

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO PELA INJEÇÃO DE ÁGUA CALIBRADA EM ROCHAS
CARBONÁTICAS

AUTORES:

H.M. Guimaraes, N.R. Kim, E.Ruidiaz, E.T. Koroishi, O.V. Trevisan[†], Universidade
Estadual de Campinas

INSTITUIÇÃO:

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO PELA INJEÇÃO DE ÁGUA CALIBRADA EM ROCHAS CARBONÁTICAS

Abstract

The objective of this research was to study the behavior of concentrations variation of sulfate and magnesium ions in the injection of calibrated water to evaluate the oil recovery in the carbonate rocks. The laboratory coreflooding tests were performed to mimic the conditions of Brazilian Pre-Salt carbonate reservoir under high pressure (8100 psi) and moderate temperature (63°C). For a better representation of the reservoir, recombined oil was used, which consists of the recombination of a simplified composition of gas with oil. The tests were proposed to evaluate the effects of the sulfate and magnesium ions, maintaining the same conditions of pressure and temperature. Each experiment consisted of the injection of three different concentrations of seawater in the samples of reservoir rocks. In the first series, tests performed with water injection showed higher incremental recoveries with the reduction of sulfate concentration, promoting a possible incremental oil recovery of 3.4% after SW injection. However, a replicate of this test was performed under the same conditions and it was proved that the increase in oil recovery was not caused due to the variation in the salinity of the injected seawater. This fact may indicate that the sulfate concentration in seawater may have been sufficient to allow the wettability of the samples to change. The second series investigated the effects of the magnesium ion. The highest oil recovery was obtained by injecting sea water with four times the concentration of magnesium in the first water, reaching 44.9% of final oil recovery. However, no further oil recovery was observed with the injection of the second and third brine in any of the three sequences.

Introdução

Os reservatórios carbonáticos são responsáveis por cerca de 50% das reservas de petróleo mundialmente conhecidas e têm como característica a grande heterogeneidade de suas propriedades, um alto nível de fraturamento, baixas permeabilidades e molhabilidade neutra ou preferencial ao óleo, atributos que em conjunto dificultam ainda mais o processo de recuperação de hidrocarbonetos (Strand *et al.*, 2006). O Brasil por sua vez possui enormes reservas localizadas em reservatórios carbonáticos, na região do pré-sal (Beltrão *et al.*, 2009). Rao (1996) e Høgnesen *et al.* (2005) revelaram que dentre os reservatórios carbonáticos, cerca de 80 a 90% são molháveis ao óleo, e ainda segundo Høgnesen *et al.* (2005), em média, consegue-se recuperar apenas 30% do volume original de óleo em reservatórios carbonáticos, mesmo com a prática da injeção de água. Um dos principais fatores para essa baixa taxa de recuperação ocorre devido à molhabilidade. As pesquisas confirmam que a preferência de molhabilidade ao óleo torna o método de injeção de água com variação da salinidade mais eficiente já que facilita a movimentação do óleo no meio poroso e promove o aumento de recuperação (Rosa *et al.*, 2006).

Strand *et al.* (2003) mostraram em seu estudo que alguns íons que estão presentes na água do mar, como sulfato (SO_4^{2-}), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) poderiam ser capazes de atuar na alteração da molhabilidade em carbonatos, que até então haviam sido pouco estudados. Porém, acredita-se que o comportamento do carbonato é semelhante ao dos arenitos e a alteração da molhabilidade é o principal fator para melhorar a recuperação de óleo, mesmo não havendo um consenso geral. Vale apontar que o aumento no fator de recuperação pode estar associado a outro mecanismo além da alteração da molhabilidade, como o mecanismo das múltiplas trocas iônicas (MIE: *multi-ion exchange*) (Austad, 2013; Austad *et al.*, 2005).

Os íons bivalentes são os principais responsáveis pela mudança da molhabilidade da rocha. Austad *et al.* (2005) demonstraram em seu estudo que a atuação do íon sulfato no meio poroso permite que a rocha se torne mais molhável a água devido a sua atração pela superfície da rocha e sua interação com outros íons presente na água do mar, como magnésio e cálcio. Zhang *et al.* (2006) mostraram que o magnésio em conjunto com o sulfato pode melhorar as recuperações de óleo.

Deste modo, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a recuperação de óleo pela injeção de água calibrada variando a concentração dos íons sulfato e magnésio na água do mar sob condições de reservatório.

