

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA PARA CÁLCULO DE INDICADORES DE MOLHABILIDADE

AUTORES:

Rafael Joaquim Alves^{1*}, Hendrik Jennen¹, Sindy Coelho Müller¹,
Angelo Alfredo Hafner², Adriane Beatriz Moretti², Rafael Valladares de Almeida³

INSTITUIÇÃO:

¹Engineering Simulation and Scientific Software (ESSS), Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

²Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Florianópolis, Santa Catarina, Brasil

³Repsol Sinopec Brasil, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

DESENVOLVIMENTO DE FERRAMENTA PARA CÁLCULO DE INDICADORES DE MOLHABILIDADE

Resumo

Neste trabalho é apresentado o processo de desenvolvimento de uma ferramenta capaz de calcular indicadores de molhabilidade em sistemas água-óleo-rocha: o BPS (Bond Product Sum) e o ângulo de contato. Também é mostrado o processo de verificação do solver numérico desta ferramenta, sendo esta verificação feita a partir do BPS (Bond Product Sum) e do potencial Zeta - etapa necessária a validação do ângulo de contato. O solver desenvolvido trabalha a partir dos conceitos de SCM (Surface Complexation Modelling) amplamente empregadas para esta finalidade (BRADY et al., 2012; ERZUAH et al., 2018) em conjunto com a teoria DLVO (DERJAGUIN; LANDAU, 1993; VERWEY; OVERBEEK, 1955), para o caso do cálculo do ângulo de contato. São conceitos que fazem considerações sobre como a composição de íons na água afeta a molhabilidade num sistema água-óleo-rocha, descrevendo a adsorção, a partir do equilíbrio das reações químicas nas superfícies do óleo e da rocha. Para o desenvolvimento deste solver foi necessário obter a solução das equações da teoria de DLVO, além de fazer uma integração com o PHREEQC para a solução da complexação superficial. Portanto, o trabalho discute o desenvolvimento do solver, as equações utilizadas e a integração com o PHREEQC. Para a etapa de verificação do cálculo de BPS, dados de experimentos e de outras soluções numéricas foram utilizados, tendo o solver desenvolvido obtido promissores resultados na previsão desse indicador, além disso foi mostrado que o uso do BPS como indicador de molhabilidade é coerente com resultados experimentais. Uma sugestão de melhoria no cálculo do BPS também foi proposta, tendo como intuito que esse possa ser generalizado para comparação entre diversos casos e os resultados para essa nova estratégia também são apresentados. Para a validação do potencial zeta foram utilizados resultados experimentais para um processo de otimização de valores de constantes de equilíbrio que buscou entender a sensibilidade da ferramenta a esses valores. Essa etapa indicou que a ferramenta apresenta resultados satisfatórios na previsão desse indicador, desde que sejam usados valores coerentes para as constantes de equilíbrio, que podem ser específicos para cada sistema água-óleo-rocha.

Palavras-chave: molhabilidade, geoquímica, ângulo de contato, complexação superficial, DLVO.

Abstract

This work presents the development process of a tool capable of calculating wettability indicators in water-oil-rock systems: the BPS (Bond Product Sum) and the contact angle. The process of verifying the numerical solver used in this tool is also detailed. This verification involves the use of both the Bond Product Sum (BPS) and the Zeta potential - a necessary step to validate the contact angle. The solver uses the concepts of SCM (Surface Complexation Modeling) widely used for this purpose (BRADY et al., 2012; ERZUAH et al., 2018) in conjunction with DLVO theory (DERJAGUIN; LANDAU, 1993; VERWEY; OVERBEEK, 1955), for the case of calculating the contact angle. These are concepts that make considerations about how the composition of ions in water affects wettability in a water-oil-rock system, describing adsorption, based on the balance of chemical reactions on the surfaces of the oil and rock. To develop this solver, two key steps were necessary. First, we needed to solve the equations derived from the DLVO theory. Second, we integrated the solver with PHREEQC to handle surface complexation calculations. Therefore, the work discusses the development of the solver, the equations used, and the integration with PHREEQC. For the BPS

