

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo do comportamento adsorptivo de polímeros durante a injeção em meios porosos

AUTORES:

Tatyane Medeiros Gomes da Silva, Rafaela Brenda de Souza Alves, Adriano dos Santos, Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ADSORTIVO DE POLÍMEROS DURANTE A INJEÇÃO EM MEIOS POROSOS

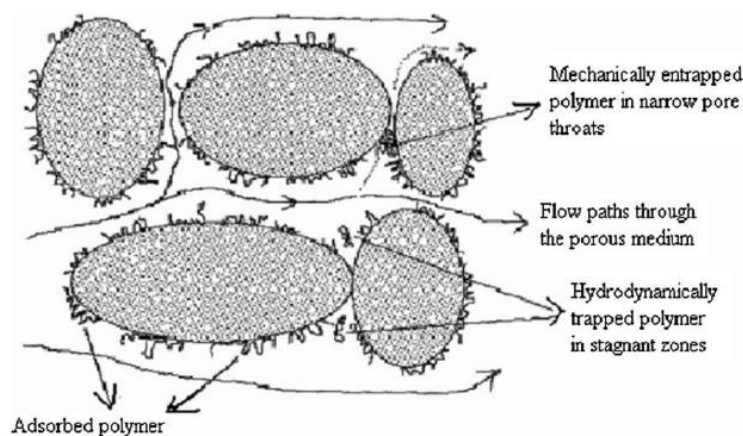
Abstract

Enhanced oil recovery techniques are used in oil reservoirs and ultimately improve oil production efficiency and reduce water usage. Water-soluble polymers are used to increase the viscosity of injected water and obtain a mobility ratio (water-oil) that rises with varying and displacement efficiencies. A partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is one of the most widely used and successfully used polymer types as an additive to improve oil recovery in water. During injection into porous media, polymers are susceptible to adsorption on the rock surface and the presence of this phenomenon may reduce the change in oil displacement in the reservoir. In this paper, it was used as an injection polymer FLOPAAM 3330S, which has a molar mass of approximately 8×10^6 daltons and a degree of hydrolysis between 25-30%, and Berea sandstone with permeability ranging from 200-500 mD and approximately 20%. The polymer solutions were prepared following API 63, the injection tests were made using one of the leading DCHT-2.0-Core Laboratories and a polymer concentration that was used to measure the AGILENT 8454 UV-Vis spectrophotometer connected to the system. The selected results suggest that both mechanical retention and adsorption mechanisms were performed during the tests performed.

Introdução

De acordo com Thomas, aproximadamente 7×10^{12} barris de petróleo permanecerão em campos de petróleo após o esgotamento da aplicação de métodos convencionais (THOMAS, 2008). O objetivo dos polímeros solúveis em água nesta aplicação é melhorar as propriedades reológicas do fluido de deslocamento. A alta retenção de polímero pode atrasar drasticamente o movimento e a recuperação do óleo durante a injeção de polímeros. A retenção de polímeros foi identificada como uma das principais preocupações no processo operacional de injeção (AL-HAJRI et al., 2018). A retenção de polímeros inclui adsorção, retenção mecânica e retenção hidrodinâmica, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1. Tipos de retenção do polímero no meio poroso (SORBIE, 1991).



A interação entre as moléculas de polímero e a superfície sólida é referida como adsorção (AL-HAJRI et al., 2018). Para polímeros de elevado peso molecular, a soma das energias de adesão é grande o suficiente para tornar o desprendimento das moléculas adsorventes muito lento e, assim, o processo de dessorção é dificultado. Logo, a adsorção pode ser considerada praticamente irreversível (AL-HASHMI et al., 2013). Isso não significa que a molécula de polímero não possa se mover sobre a superfície, pois a difusão superficial através de um rolamento da bobina (conformação da macromolécula) de polímero sobre a superfície pode ocorrer facilmente sem qualquer necessidade de dessorção total da macromolécula (HOLLANDER, SOMASUNDARAN, GRYTE, 1981).