Metodologia – Procedimentos experimentais

Planejamento da pesquisa

O objetivo definido no escopo do presente trabalho foi de avaliar os efeitos dos íons sulfato (SO_4^{2-}) e magnésio (Mg^{2+}) na técnica de injeção de água com alteração da salinidade. Para isso foram definidas duas séries experimentais (séries 1 e 2) com a variação na composição das salmouras de injeção, mantendo-se as mesmas condições de pressão, temperatura e vazão de injeção. No final foram comparadas as curvas de recuperação de petróleo (OOIP). As sequências de água de mar foram definidas baseadas em estratégias de injeção com a criação de diversos cenários com os íons sulfato e magnésio.

A série 1 representa a sequência de injeção alterando o íon sulfato, a fim de investigar sua atuação no fator de recuperação final.

- 1) Primeira sequência de injeção: $\text{SW}_x0\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x1\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x4\text{SO}_4^{2-}$
- 2) Segunda sequência de injeção: $\text{SW}_x1\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x0,5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x0\text{SO}_4^{2-}$
- 3) Terceira sequência de injeção: $\text{SW}_x0\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SW}_x4\text{SO}_4^{2-}$

Enquanto que a série 2 representa a sequência de injeção alterando o íon magnésio, sendo que também foram definidas três sequências experimentais de injeção.

- 4) Primeira sequência de injeção: $\text{SW}_x1\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x0,5\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x0\text{Mg}^{2+}$
- 5) Segunda sequência de injeção: $\text{SW}_x4\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x2\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x0\text{Mg}^{2+}$
- 6) Terceira sequência de injeção: $\text{SW}_x0\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x2\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{SW}_x4\text{Mg}^{2+}$

Fluidos

Foram utilizados diferentes fluidos durante os procedimentos experimentais, tais como: óleo morto, óleo recombinado, água de formação (FW) e água do mar (SW). O óleo morto é representativo de um reservatório carbonático do pré-sal brasileiro e foi utilizado no procedimento de saturação de água inicial e ainda no envelhecimento das amostras. A Tabela 1 exibe as propriedades do óleo morto.

Tabela 1. Propriedades do óleo.

Propriedades do óleo	Valores
RGO [$\text{m}^3 \text{ std}/\text{m}^3 \text{ std}$]	265,13
Viscosidade (cP) a 63°	0,79
Densidade (g/cm^3) a 63°	0,72
°API	27,33

O óleo recombinado consiste na recombinação do óleo morto com uma determinada composição simplificada de gás a fim de representar em laboratório o fluido nas condições de reservatório. O fluido ainda teve a função de substituir o óleo morto nos ensaios de deslocamento forçado. A composição do gás encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Composição do gás.

Componente	Gás atmosférico [mol%]
CO_2	12,66
N_2	0,46
C1	71,90
C2	7,19
C3	4,91
n-C4	2,88

A água de formação apresenta uma salinidade de 254.395 ppm e foi utilizada para saturar as amostras de rocha e posteriormente para atingir a saturação de água inicial. Enquanto que, a água do mar foi empregada como um fluido de injeção nos ensaios de deslocamento forçado e possui uma salinidade de 34.185 ppm. É importante ressaltar que a sequência apresentada na tabela foi a mesma utilizada no momento da preparação da água. Ambas as composições estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição das salmouras e total de sólidos dissolvidos.

Composição	[g/L]	
	FW	SW
Na ₂ Ba ₄ O ₇ .10H ₂ O	3,35	-
NaCl	206,81	23,47
CaCl ₂ .2H ₂ O	30,9670	1,46
MgCl ₂ .6H ₂ O	15,1985	10,55
KCl	7,5150	0,72
SrCl ₂ .6H ₂ O	7,8719	0,03
LiCl	0,9650	-
BaCl ₂ .2H ₂ O	0,0498	-
KBr	1,1027	-
Na ₂ SO ₄	0,0990	3,91
TDS [ppm]	254.395	34.185

Amostras de rocha

De acordo com as condições experimentais planejadas para a pesquisa foram selecionados doze testemunhos originários de um reservatório carbonático do pré-sal brasileiro. Logo, a montagem das amostras de rocha no *coreholder* foi realizada em pares.