verification stage, experimental and numerical results from other sources were used. The solver obtained promising results in predicting this indicator. Furthermore, it was demonstrated that the use of BPS as a wettability indicator is consistent with the experimental results. We also proposed an enhancement for the BPS calculation. The goal of this improvement is to make the indicator dimensionless, allowing for comparisons across different scenarios. The outcomes of applying this new strategy are also included in our findings. To validate the zeta potential, experimental results were used for an optimization process of equilibrium constant values that sought to understand the sensitivity of the tool to these values. This step indicated that the tool presents satisfactory results in predicting this indicator if coherent values are used for the equilibrium constants, which can be specific for each water-oil-rock system.

Keywords: wettability, geochemistry, contact-angle, DLVO.

Introdução

A molhabilidade das rochas de um reservatório é essencial para prever estimar sua produção. Alterações na composição da água podem influenciar essa molhabilidade, o que levou ao desenvolvimento de mecanismos de injeção de água com composições específicas para aumentar a recuperação de óleo, sendo um desses a injeção de água de baixa salinidade (AL-SHALABI; SEPEHRNOORI, 2017). Portanto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um software que calcula dois indicadores de molhabilidade, o BPS e o ângulo de contato, com base nas teorias de complexação superficial (BRADY et al., 2012; ERZUAH et al., 2018) e DLVO (DERJAGUIN; LANDAU, 1993; VERWEY; OVERBEEK, 1955).

Além de apresentar as teorias que embasam o desenvolvimento do software, este trabalho abordará a validação dos resultados gerados por ele. Isso inclui aspectos do BPS e do potencial zeta, integral no processo de validação para ângulos de contato. No processo de verificação do BPS, apresentaremos uma nova proposta para obter esse indicador. Para a verificação do potencial zeta, serão discutidas otimizações nos valores de $\log k$ das reações, que devem ser calibrados para obter resultados coerentes.

Metodologia

A principal hipótese para o desenvolvimento numérico do software é que as interações do sistema água-óleo-rocha são o principal mecanismo para alteração de molhabilidade. Em um sistema água-óleo-rocha, uma fina camada de água pode existir entre as fases mineral e oleosa, dependendo do equilíbrio das forças superficiais intermoleculares, como mostrado na Figura 1. Essas forças superficiais, ou seja, a interação entre as superfícies água-rocha e água-óleo, são modeladas com três componentes: forças de van der Waals (vdW), forças eletrostáticas de dupla camada (EDL) e estruturais (S). A pressão total, chamada pressão de disjunção pode ser escrita como na equação 1.

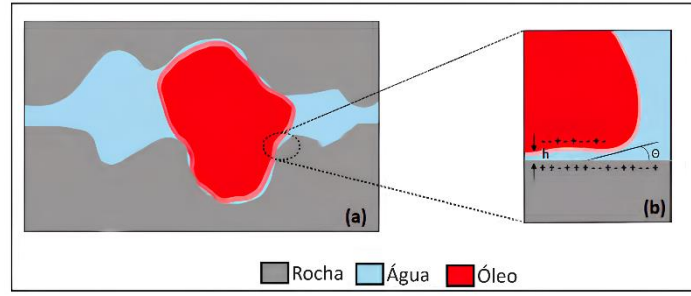


Figura 1 – Representação do sistema água-óleo-rocha com a espessura de camada de água (a) e o ângulo de contato (b) indicado. Adaptado de Bordeaux-Rego et al. (2021).

$$\Pi(h) = \Pi_v dW(h) + \Pi_E DL(h) + \Pi_S(h) \quad (1)$$

A espessura de equilíbrio (h_e) será aquela em que a pressão de disjunção é igual a pressão capilar e em que a derivada da pressão de disjunção seja negativa, ou seja, cumpra as condições $P_c = \Pi_{h_e}$ e $\partial \Pi(h)/\partial h(h_s) < 0$. Tendo encontrado a espessura de equilíbrio é possível usar a equação estendida de Young-Laplace (2) para obter o ângulo de contato.

