

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EFEITO GEOQUÍMICO DA INJEÇÃO DE SMART WATER EM PRESENÇA DE CO₂ PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

AUTORES:

Darllen G. Silva, Ladislane S. Bastos, Fabio P. Nascimento, Maiara S. Silva, Gloria M. N. Costa, Silvio A. B. Vieira de Melo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal da Bahia

EFEITO GEOQUÍMICO DA INJEÇÃO DE *SMART WATER* EM PRESENÇA DE CO₂ PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS

Resumo

A injeção de água é um método amplamente utilizado pela indústria de óleo e gás para a recuperação de petróleo, devido ao seu baixo custo e simplicidade. Para aumentar o fator de recuperação de óleo, especialmente em reservatórios carbonáticos do pré-sal brasileiro com altos teores de dióxido de carbono, avanços nos estudos da aplicação de água projetada (*Smart Water*) são fundamentais. Esta técnica envolve o ajuste da salinidade da salmoura para modificar as interações geoquímicas entre óleo, salmoura e rocha. Neste trabalho, investigou-se o efeito do CO₂ presente no óleo durante a recuperação avançada de petróleo com injeção de água projetada. Para tanto, foram realizados dois testes de injeção em testemunho. No primeiro teste, um plugue de rocha carbonática (calcita) foi inicialmente saturado com salmoura de formação e envelhecido com óleo morto proveniente dos campos do pré-sal brasileiro. No segundo teste, utilizou-se na etapa de envelhecimento um óleo recombinado contendo 10 mol% de CO₂. Os testes de injeção em escala de testemunho foram realizados em um *coreflooding system*, utilizando salmoura dessulfatada de 30000 ppm. Alíquotas de salmoura produzida foram coletadas ao longo dos testes de injeção e suas concentrações foram determinadas por cromatografia de íons e titulação com ácido clorídrico 0,1N. Todos os experimentos de injeção foram conduzidos em condições de reservatório, com pressão de 250 bar e temperatura de 60°C. A determinação experimental da composição das alíquotas coletadas revelou um aumento nas concentrações de íons HCO₃⁻ e Ca²⁺ nos efluentes, sugerindo a dissolução da calcita durante a injeção da salmoura testada. Contudo, o aumento da concentração de Ca²⁺ e HCO₃⁻ foi menor para o óleo morto, quando comparado ao óleo recombinado, indicando que a presença de CO₂ no óleo recombinado potencializa a reação de dissolução mineral. Entretanto, não houve mudança significativa no valor final do fator de recuperação de óleo, que foi de aproximadamente 60% para os dois casos avaliados. Logo, a concentração de 10 mol% de CO₂ no óleo e sua interação com a salmoura de injeção não foi capaz de alterar de forma significativa a molhabilidade final do plugue de rocha para uma condição de maior molhabilidade à água.

Palavras-chave: Recuperação avançada de petróleo; efeito geoquímico do CO₂; estudo experimental.

Abstract

Water injection is a widely used method by the oil and gas industry for oil recovery due to its low cost and simplicity. To increase the oil recovery factor, especially in carbonate reservoirs of the Brazilian pre-salt with high levels of carbon dioxide, advances in studies on the application of projected water (*Smart Water*) are essential. This technique involves adjusting the salinity of the brine to modify the geochemical interactions between oil, brine and rock. This work investigated the effect of CO₂ present in the oil during enhanced oil recovery with smart water injection. For this purpose, two core injection tests were performed. In the first test, a carbonate rock plug (calcite) was initially saturated with formation brine and aged with dead oil from the Brazilian pre-salt fields. In the second test, a recombined oil containing 10 mol% CO₂ was used in the aging stage. The core-scale injection tests were performed in a *coreflooding system*, using a 30000 ppm desulfated brine. Aliquots of the produced brine were collected throughout the injection tests, and their concentrations were determined by ion chromatography and titration with 0.1 N hydrochloric acid. All injection experiments were conducted under reservoir conditions, with a pressure of 250 bar and a temperature of 60°C. The experimental

determination of the composition of the collected aliquots revealed an increase in the concentrations of HCO_3^- and Ca^{2+} ions in the effluents, suggesting the dissolution of calcite during the injection of the tested brine. However, the increase in the Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations was lower for the dead oil when compared to the recombined oil, indicating that the presence of CO_2 in the recombined oil potentiates the mineral dissolution reaction. However, there was no significant change in the final value of the oil recovery factor, which was approximately 60% for both cases evaluated. Therefore, the concentration of 10 mol% CO_2 in the oil and its interaction with the injection brine was not able to significantly change the final wettability of the rock plug to a condition of larger water wettability.

Keywords: Enhanced oil recovery; geochemical effect of CO_2 ; experimental study.