Preparação das rochas

A preparação dos testemunhos para execução dos ensaios de deslocamento forçado foi dividida em quatro grandes etapas, sendo estas: limpeza, saturação das amostras com água de formação (FW), saturação com óleo e envelhecimento. Inicialmente ocorreu a limpeza das rochas por meio do extrator *Soxhlet* a fim de realizar a petrofísica básica das mesmas. Em seguida, as amostras foram saturadas com água de formação a 2000 psi por um período de 24 horas. A terceira etapa consistiu na saturação das amostras de rocha com óleo para o cálculo da saturação de água inicial. A vazão de injeção foi mantida constante em 0,1 cm³/min e a pressão de injeção foi controlada por uma válvula de contrapressão (*backpressure*) em 1000 psi.

A última etapa consistiu no processo de envelhecimento dos pares de rocha. O objetivo principal deste procedimento é restaurar a molhabilidade das rochas carbonáticas antes da execução dos ensaios de deslocamento. Para isso, as amostras foram inseridas em células metálicas de envelhecimento com óleo morto a 63°C. De acordo com o sugerido por Fathi *et al.* (2010) este processo deve ter duração de no mínimo 14 dias, período este executado neste trabalho.

Aparato experimental

O esquema do aparato experimental pode ser observado na Figura 1 e é composto basicamente por uma bomba de deslocamento positivo, estufa, *coreholder*, transdutores de pressão, *backpressure*, conjunto de válvulas, separador bifásico de produção, cinco garrafas para injeção de fluidos e um laptop para aquisição de dados.

As condições operacionais foram as mesmas para todos os ensaios, a pressão de injeção foi mantida em 8100 psi, a vazão de injeção foi de 0,1 cm³/min e a temperatura de 63°C, a mesma do reservatório alvo de estudo.

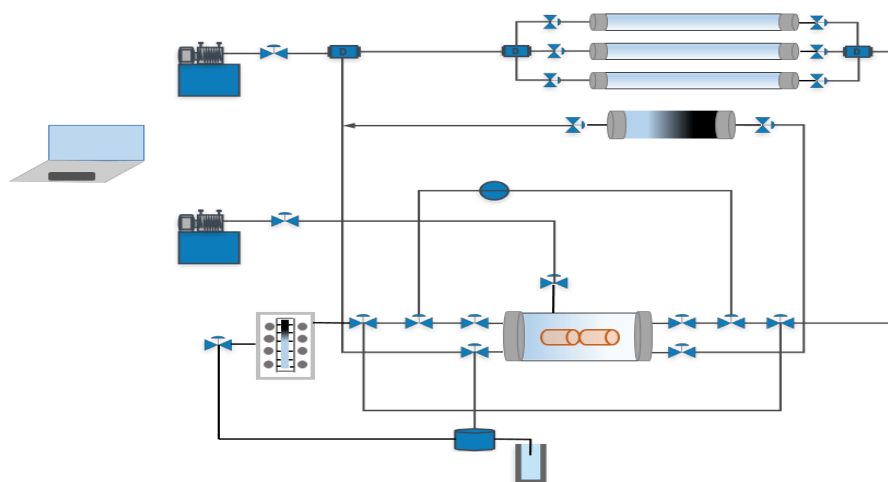


Figura 1. Aparato experimental.

Resultados e Discussão

A Tabela 4 representa um sumário com dados provenientes de todos os seis ensaios referentes a bem como parâmetros relevantes que foram medidos nas etapas anteriores, como saturação inicial de água (S_{wi}) e o volume poroso (VP) dos pares de amostras. Vale ressaltar que são valores médios que correspondem ao par de rocha utilizado em cada ensaio.

Tabela 4. Propriedades dos pares de rocha utilizadas nos ensaios de deslocamento forçado.

Teste	ϕ (%)	k (mD)	VP (cm ³)	S_{wi} (%)
1	15,78	234,25	16,48	39,2
2	14,61	124,47	16,17	22,6
3	10,55	54,66	13,02	23,2
4	10,19	52,77	14,28	40,5
5	11,38	32,98	15,36	28,4
6	14,00	20,93	17,31	36,5

Variação na concentração do íon sulfato

Conforme evidenciado na Figura 2, este ensaio teve o intuito de investigar o comportamento do íon sulfato, reduzindo sua concentração na água de injeção. Assim sendo, a primeira salmoura injetada neste ensaio foi água do mar (SW), como recuperação secundária, seguida pelo deslocamento da salmoura depletada em 50% de sulfato ($SW \times 0,5SO_4^{2-}$) e a salmoura dessulfatada ($SW \times 0SO_4^{2-}$), ambas como recuperação terciária, respectivamente. O gráfico mostra a curva de produção e a curva do gradiente de pressão referente no decorrer de 12 VP.