$$\cos(\theta_e) = \frac{1}{\sigma_{ow}} \left(P_c h_e + \int_{h_e}^{\infty} \Pi(h') dh' \right) + 1 \quad (2)$$

Para o cálculo do ângulo de contato, a pressão capilar será considerada desprezível, e cada termo da equação 1 seguirá o apresentado por Sanaei et al. (2019). Para resolver o termo relacionado à força de van der Waals, foram utilizados dados da literatura para obter os valores das constantes dielétricas e dos índices de refração (ISRAELACHVILI, 2011).

Para obter parâmetros como a força iônica e os potenciais de superfície da água e do óleo, foi feita a integração com o IPHREEQC (USGS, 2024), permitindo o uso do módulo de complexação superficial para obter os valores. O segundo indicador calculado será o BPS (bond product sum), que é a soma dos produtos das frações molares de cargas opostas nas superfícies mineral e oleosa, conforme Brady et al. (2012). Esse indicador mostra a tendência de adesão dessas superfícies, sendo que quanto maior o BPS, maior a tendência de molhabilidade a óleo. A equação 3 apresenta o cálculo deste indicador.

$$BPS = \sum_{i,j} x_{i_o} x_{j_r}, \text{ se } i \text{ e } j \text{ tiverem cargas opostas.} \quad (3)$$

Conforme apresentado por Erzua et al (2018), as frações molares utilizadas para obter o BPS são baseadas no número total de mols de uma espécie superficial mestra numa superfície. Esta definição é representada na equação 4 onde m indica uma espécie mestre e i indica uma espécie que foi construída a partir da respectiva espécie mestra.

$$n_m = \sum_{i_m} n_{i_m}, \quad x_{i_s} = \frac{n_{i_m}}{n_m} \quad (4)$$

No entanto, essa formulação para o BPS é problemática por dois fatores: a definição de uma espécie superficial mestra é arbitrária e seu uso intrinsecamente ligado ao PHREEQC. Os valores obtidos estão contidos em um intervalo entre 0 e a multiplicação do número de espécies mestras definidas em cada superfície. Portanto, uma forma de calcular o BPS que não dependa da definição das espécies mestras e que garanta valores entre 0 e 1 pode ser obtida calculando as frações molares, como apresentado na equação 5, onde s indica uma superfície.

$$n_s = \sum_{i_s} n_{i_s}, \quad x_{i_s} = \frac{n_{i_s}}{n_s} \quad (5)$$

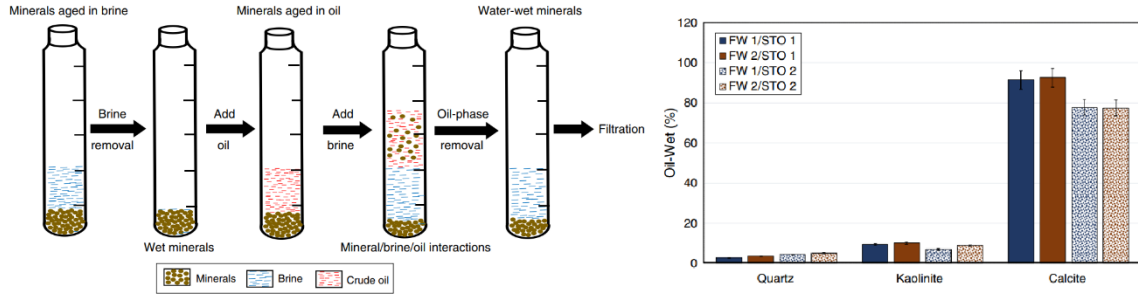


Figura 2 – Representação esquemática do experimento realizado por e resultados obtidos para molhabilidade Erzua et al (2018)