Introdução

A recuperação de petróleo é um processo crucial para a indústria de óleo e gás, e a injeção de água é um método amplamente adotado devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional. No entanto, para melhorar o fator de recuperação de óleo, especialmente em reservatórios carbonáticos do pré-sal brasileiro, que apresentam altos teores de dióxido de carbono (CO_2), a inovação e o avanço das técnicas de recuperação são essenciais. Uma abordagem promissora que tem recebido atenção significativa é a injeção de água projetada, também conhecida como *Smart Water* (STRAND et al., 2018 e AGHAEIFAR et al. 2018).

A injeção de água projetada envolve a modificação da composição iônica da salmoura injetada para otimizar as interações geoquímicas entre o óleo, a salmoura e a rocha do reservatório. Esta técnica visa promover reações de dissolução mineral e trocas iônicas na superfície da rocha, ajustando a salinidade da água para alterar a molhabilidade da rocha e melhorar a recuperação do petróleo (MOSALLANEZHAD, A. et al. 2021 e AL-SHALABI, E. W. et al. 2018).

Reservatórios carbonáticos, particularmente no pré-sal brasileiro, são desafiadores devido às suas características únicas e ao elevado teor de CO_2 . Portanto, a compreensão detalhada dos efeitos do CO_2 em combinação com a água projetada é crucial para o desenvolvimento de estratégias eficazes de recuperação avançada de petróleo. Este estudo investiga o impacto da presença de CO_2 no óleo durante a injeção de água projetada e como as interações geoquímicas influenciam o fator de recuperação de petróleo em reservatórios carbonáticos.

Metodologia

Materiais

No presente estudo, utilizou-se óleo morto proveniente dos campos do pré-sal brasileiro, além de um óleo recombinação contendo 10 mol% CO_2 , preparado em uma célula PVT da Sanchez-Corelab (modelo PVT400/1000FV), com razão gás-óleo (RGO) igual a 22 mL/mL.

Os plugues de rocha utilizados nos testes de injeção são do tipo calcita (*Indiana Limestone*), adquiridos da Kocurek Industries com dimensões de 1,5 polegadas de diâmetro e 8 polegadas de comprimento.

Na Tabela 1, são apresentadas as composições teóricas das salmouras sintetizadas: salmoura de formação de ~170000 ppm (FW) e dessulfatada de ~30000 ppm (DS30). As salmouras foram preparadas a partir da diluição dos sais NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , KCl e NaHCO_3 em água ultrapura.

Tabela 1. Composição teórica das salmouras de formação e dessulfatada (ppm).

Salmoura	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
DS30	11200	395	355	670	20109	52	100
Formação	64982	0	2011	0	103739	57	0

Métodos

Para confirmar as características mineralógica dos plugues provenientes do afloramento *Indiana Limestone* foi utilizado o difratômetro de raio-X (DRX), da Shimadzu modelo XRD- 6000, e espectrofotômetro de fluorescência de raios-X (FRX), modelo S8 Tiger - Bruker.

Na intenção de investigar o efeito do CO₂ presente no óleo durante a recuperação avançada de petróleo com injeção de água projetada, foram realizados dois ensaios de injeção em testemunho: um com óleo morto e outro com óleo recombinação (10 mol% de CO₂). Após a determinação da massa do plugue seco em balança semianalítica (Shimadzu, modelo BL-3200H), o plugue foi saturado com salmoura de formação a 140 bar por 48 horas. Após a saturação, a massa do plugue úmido foi aferida em balança semianalítica, permitindo a determinação do volume poroso (VP) do plugue de rocha. O plugue foi então transferido para o *core holder* do sistema de injeção em testemunho (Sanchez-CoreLab, modelo CFS 700). Em seguida, foi determinada a permeabilidade (K) e o processo de envelhecimento do plugue de forma dinâmica por 15 dias com o óleo de interesse (morto ou recombinação), nas condições do reservatório na temperatura de 60°C e com pressão de 250 bar, permitindo a determinação da saturação inicial de óleo.

Após a etapa de envelhecimento, foi feita a injeção de 6 VP's de salmoura DS30. Os efluentes produzidos (salmoura e óleo) foram coletados a cada 0,1 VP de salmoura injetada e separados. Cromatografia iônica foi empregada para determinação da concentração dos íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻ nas salmouras. Para tanto, utilizou-se um cromatógrafo de íons (Metrohm, modelo 940 Professional IC Vario), associado ao *software* MagIC Net 3.3 para a aquisição dos dados e tratamento analítico, utilizando curvas de calibração ajustadas para cada íon e passando por tratamento estatístico. A concentração do íon bicarbonato (HCO₃⁻) foi determinada a partir da titulação com ácido clorídrico 0,1N, conforme norma ASTM D3875 (ASTM INTERNATIONAL, 2023).