Neste trabalho foi aplicada a poliacrilamida parcialmente hidrolisa (HPAM), que possui a forma de polímero de cadeia linear e é constituído de meros de acrilamida e acrilamida hidrolisadas, ou seja, grupos carboxila, promovendo ao polímero uma característica aniônica. A sua estrutura pode ser classificada como de cadeia flexível, ou como uma bobina aleatória (GRATTONI et al. 2004). A HPAM é muito utilizada em aplicações de recuperação avançada, pois conferem propriedades reológicas e características físico-químicas adequadas às soluções poliméricas.

Portanto, o objetivo desse trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia experimental para o teste de injeção onde a quantificação do polímero é realizada através de análise espectrofotométrica e avaliar a presença de retenção utilizando a poliacrilamida parcialmente hidrolisada.

Metodologia

Preparo das soluções

As soluções de cloreto de sódio (Salmoura) foram preparadas através da mistura mecânica entre a água deionizada e o cloreto de sódio, onde a concentração de sal foi fixada em 3% massa/massa. Para o desenvolvimento dos testes experimentais foi utilizado como polímero a poliacrilamida parcialmente hidrolisada FLOPAAM 3330S. De acordo com a empresa SNF, o FLOPAAM 3330S possui um grau de hidrólise que varia entre 25 a 30% e uma massa molar média de Daltons.

As soluções poliméricas foram preparadas seguindo a descrição da seção 2 da norma API RP 63 referente à preparação de soluções poliméricas a partir do polímero em pó. Inicialmente, foi calculado a massa de polímero para a preparação da solução polimérica de concentração desejada através das equações 1 e 2.

$$W_{pr} = \frac{W_s \cdot C_s \cdot 10^{-4}}{A_{pr}} \quad (1)$$

$$W_{bs} = W_s - W_{pr} \quad (2)$$

onde W_{pr} é a massa do polímero necessária para preparar a solução (g); W_s é a massa da solução de estocagem que será preparada (g); C_s é a concentração de polímero na solução de estocagem (ppm); A_{pr} é a atividade do produto polimérico, percentual em peso (geralmente 100%); e W_{bs} é a massa de água usada para preparar a solução de estocagem (g).

Um agitador de laboratório acionado magneticamente foi ajustado de modo que a parte inferior do vórtice de salmoura se estendesse em 75% da solução. O polímero em pó foi espalhado uniformemente abaixo do ombro do vórtex dentro de 30 segundos. Assim que todo o polímero foi adicionado, ajustou-se o agitador a uma velocidade baixa (60-80 rpm). Uma baixa velocidade foi aplicada para evitar a degradação mecânica da solução de polímero. A agitação prosseguiu em baixa velocidade durante 2,5 horas e foi deixada para repousar no mínimo 12 horas.

Análise Espectrofotométrica

Inicialmente, utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS, AGILENT 8454 UV-Vis foram realizadas varreduras de absorbância entre os comprimentos de onda de 190 a 1100 nm para detectar o pico de absorbância da poliacrilamida parcialmente hidrolisada. Após as varreduras, o comprimento de onda de 208 nm (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRIL, 1994) foi fixado para a realização das análises. Em seguida, foram preparadas soluções poliméricas de diferentes concentrações com a finalidade de compor uma curva de calibração para quantificação do polímero. Para as análises espectrofotométricas dos testes de injeção em meios porosos foi utilizada uma cubeta de quartzo especial para análises "in-line".

Teste de injeção

Primeiramente foi realizado a saturação do testemunho de arenito *berea* (permeabilidades entre 200-500 mD) colocando o mesmo em um reservatório com salmoura, vedando-o e aplicando uma pressão de aproximadamente 10 mbar com o auxílio de uma bomba de vácuo. A solução polimérica e a salmoura foram preparadas e armazenadas separadamente em barriletes. Em seguida, a amostra de arenito *berea* já saturado com salmoura foi devidamente confinado (pressões de confinamento da ordem de 3000 psi) no coreholder (DCHT-2.0 - CoreLab).

Em seguida, foi injetado salmoura no sistema com a finalidade de purgar as linhas e estabilizar as pressões. Na etapa seguinte, a solução polimérica foi injetada a uma vazão de 10 mL/min durante vários volumes porosos, medindo-se a concentração efluente e as pressões. Por fim, a salmoura foi injetada no sistema e a concentração efluente foi também monitorada. As soluções foram bombeadas para o sistema através de uma bomba de deslocamento positivo de marca Ametek, modelo QX1500HC-1-SPR-195. A concentração de polímero foi quantificada através de um espectrofotômetro conectado ao sistema.