Através dos resultados obtidos neste ensaio observa-se uma recuperação secundária de óleo de 39,7% com a injeção de água do mar (SW). Após a injeção da primeira água, foram injetadas duas diferentes composições ($SW \times 0,5SO_4^{2-}$ e $SW \times 0SO_4^{2-}$), acarretando em uma possível produção incremental de óleo de 2,7% e 0,7%, respectivamente, totalizando 43,1% no fator de recuperação (FR) final. Contudo, não é possível concluir que as trocas das águas de injeção foram responsáveis pelos incrementos de produção porque não foi atingido o plateau de produção na primeira etapa.

Nota-se que não houve grandes alterações nos valores do gradiente de pressão durante todo o ensaio, destacando um leve decréscimo ao iniciar a injeção da segunda água do mar ($SW \times 0,5SO_4^{2-}$), sendo assim não foi possível apontar nenhum comportamento referente à ocorrência de dissolução/precipitação no meio poroso, apesar de haver recuperações adicionais de óleo. Ainda se destaca um pequeno pico de pressão durante a troca de água no quarto volume poroso injetado, isso deve-se a abertura e fechamento manual das válvulas na garrafa de injeção.

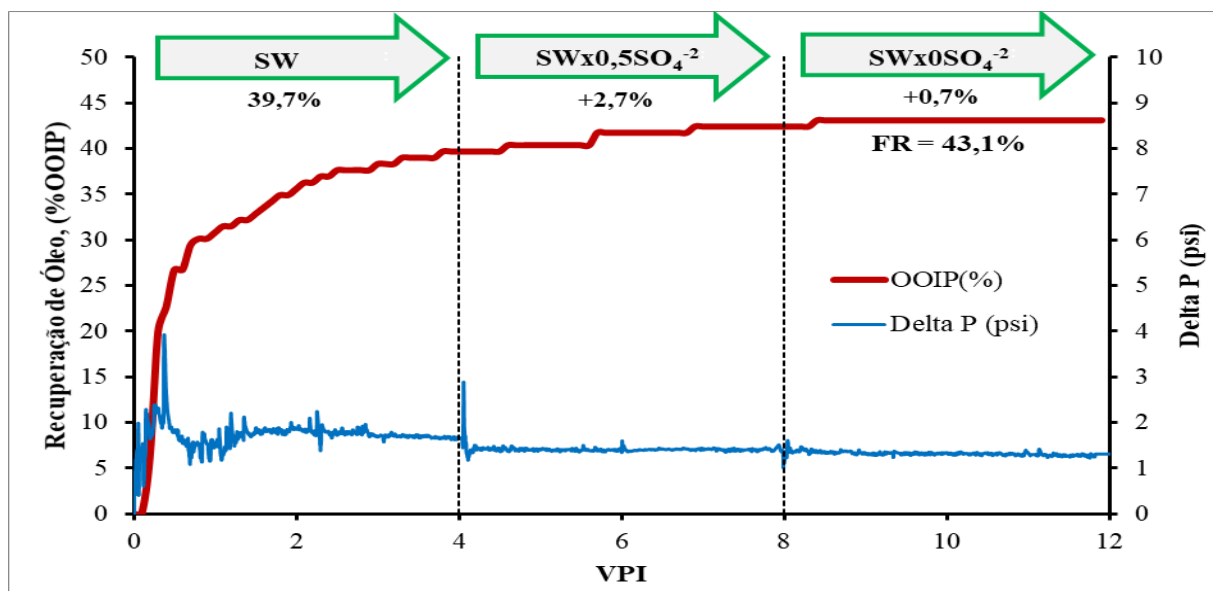


Figura 2. Recuperação de óleo e gradiente de pressão pelo volume poroso injetado.