Resultados e Discussão

Os resultados de FRX e DRX confirmaram que os plugues utilizados nos ensaios de injeção apresentam um alto teor de cálcio (98,05%), relacionado à presença de calcita (carbonato de cálcio, CaCO₃), principal componente presente nas rochas do tipo *Indiana Limestone*. As propriedades dos plugues utilizados nos ensaios de injeção foram: volume poros, permeabilidade e saturação inicial de óleo (Tabela 2).

Tabela 2. Caracterização dos plugues de calcita utilizados nos ensaios de injeção (salmoura DS 30).

Experimento	VP (mL)	K (mD)	S _{oi} (%)
Óleo morto	43,6	87,6	69,4
Óleo recombinação	41,3	55,8	59,9

Os resultados dos fatores de recuperação para os dois sistemas foram similares, 59,81% para o óleo morto e 58,71% para o óleo recombinado (Figura 1), mesmo os plugues apresentando propriedades diferentes (Tabela 2), demonstrando que o CO₂ não influencia no fator de recuperação quando se compara o óleo recombinado (10% mol CO₂) com o óleo morto.

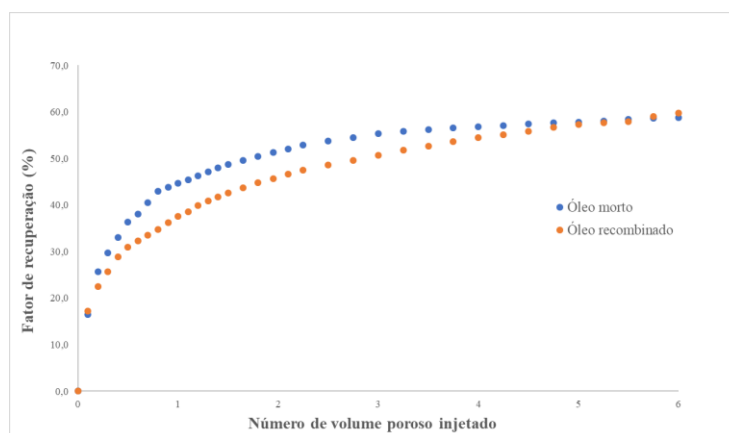


Figura 1. Fator de recuperação do óleo de interesse (morto e recombinado) – Teste de injeção com salmoura DS30.

As concentrações dos íons nas alíquotas coletadas mostram um comportamento semelhante: inicialmente com valores próximos aos da salmoura de formação e com tendência a se aproximar das concentrações da salmoura de injeção ao longo do experimento, exceto para Ca²⁺ e HCO₃⁻, cujas concentrações aumentaram no final do experimento (Figura 2).

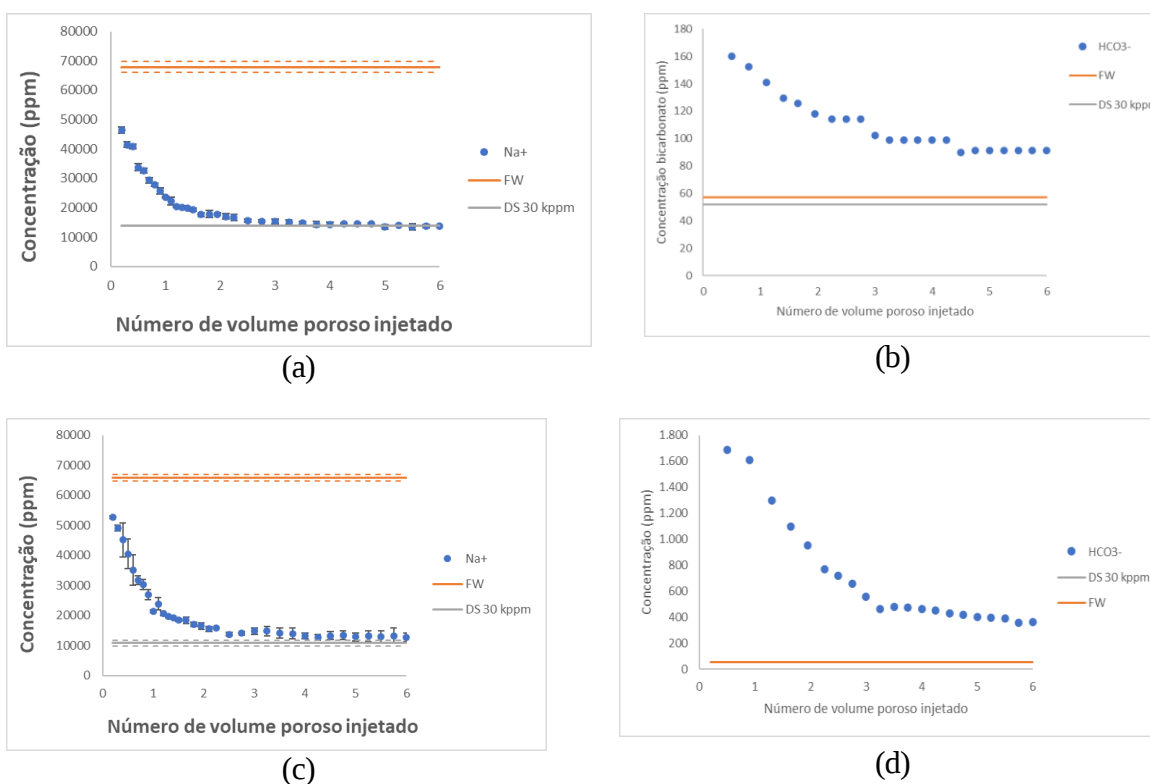
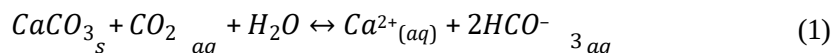