Resultados e Discussão

Dois testes de injeção foram realizados utilizando soluções poliméricas de concentração de 300 ppm e amostras de arenito *berea* com as características apresentadas da Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais dos testemunhos utilizados no experimento.

	D (m)	L (m)	ϕ	A (m ²)
Teste 1	0,05052	0,06276	0,2	0,0020045
Teste 2	0,05047	0,10546	0,2	0,0020006

Onde D corresponde ao diâmetro, L ao comprimento, A é a área e ϕ é a porosidade da rocha. Neste teste, foi injetado uma solução de polímero durante aproximadamente 85 minutos. Após esse tempo, foi injetado somente salmoura. Os resultados obtidos em função do tempo e do volume poroso injetado podem ser observados nas Figuras 2, 3, 4 e 5.

Figura 2. Concentração de polímero em função do tempo no teste 1.

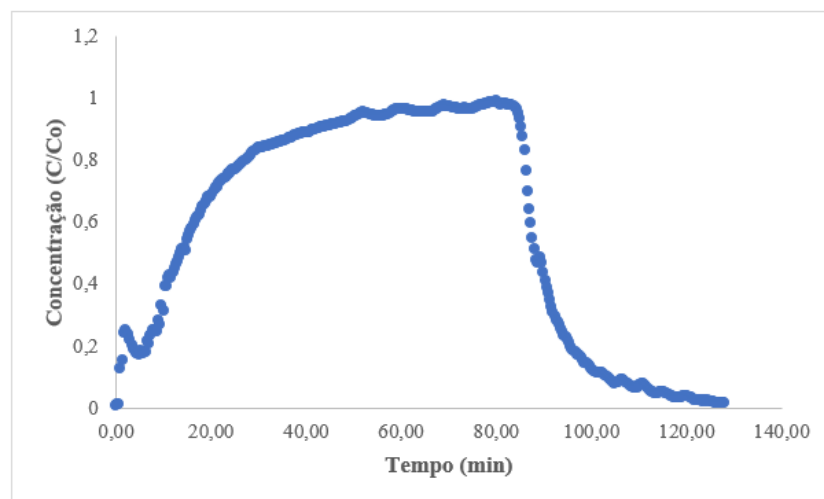


Figura 3. Concentração de polímero em função do volume poroso injetado no teste 1.

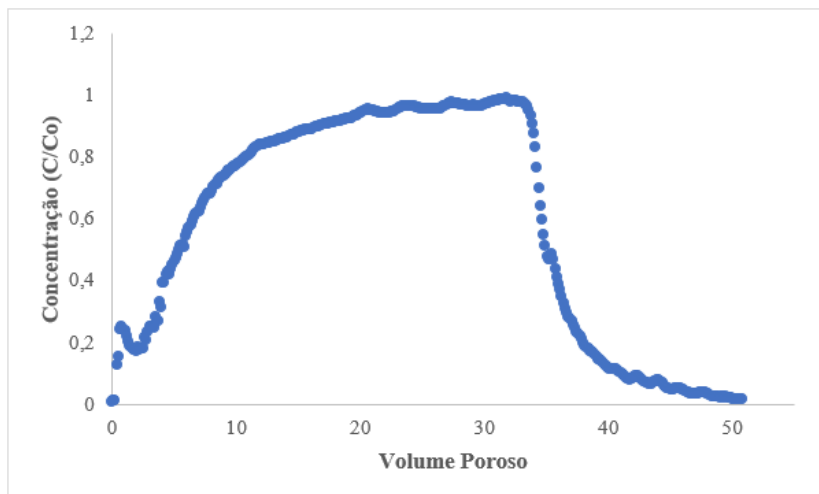


Figura 4. Concentração de polímero em função do tempo no teste 2.