A fim de comparar e validar os resultados obtidos no Teste 1 foi realizada uma replicata deste ensaio. Para tanto, foram mantidas exatamente as mesmas condições operacionais do ensaio anterior, como pressão, temperatura e vazão de injeção, a mesma sequência de injeção, e o mesmo par de rocha. A diferença entre os dois ensaios se deu na quantidade de volumes porosos injetados e no momento de troca das águas de injeção. Na replicata, as trocas se deram após a estabilização da produção (*plateau* de produção). O objetivo foi comprovar se realmente houve produção adicional de óleo e se esse incremento foi provocado devido à troca das águas de injeção e assim comparar com a curva de recuperação do Teste 1, onde foram observadas possíveis produções incrementais de óleo.

A Figura 3 apresenta as curvas de produção do Teste 1 e da sua Replicata ao longo dos volumes porosos injetados. As curvas tracejadas em amarelo representam as trocas das garrafas de injeção referentes ao Teste 1, enquanto que as curvas tracejadas em azul simbolizam as trocas das salmouras injetadas correspondentes a Replicata. Observa-se que a primeira troca de água ocorreu com 8,1 VP injetados, enquanto que, a troca para a injeção da água do mar dessulfatada se deu com 16,5 VP injetados.

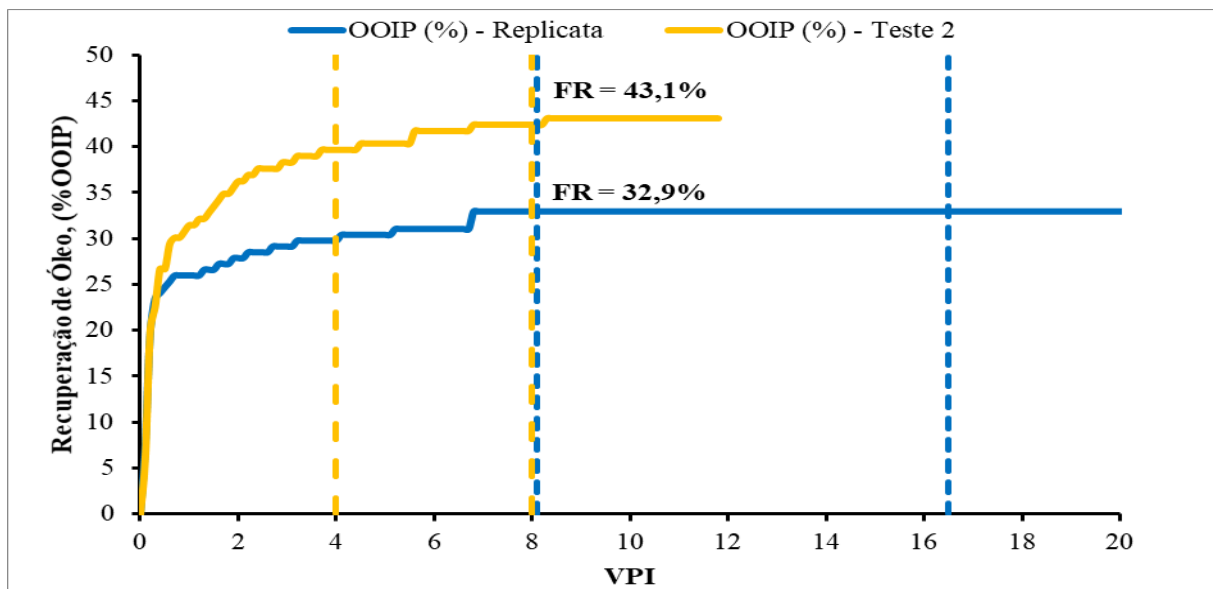


Figura 3. Curvas de recuperação de óleo apresentando o comparativo entre o Teste 1 e sua Replicata.

Primeiramente, é importante notar que foram atingidos diferentes valores de recuperação final nos dois ensaios. No Teste 1, conforme apresentado anteriormente, chegou-se a uma recuperação final de

43,1%. Em contrapartida, a produção de óleo na Replicata foi aproximadamente 10% inferior, totalizando 32,9% de recuperação final para o mesmo par de rochas e a mesma sequência de injeção.