Figura 2. Análise dos efluente (cromatografia e teor de bicarbonato) para óleo morto (a) e (b) e para óleo recombinado (c) e (d).

A provável causa é a dissolução mineralógica, devido às reações entre o plugue carbonático e o CO₂ solubilizado na fase aquosa. O aumento das concentrações de bicarbonato (Figura 2 (b) e (d)) e cálcio (Figura 2 (a) e (c)) nos efluentes decorreu da dissolução mineral (Equação 1), que foi mais pronunciada na presença de CO₂ no óleo recombinado, comparado ao óleo morto. A análise do pH dos efluentes mostrou que a espécie predominante era o íon bicarbonato.



Para os íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻, os resultados de variação da composição ao longo do teste de injeção apresentam semelhança quando comparados aos das curvas do experimento para os dois ensaios de injeção.

Conclusões

A análise dos ensaios de injeção em testemunho forneceu perspectiva valiosa sobre a influência do dióxido de carbono na recuperação avançada de petróleo em reservatórios carbonáticos do pré-sal brasileiro. Os resultados indicaram que, apesar da presença de CO₂ no óleo recombinado, comparado ao óleo morto, as mudanças nos fatores de recuperação e nas reações mineralógicas entre o óleo-rocha-salmoura não foram significativas, com exceção dos íons Ca²⁺ e HCO₃⁻.

Os testes revelaram um comportamento similar nos efluentes dos testes de injeções realizados tanto com óleo morto quanto com óleo recombinado. As concentrações dos íons (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻) mostraram uma tendência de se aproximar das concentrações da salmoura de injeção (dessulfatada de 30.000 ppm). No entanto, a utilização de óleo recombinado, que continha 10 mol% de CO₂, resultou em uma maior dissolução da calcita e solubilização do CO₂, levando a um aumento nas concentrações dos íons Ca²⁺ e HCO₃⁻ nos efluentes³, em comparação com o teste feito com óleo morto.

Portanto, para obter uma melhor compreensão dos efeitos do CO₂ nas propriedades de molhabilidade e na eficiência da recuperação de petróleo, estudos futuros devem explorar concentrações mais elevadas de CO₂. A investigação adicional poderá esclarecer se o aumento da concentração de CO₂ pode promover uma maior alteração na molhabilidade da rocha.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e da PETROBRAS S.A., associado ao investimento de recursos oriundos das Cláusulas de PD&I.

Referências Bibliográficas

AL-SHALABI, E. W.; SEPEHRNOORI, K.; POPE, G., Geochemical Interpretation of Low-Salinity-Water Injection in Carbonate Oil Reservoirs. Journal Paper, v. 20, p. 1212-1226, 2015.

AGHAEIFAR, Z.; STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T.; SAJJAD, F. M., Smart Water injection strategies for optimized EOR in a high temperature offshore oil reservoir. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 165, p. 743-751, 2018.

MOSALLANEZHAD, A.; KALANTARIASL, A., Geochemical simulation of Single-Phase Ion-Engineered water interactions with carbonate Rocks: Implications for enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*, v. 341, p. 117395, 2021.

SOUTO, R.T.; BRANDÃO, F.G.; PINTO, M.C.F.; MOURÃO, M.A.A. Estudo comparativo de modelos de determinação da alcalinidade em amostras de água subterrânea. **XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 2014.

STRAND, S.; PUNTERVOLD, T. Key Aspects Of Smart Water EOR In Chalk. *European Association of Geoscientists & Engineers*, v. 2018, p. 1-5, 2018.

VUILLEUMIER, R.; SEITSONEN, A.; SATOR, N.; GUILLOT, B. Structure, equation of state and transport properties of molten calcium carbonate (CaCO_3) by atomistic simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 141, p. 547-566, 2014