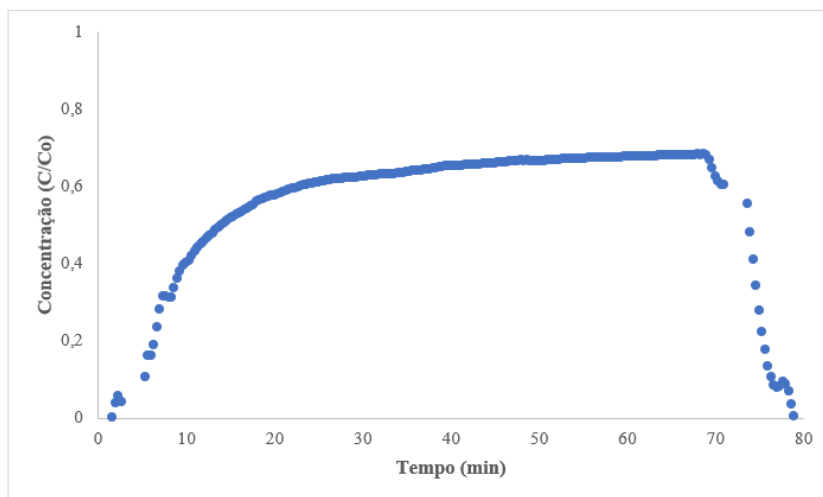
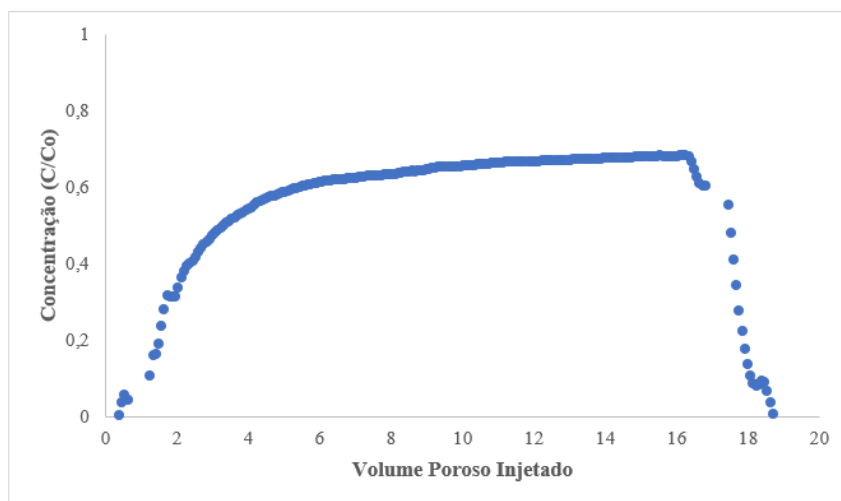


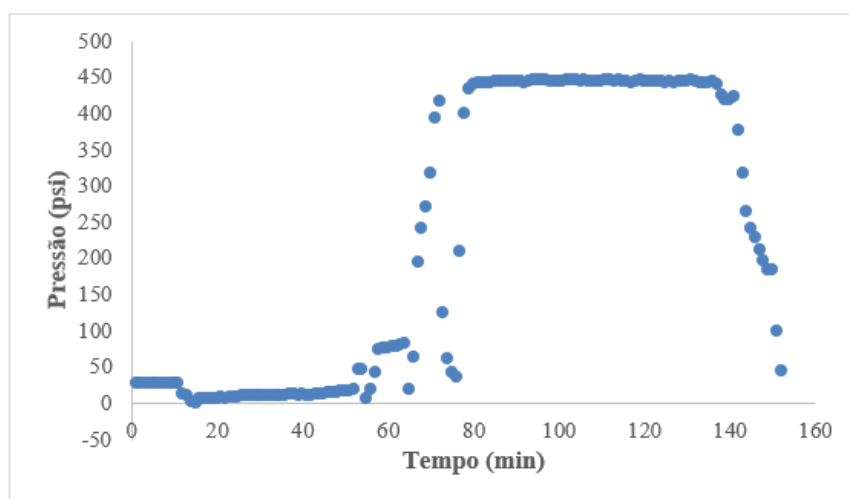
Figura 5. Concentração de polímero em função do volume poroso injetado no teste 2.



O comportamento obtido da concentração de polímero em ambos os testes é similar ao encontrado em diversos trabalhos disponíveis na literatura (DOMINGUEZ, WILLHITE, 1977; MANICHAND, SERIGHT, 2014; YERRAMILI, ZITHA, YERRAMILI, 2013; BRADFORD et al., 2002). Após o "breakthrough" de polímeros, a concentração efluente aumenta gradativamente (diferentemente do comportamento previsto por isotermas de adsorção).