O segundo ponto relevante conferido a partir das duas curvas de recuperação referem-se aos incrementos de produção de óleo com as trocas de água do mar. Ao final do Teste 1, levantou-se a hipótese de que a mudança na salinidade da água de injeção teria provocado alterações no sistema que resultaram em incrementos de produção de 2,7% ($SW \times 0,5SO_4^{2-}$) e 0,7% ($SW \times 0SO_4^{2-}$), algo que não foi confirmado após execução da Replicata. Na medida em que a troca da água de injeção se deu após a estabilização da produção, verificou-se que toda a recuperação ocorreu com o deslocamento da primeira salmoura (SW). Portanto, comprovou-se que os possíveis incrementos constatados anteriormente não foram ocasionados devido à alteração na concentração do sulfato, e sim em consequência de outros fatores. O par de amostra passou por um processo de limpeza ao término do Teste 1, portanto deu-se necessário realizar as medições de alguns parâmetros de petrofísica básica novamente, a fim de conferir se houve alguma alteração importante no meio poroso, e ainda repetir todos os procedimentos de preparação das rochas descritos na metodologia. Como as rochas não sofreram alterações em propriedades como porosidade e permeabilidade, acredita-se que houve alterações na superfície da rocha e não no sistema poroso, visto que as mudanças ocorreram no volume poroso, na saturação de água inicial e no volume de óleo inicial, e ainda constatou-se o mesmo perfil de recuperação entres as duas curvas.

Variação na concentração do íon magnésio

Na Figura 4 observam-se as curvas de recuperação de óleo ao longo dos 12 volumes porosos injetados correspondentes as sequências de injeção da série com variação do íon magnésio.

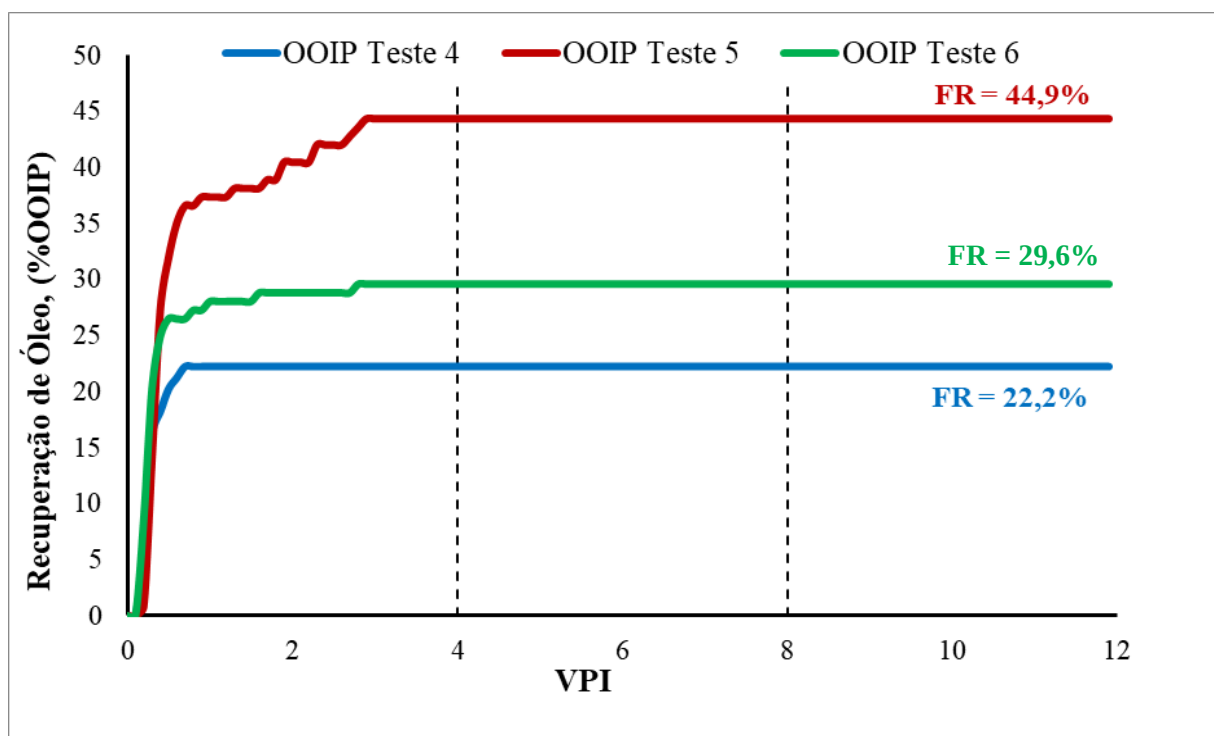


Figura 4. Recuperação de óleo pelo volume poroso injetado – Comparativo entre os ensaios da série correspondente a sequência de injeção com o íon magnésio.