Para validar o BPS, foi utilizado o experimento de molhabilidade apresentado por Erzua et al. (2018). O experimento consiste em um teste de flotação onde minerais são envelhecidos primeiro na salmoura e depois no óleo. Foram realizados 12 testes com combinações entre 2 óleos (STO1 e STO2), 2 salmouras (FW1 e FW2) e 3 rochas (calcita, quartzo e caulinita). Os dados sobre as propriedades dos óleos e as propriedades e composição das salmouras podem ser encontrados em Erzua et al. (2018). O processo experimental e os resultados de molhabilidade são apresentados na figura 2

O último indicador calculado pelo software desenvolvido é o potencial zeta, que pode ser obtido tanto para a superfície do óleo quanto da rocha. Nos dois casos, esse indicador será calculado pela relação de Gouy-Chapman apresentada na equação 6.

$$ZP_i = \frac{2k_b T}{q_e} \ln \left(\frac{1 + \gamma_i \exp(-\kappa x_{sp})}{1 - \gamma_i \exp(-\kappa x_{sp})} \right), \quad i = 1, 2 \quad (6)$$

Onde q_e é a carga elementar, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin; x_{sp} e γ_i são calculados pelas equações 7 e 8.

$$x_{sp} = \frac{1.3e^{-3}}{\sqrt{I}} \quad (7)$$

$$\gamma_i = \frac{\exp\left(\frac{q_e \psi_i}{2k_b T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{q_e \psi_i}{2k_b T}\right) + 1} \quad (8)$$

Onde I é a força iônica da salmoura e ψ_i é o potencial de superfície da fase i .

A validação relativa ao cálculo do ângulo de contato foi feita de maneira indireta através de resultados do potencial zeta. O processo de validação seguiu os passos descritos por Bordeaux-Rego et al. (2021), utilizando dados de várias publicações, com destaque para aqueles de Lu et al. (2017). A ideia inicial era otimizar valores globais para as constantes de equilíbrio e densidade de sítios de cada reação que obtivessem bons resultados para os potenciais zeta de diversos experimentos, no entanto diante da impossibilidade disto, foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros do simulador.

Resultados e Discussão

No processo de validação do cálculo do BPS, as duas formas de calcular frações molares apresentadas na seção anterior foram testadas. Considerando que os resultados obtidos para molhabilidade não podem ser diretamente comparados com o BPS, a intenção é verificar se os resultados indicam as mesmas tendências apontadas pelo experimento. Assim, a figura 4(a) apresenta os resultados obtidos pelo software desenvolvido, bem como aqueles obtidos por Erzuah et al. (2018). As diferenças nos resultados devem-se à escolha de como equilibrar a salmoura utilizada no PHREEQC. No software desenvolvido, o pH é o parâmetro usado para essa calibração, enquanto no trabalho original, conforme apontado por Ginn (2020), a quantidade de Cl⁻ foi utilizada. Pode ser observado, no entanto, que o indicador manteve resultados condizentes para casos de maior molhabilidade.