No teste 1, pode-se observar que após alguns volumes porosos injetados a concentração de polímero efluente alcança a concentração inicial de injeção. Na sequência é perceptível o declínio da concentração devido a injeção de salmoura no meio poroso. No teste 2 é notável que, mesmo após dezenas de volumes porosos injetados, a concentração efluente é menor do que a injetada. Este comportamento sugere que outros mecanismos (provavelmente retenção mecânica) estão atuando. Os valores de pressão de injeção obtidos durante o teste 2 estão apresentados na Figura 6.

Figura 6. Dados de pressão durante injeção em meio poroso no teste 2.



Pode-se observar que durante a injeção de salmoura a pressão é baixa e constante, mas no momento em que a solução polimérica começa a ser injetado a pressão se eleva em função do aumento da viscosidade se mantendo constante. Ao final do teste a pressão decresce em virtude a injeção da salmoura no meio poroso.

Com os resultados obtidos em ambos os testes ainda não foi possível determinar de maneira mais clara como os mecanismos de adsorção do polímero estão atuando dentro do meio poroso durante a injeção. É recomendável a aplicação de traçadores como o iodeto de potássio (KI) que servirão como parâmetro para o estudo dos processos de retenção polimérica no meio porosos.

Conclusões

A metodologia experimental aplicada ainda está sendo otimizada, visto que alguns ajustes precisam ser realizados para melhorar a análise de quantificação do polímero através da

espectrofotometria. Todavia, a metodologia empregada se mostrou satisfatória para o estudo de injeção em meios porosos. Os resultados preliminares obtidos estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, onde a concentração aumenta gradativamente até atingir a concentração inicial de injeção. No teste 2 ainda foi possível observar provavelmente a existência de algum tipo de retenção mecânica. De toda forma, se faz necessária a realização de ajustes ao procedimento experimental visando eliminar interferentes que comprometam a obtenção de resultados representativos.

Agradecimentos

Os autores são gratos à Petrobras (processos nº 2017/00501-0 e 2017/00249-0).

Referências Bibliográficas

AL-HASHMI, A. R. et al. Adsorption of High-Molecular-Weight EOR Polymers on Glass Surfaces Using AFM and QCM-D. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 27, n. 5, p.2437-2444, 24 abr. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef302143a>.

AL-HAJRI, Sameer et al. An Overview on Polymer Retention in Porous Media. *Energies*, [s.l.], v. 11, n. 10, p.2751-2770, 14 out. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en11102751>.

BRADFORD, S. A. et al. "Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media". *Water Resources Research*, v. 38, n. 12, p. 63–1–63–12, 2002.

DOMINGUEZ, J.; WILLHITE, G. "Retention and flow characteristics of polymer solutions in porous media". *Society of Petroleum Engineers Journal*, Society of Petroleum Engineers, v. 17, n. 02, p. 111–121, 1977.

GRATTONI, C.; LUCKHAM, P.; JING, X.; NORMAN, L.; ZIMMERMAN, R. W. Polymers as relative permeability modifiers: adsorption and the dynamic formation of thick polyacrylamide layers. *Journal of petroleum science and engineering*, Elsevier, v. 45, n. 3-4, p. 233–245, 2004.

HOLLANDER, Agnes F.; SOMASUNDARAN, P.; GRYTE, Carl C.. Adsorption characteristics of polyacrylamide and sulfonate-containing polyacrylamide copolymers on sodium kaolinite. *Journal Of Applied Polymer Science*, [s.l.], v. 26, n. 7, p.2123-2138, jul. 1981. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1981.070260701>.

MANICHAND, R. N.; SERIGHT, R. et al. "Field vs. laboratory polymer-retention values for a polymer flood in the tambaredjo field". *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, Society of Petroleum Engineers, v. 17, n. 03, p. 314–325, 2014.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1994.

SORBIE, Kenneth S. *Polymer-improved oil recovery*. Blackie and Son Ltd, 1991.

THOMAS, S.. Enhanced oil recovery— an overview. *Oil Gas Sci Technol*. 63, p.9–19, 2008.

YERRAMILI, S.; ZITHA, P.; YERRAMILI, R. "Novel insight into polymer injectivity for polymer flooding". *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 2013.