

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO PONTO DE TURBIDEZ DE SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS UTILIZADAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

AUTORES:

F. D. Silva Curbelo^{1*}, A. I. C. Garnica¹, V. C. Santanna¹, T. N. Castro Dantas², E. L. Barros Neto³

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Tecnologia Química e de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, Cidade Universitária, Campus I, João Pessoa, PB, Brasil, email: fabiola@ct.ufpb.br

²Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cidade Universitária, Natal, RN, Brasil

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cidade Universitária, Natal, RN, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DO PONTO DE TURBIDEZ DE SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS UTILIZADAS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

The hydrocarbons (oil and/or gas) volume that can be economically extracted of a field is called reserves. This volume will always be inferior to the existent total volume, once only part of the oil contained in reservoir can be removed. In the studies done for enhanced oil recovery, several methods are used. In some, just pressure is used to increase the recovery, as water injection and, in other, the miscible techniques are more used. The most important factors in enhanced oil recovery are mainly the interference caused by parameters such as capillary forces, interfacial tension between the fluids, permeability, porosity and wettability of solid surface and oil viscosity, where the main objective is to increase the oil recovery with minimum of interference. Conventional oil recovery methods have some disadvantage, getting low displacement efficiencies and, consequently, low recoveries when the injected fluid can not remove the oil from rock pores due to high interfaces tension. The enhanced oil recovery, specially chemical methods, particularly surfactants solution injection, are processes which requires a chemical interaction between reservoir and injected fluids and is considered a good alternative for increasing recovery. These methods become advantageous, because the surfactants have the purpose of reducing the interface tension between water and oil, increasing the displacement efficiency and, consequently, increasing the recovery factor. The surfactants used for recovery may be ionic or non-ionic. The non-ionic have an important property to be assessed during its injection into oil reservoirs that is the cloud point. The solubility of nonionic surfactants decreases with increasing temperature and they may lose their properties above a certain temperature called cloud temperature. This is because, at temperatures above the cloud point, the homogeneous surfactant solution separates into two immiscible phases with well defined composition, one of which contains much of surfactant, called surfactant-rich phase or coacervate phase, whereas the other, called water phase, is almost free of micelles and has a surfactant concentration near its critical micelle concentration (c.m.c.). Based in this, the objective of this study was to determine the cloud points of surfactant solutions (C, D and E) used to increase the oil recovery factor. The solutions showed concentrations of salt (KCl and NaCl), 2, 5, 10 and 15 g mL⁻¹. The results indicated that cloud temperature decreased with increasing salt concentration and increased with increasing chain of hydrophilic surfactant (number of ethylene oxide). The surfactants D and E were the ones that presented the cloud temperature above the average temperature of oil wells (~70 °C), at high concentrations of salt e more number of ethylene oxide in chains. However, the surfactant D obtained a low recovery factor (11.1%), the surfactant E the most suitable for the operations of enhanced oil recovery, with 35.0% of recovery factor.

Introdução

Os reservatórios, cujos mecanismos são pouco eficientes, e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Esses processos são chamados de métodos de recuperação que, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de óleo.

O comportamento dos reservatórios de petróleo é ditado por forças viscosas, capilares e gravitacionais. Entre os fatores que influenciam este comportamento estão as características geológicas, as propriedades rocha-fluido, os mecanismos de escoamento e as facilidades de produção (Thomas, 2004; Lake, 1989). Quase tão antigos quanto à indústria do petróleo, os métodos de

recuperação foram desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria, caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada.

Baseadas na idéia de que as baixas recuperações eram resultados de baixas pressões nos reservatórios, as primeiras experiências buscavam fornecer pressão ao reservatório por meio da injeção de um fluido cuja finalidade era deslocar o fluido residente no meio poroso e ocupar o espaço deixado por este. Como nem sempre o aspecto mais crítico do fluxo dos fluidos nos meios porosos é a baixa pressão, a simples injeção de fluidos para deslocar outros fluidos nem sempre resultava em sucesso. Como resultado da observação e da análise dos comportamentos dos meios porosos quando sujeitos a injeção de fluidos, surgiram os diversos processos de recuperação que se conhecem atualmente.

Para processos cujas tecnologias são bem conhecidas e cujo grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como é o caso da injeção de água e de gás, dá-se o nome de **métodos convencionais de recuperação**, para os processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas, dá-se o nome de **métodos especiais de recuperação**.