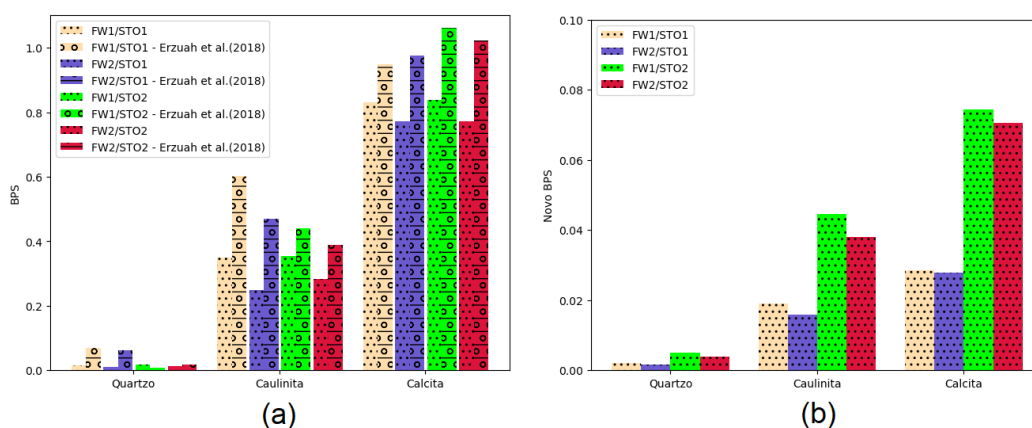


Figura 3 – (a) Resultados obtidos com a formulação clássica do Erzuah et al (2018). (b) Resultados obtidos com a formulação sugerida neste trabalho.

Conforme indicado anteriormente, também foi utilizada a nova abordagem para a obtenção das frações molares. Essa nova abordagem geralmente resultará em valores menores para o BPS, exceto se as duas superfícies tiverem apenas uma espécie mestra. Essa abordagem pareceu apresentar bons resultados para o quartzo, mas foi menos condizente na comparação com a molhabilidade para caunita e calcita. No futuro, mais casos precisam ser estudados e comparados para uma melhor percepção dos valores desses indicadores.

Com relação ao processo de validação dos potenciais zeta, a otimização foi realizada separadamente para os potenciais zeta próximos à superfície da rocha e do óleo, usando calcita como mineral. A proposta inicial era encontrar um conjunto de parâmetros que obtivesse bons resultados em todos os casos encontrados na literatura. No entanto, verificou-se que bons resultados só foram obtidos quando os parâmetros foram ajustados para um caso específico, demonstrando que a otimização simultânea leva a resultados simulados insatisfatórios.

Isso se deve à sensibilidade dos resultados às constantes de equilíbrio das reações de superfície, que variam de acordo com o sistema água-rocha-óleo. Mesmo incrementando o número de parâmetros de ajuste, não foi possível encontrar um conjunto único de valores que minimizasse os erros para todos os casos. Para entender melhor a influência das variáveis no cálculo do potencial zeta, foi realizada uma análise de sensibilidade, estudando variáveis como a constante dielétrica, a distância ao plano de escorregamento e a força iônica.

Os resultados mostraram que o potencial de superfície é a variável com maior correlação com o potencial zeta e que este é diretamente afetado pelas constantes de equilíbrio das reações de superfície,

conforme apresentado na figura 4. Foi observado também que pequenas variações nos valores das constantes de equilíbrio podem causar grandes variações no potencial de superfície, reforçando a necessidade de ajustes específicos para cada composição de salmoura e tipo de rocha, a fim de garantir a precisão do modelo

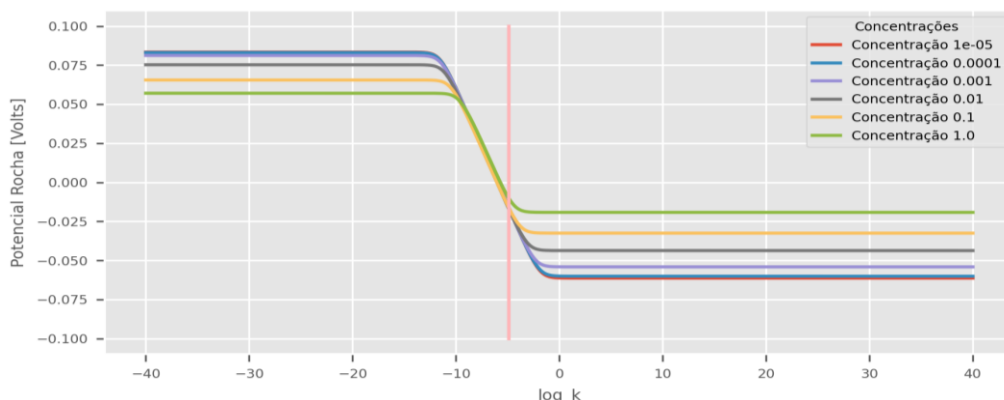


Figura 4 – Potencial de superfície versus coeficiente de reação $Calcita_{CO-CO_3H} = Calcita_{CO-CO_3} - + H^+$ para diversas molaridades de NaCl.