Analisando a Figura 4 é possível notar que as amostras tendem a responder de forma mais eficaz na recuperação secundária do que na terciária, não havendo recuperação adicional em nenhuma sequência proposta. Portanto, conclui-se que a alteração na concentração de magnésio na água do mar não foi capaz de provocar interações rocha/fluido suficientes no meio poroso que proporcionassem produções incrementais de óleo em nenhuma sequência proposta para as condições operacionais utilizadas no trabalho. A maior recuperação secundária foi de 44,9% e deu-se com a injeção da salmoura $SW \times 4Mg^{2+}$ (Teste 5), então pode-se sugerir que o aumento de 4 vezes no íon magnésio causou a maior

recuperação. Já a menor recuperação de óleo no modo secundário foi a partir do deslocamento com a composição base da água do mar (SW) no Teste 4, chegando a 22,2%.

Conclusões

- Pode-se concluir que, a redução na concentração do íon sulfato promoveu uma recuperação significativa de óleo, totalizando 43,1% de recuperação final.
- Após a limpeza, as rochas atingiram outros patamares de saturação de água inicial, recuperação e volume de óleo inicial na replicata. Uma das hipóteses é que houve alteração na superfície da rocha e não no sistema poroso.
- Conclui-se a partir da replicata 1 que os incrementos constatados no Teste 1 não foram provocados pela alteração da salinidade na água do mar.
- Na série de ensaios variando a concentração do íon magnésio, não foram observadas produções incrementais de óleo em nenhuma das três sequências propostas nos testes 4, 5 e 6, ou seja, obteve-se recuperação somente com a injeção da primeira água do mar (modo secundário). A injeção inicial com $SW \times 4Mg^{2+}$ produziu a maior quantidade de óleo entre os três testes, chegando a 44,9% de recuperação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Repsol Sinopec Brasil e a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - ANP pelo apoio financeiro e contribuições para a pesquisa apresentada neste artigo. Ainda os autores agradecem o CEPETRO/UNICAMP e o Departamento de Energia (DE) da FEM/UNICAMP.

Referências Bibliográficas

- AUSTAD, T. Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR-Potential Using “Smart Water.” In J. Sheng (Ed.), Enhanced Oil Recovery Field Cases (p. 301–332). Elsevier, 2013.
- AUSTAD, T., STRAND, S., HØGNESEN, E.J. & ZHANG, P. Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA., Anais, 2005.
- BELTRÃO, R. L. C., SOMBRA, C.L., LAGE, A. C. V. M., FAGUNDES NETTO, J. R. & HENRIQUES, C. C. D. Challenges and New Technologies for the Development of the PreSalt Cluster, Santos Basin, Brazil. OTC 19880, Offshore Technology Conference, Texas, 4-7 May, 2009.
- FATHI, S.J., AUSTAD, T. & STRAND, S. “Smart Water” as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. Energy & Fuels, USA, v. 24, p. 2514-2519, 2010.
- HØGNESEN, E.J., STRAND, S. & AUSTAD, T. Waterflooding of Preferential Oil-Wet carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition. In: SPE EUROPE/EAGE ANNUAL CONFERENCE, 2005, Madrid. Proceedings. Espanha: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2005. CD-ROM.
- RAO, D. N. Wettability Effects in Thermal Recovery Operations. In SPE/ DOE Tenth Symposium on Improved Oil Recovery. Tulsa, Oklahoma, USA, 21-24 April, SPE/DOE 35462, 1996.
- ROSA, A. J., CARVALHO, R. S. & XAVIER, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo; Editora Interciência Ltda, 2006.
- STRAND, S., STANDNES, D.C. & AUSTAD, T. New wettability test for chalk based on chromatographic separation of SCN^- and SO_4^{2-} . Journal of Petroleum Science and Engineering, EUA, v. 52, p. 187-197, 2006.
- STRAND, S., STANDNES, D.C. & AUSTAD, T. Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions into Neutral to Oil-Wet Carbonate Cores: Effects of Brine Salinity and Composition. Energy & Fuels, USA, v. 17, p. 1133-1144, 2003.
- ZHANG, Y. & MORROW, N. R. Comparison of Secondary and Tertiary Recovery with Change in Injection Brine Composition for Crude Oil/ Sandstone Combinations. In SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery. Tulsa, Oklahoma, USA, 22-26 April, SPE 99757, 2006.