
	1.8935090E-14				
	2.9115020E+01	2.0400000E-03	4.3487900E-04	-8.1810000E-08	7.2349000E-12
	-1.4560000E-16				
	2.9501140E+01	-2.2402000E-02	4.5971200E-04	-9.8062000E-08	1.0475400E-11
	-3.1355000E-16				
	2.8489900E+01	-2.3837000E-02	4.6116400E-04	-9.9786000E-08	1.0835300E-11
	-3.3074000E-16				
	0.0000000E+00	-4.1529960E-02	4.2293750E-04	-6.3217070E-08	0.0000000E+00
	0.0000000E+00				
	0.0000000E+00	-3.9257490E-02	4.2065560E-04	-6.2612550E-08	0.0000000E+00
	0.0000000E+00				
	0.0000000E+00	-3.8449560E-02	4.1919170E-04	-6.2341520E-08	0.0000000E+00
	0.0000000E+00				
	0.0000000E+00	-3.7837150E-02	4.1780060E-04	-6.2111650E-08	0.0000000E+00
	0.0000000E+00				
	0.0000000E+00	-3.6612170E-02	4.1617890E-04	-6.1752070E-08	0.0000000E+00
	0.0000000E+00				
	0.0000000E+00	-3.3781940E-02	4.1410570E-04	-6.1065260E-08	0.0000000E+00

0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-3.2804410E-02	4.1284310E-04	-6.0781040E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-3.1022520E-02	4.1152350E-04	-6.0346550E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.9759090E-02	4.1045810E-04	-6.0027170E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.7809700E-02	4.0910650E-04	-5.9558610E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.6741780E-02	4.0816210E-04	-5.9284610E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.5387540E-02	4.0711050E-04	-5.8949220E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.4830940E-02	4.0640260E-04	-5.8788310E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.3664080E-02	4.0555140E-04	-5.8503790E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.1575140E-02	4.0444820E-04	-5.8029140E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.0880140E-02	4.0381640E-04	-5.7849150E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-2.0226620E-02	4.0320670E-04	-5.7678610E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.8985910E-02	4.0248170E-04	-5.7390750E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.8406210E-02	4.0200720E-04	-5.7244980E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.7257960E-02	4.0134200E-04	-5.6979090E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.7055890E-02	4.0092240E-04	-5.6907150E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.6277190E-02	4.0040270E-04	-5.6721170E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.5809610E-02	3.9999030E-04	-5.6601160E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.4782720E-02	3.9949900E-04	-5.6372170E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.4631650E-02	3.9919450E-04	-5.6319130E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				
0.0000000E+00	-1.3659900E-02	3.9873920E-04	-5.6103400E-08	0.0000000E+00
0.0000000E+00				

*HEATING_VALUES

0.0000000E+00
0.0000000E+00
8.4429000E+02
1.4784600E+03
2.1051600E+03
2.7115400E+03
5.2246400E+03
6.4733600E+03
7.0977300E+03
7.7220900E+03
8.3464500E+03
8.9708200E+03
9.5951800E+03
1.0219540E+04

1.0843910E+04
 1.1468220E+04
 1.2092630E+04
 1.2717000E+04
 1.3341360E+04
 1.3965720E+04
 1.4590080E+04
 1.5214450E+04
 1.5838810E+04
 1.6463170E+04
 1.7087540E+04
 1.7711900E+04
 1.8336260E+04
 1.8960630E+04
 1.9584990E+04
 2.0209350E+04
 2.0833710E+04
 2.1458080E+04
 2.2082440E+04
 2.2706800E+04

**==== COMPOSITION

**REM

**NC 34 34

**COMPONENT ARRAY

*COMPOSITION *PRIMARY

7.3122966E-02	7.4970995E-03	5.3452078E-01	1.4569106E-02	3.3063234E-02
1.8671308E-02	2.7591483E-02	2.9509266E-02	3.4825809E-02	2.9627101E-02
2.5047927E-02	2.0380136E-02	2.1339216E-02	2.1135389E-02	1.5257101E-02
1.1744470E-02	1.1836462E-02	8.1861532E-03	6.7092254E-03	6.7533937E-03
5.9057427E-03	6.5832163E-03	7.2533252E-03	5.6661231E-03	4.9697770E-03
5.0975345E-03	4.0800435E-03	2.8113725E-03	1.5077236E-03	1.6462462E-03
1.1412643E-03	7.7002494E-04	8.6255449E-04	3.1742738E-04	

**COMPONENT ARRAY

*COMPOSITION *SECOND

0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00
0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00

**==== SATURATION PRESSURE

*PRESSAT

*LABEL ''

*FEED *MIXED 1.0

*KVALUE *INTERNAL

*LEVEL 1

*OUTPUT 1

*PRES 6395

*TEMP 147.2

*SATFLAG 2

***EXPERIMENTAL

***PSAT *DATA 6395

***WEIGHT 1.0

```

**==== SEPARATOR
*SEPARATOR
*LABEL ''
*FEED *MIXED 1.0
*KVALUE *INTERNAL
*LEVEL 1
*OUTPUT 1
*PRES 6395
*TEMP 147.2
*SATFLAG 2
**NC 34 34
**NUMBER_OF_SEPARATORS 0
**NUMBER_OF_STREAMS 0
*PRES-REPORT 'OIL' 14.69595
*TEMP-REPORT 'OIL' 60.000
*PRES-REPORT 'GAS' 14.69595
*TEMP-REPORT 'GAS' 60.000
*STAGE
          14.69595 75.2 *LIQUID-TO 'OIL' *VAPOR-TO 'GAS'
*STREAM 'OIL'
*STREAM 'GAS'
***EXPERIMENTAL
***GOR *DATA 1184.68
***WEIGHT 6
***FVF *DATA 1.48
***WEIGHT 6
***API *DATA 30
***WEIGHT 0.05

**==== SINGLE-PHASE CALCULATION
*SINGLE
*LABEL ''
*FEED *MIXED 1.0
*PRES 6600
*TEMP 147.2
***EXPERIMENTAL
***DF *DATA 728
***WEIGHT 1

**==== SINGLE-PHASE CALCULATION
*SINGLE
*LABEL ''
*FEED *MIXED 1.0
*PRES 9000
*TEMP 147.2
*EXPERIMENTAL
*DF *DATA 745
*WEIGHT 1.0
*MUF *DATA 0.76
*WEIGHT 1.0

**==== SINGLE-PHASE CALCULATION
*SINGLE
*LABEL ''
*FEED *MIXED 1.0

```

```
*PRES      6395
*TEMP      147.2
*EXPERIMENTAL
*MUF *DATA      0.69
*WEIGHT    1.0

**====      TWO-PHASE FLASH
*FLASH
**NC      34      34
*LABEL    ''
*FEED     *MIXED  1.0
*KVALUE   *INTERNAL
*LEVEL    1
*OUTPUT   1
*TYPE     *QNSS
*PRES     14.7
*TEMP     77
*DELP     0.0
*DELT     0.0
*STEPP    1
*STEPT    1
*DELZ     0.0
*STEPZ    1
*EXPERIMENTAL
*MUL *DATA      32.6
*WEIGHT   1.0

**====      END
```