Através da validação do BPS foi validada a precisão do modelo com dados experimentais, demonstrando sua confiabilidade. No entanto, a tentativa de uma validação global de parâmetros para o potencial zeta mostrou que adaptações são necessárias para cada sistema água-óleo-rocha.

Conclusões

Neste trabalho foi apresentado o trabalho de desenvolvimento m software para avaliação de indicadores de molhabilidade, sendo apresentadas a formulações para o desenvolvimento deste e posteriormente algumas avaliações dos indicadores calculados.

Conforme apresentado o software desenvolvido apresentou bons resultados para o cálculo do indicado BPS, sendo que a comparação entre as formulações apresentadas foi inconclusiva, sendo necessários mais dados para uma melhor mensuração. Além disso, ficou demonstrado que é a calibração dos valores de $\log k$ para as peculiaridades de cada caso estudado é um ponto relevante para que obtenção de resultados de simulação representativos.

Agradecimentos

Os autores registram o agradecimento e reconhecimento à Repsol Sinopec Brasil e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pelo suporte financeiro que possibilitou a realização desta pesquisa, que é parte do projeto Simulação Numérica para Triagem de Injeção de Água Calibrada na Recuperação Avançada de Petróleo (TWIN-TSCREEN).

Referências Bibliográficas

Al-SHALABI, Emad Walid; SEPEHRNOORI, Kamy. **LOW SALINITY AND ENGINEERED WATER INJECTION FOR SANDSTONE AND CARBONATE RESERVOIRS**. Houston: Gulf Professional Publishing, 2017.

BORDEAUX-REGO, Fabio; MEHRABI, Mehran; SANAEI, Alireza; SEPEHRNOORI, Kamy. Improvements on modelling wettability alteration by Engineered water injection: surface complexation at the oil/brine/rock contact. **Fuel**, v. 284, p. 118991, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118991>.

BRADY, Patrick V.; KRUMHANS�, James L.; MARINER, Paul. Surface Complexation Modeling for Improved Oil Recovery. **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, 14 abr. 2012. SPE. <http://dx.doi.org/10.2118/153744-ms>.

DERJAGUIN, B; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. **Progress In Surface Science**, v. 43, n. 1-4, p. 30-59, maio 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-l](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-l).

ERZUAH, Samuel; FJELDE, Ingebret; OMEKEH, Aruoture Voke. Wettability Estimation Using Surface-Complexation Simulations. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 22, n. 02, p. 509-519, 31 dez. 2018. Society of Petroleum Engineers (SPE). <http://dx.doi.org/10.2118/185767-pa>.

GINN, Dennis Troy. **Effects of Potential Determining Ions and pH on the Wettability of Intermediate Wet Outcrop Limestone**. 2020. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Petroleum Technology/Reservoir Engineering, Universidade de Stavanger, Stavanger, 2020.

ISRAELACHVILI, Jacob Nissim . **Intermolecular and Surface Forces**. London: Academic Press, 2011.

LU, Y.; NAJAFABADI, N. F.; FIROOZABADI, A. Effect of Temperature on Wettability of Oil/Brine/Rock Systems. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 5, 2017.

SANAEI, Alireza; TAVASSOLI, Shayan; SEPEHRNOORI, Kamy. Investigation of modified Water chemistry for improved oil recovery: application of DLVO theory and surface complexation model. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 574, p. 131-145, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.075>.

USGS. **PHREEQC Version 3**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>. Acesso em: 28 maio 2024.

VERWEY, E.J.W; OVERBEEK, J.Th.G. Theory of the stability of lyophobic colloids. **Journal Of Colloid Science**, v. 10, n. 2, p. 224-225, abr. 1955. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522\(55\)90030-1](http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522(55)90030-1).