Métodos Convencionais de Recuperação

Ao se injetar um fluido em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, ou seja, buscando-se um comportamento puramente mecânico, tem-se um processo classificado como método convencional de recuperação. Esse comportamento mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, é o que se espera obter ao se injetar água ou ao submeter o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório.

O fluido injetado, também chamado de fluido deslocante, deve empurrar o óleo (fluido deslocado) para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado por ele à medida que ele vai sendo expulso. Mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante (água, por exemplo), nem todo o óleo lá contido é deslocado. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade.

Classifica-se como Recuperação Convencional, além da obtida com os processos de injeção mencionados anteriormente, a recuperação devido à energia primária do reservatório.

Devido ao grau de conhecimento que se tem a respeito dos métodos convencionais de recuperação e à confiança na obtenção dos resultados ao empregá-los, as estimativas de produção devido ao emprego destes métodos são adicionadas às estimativas de produção devido à energia primária, quando se calcula as reservas de um determinado reservatório ou de uma determinada região (Thomas, 2004; Lake, 1989).

Estimativas feitas em diversos locais têm conduzido a um fator de recuperação médio de cerca de 30%, considerando-se apenas processos convencionais de recuperação, ou seja, de todo o óleo já descoberto, cerca de 30% pode ser recuperado por processos convencionais de recuperação.

O declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduz à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicação de tecnologias que aumentem o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, como é pouco provável que avanços significativos nas reservas sejam alcançados através de esforços exploratórios, a aplicação mais ampla dos métodos especiais de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia

quando as reservas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos processos especiais de recuperação é a parcela correspondente a 70% do óleo original provado (OOIP), que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

Métodos Especiais de Recuperação

O método especial de recuperação é empregado para atuar nos pontos onde o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse empregado. As baixas recuperações resultantes de um método convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo.

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha nos quais o deslocamento não se processou. No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado.

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação e são o ponto de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado (Thomas, 2004). Os fatores mais importantes para o sucesso dos métodos de recuperação estão relacionados, principalmente, com as interferências causadas por parâmetros como forças capilares, tensão interfacial existente entre os fluidos, permeabilidade, porosidade e molhabilidade da superfície sólida e viscosidade do óleo, em que, o principal objetivo é aumentar a recuperação de petróleo com a minimização destas interferências.

Os métodos especiais de recuperação (métodos químicos), especialmente a injeção de solução de tensoativos, são processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerados uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo. Estes métodos se tornam vantajosos, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação.

Tensoativos

Os tensoativos, ou surfactantes, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas (Mittal, 1979). Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos (entre eles, óleo), como mostra a Figura 1.

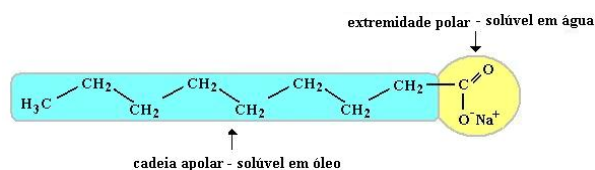


Figura 1. Molécula tensoativa.

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial. Os tensoativos utilizados para recuperação de petróleo podem ser iônicos ou não-iônicos. Os não-iônicos apresentam uma propriedade importante de ser avaliada durante sua injeção em reservatórios de petróleo que é o ponto de turbidez.

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura, e esses podem perder suas propriedades tensoativas acima de uma determinada temperatura denominada como temperatura de turbidez ou ponto de turbidez. Isto ocorre porque, acima do ponto de turbidez, há a formação de duas fases, uma com alta concentração de tensoativos, chamada de coacervato, e outra com baixa concentração de tensoativos, chamada de diluída, e esta separação em duas fases é, normalmente, acompanhada por um aumento da turbidez da solução, que pode ser observada visualmente (Schramm, 2000; Hung et al., 2007).

Com base no exposto acima, o objetivo deste trabalho foi determinar os pontos de turbidez de soluções de tensoativos utilizadas para aumentar o fator de recuperação de petróleo e verificar se, a certas temperaturas, como as temperaturas dos reservatórios de petróleo ($\sim 70^\circ\text{C}$), essas soluções não perderiam suas propriedades.

Metodologia

Reagentes

Os reagentes utilizados para preparação das soluções foram: tensoativos não-iônicos nonil-fenol-etoxilados, denominados C, D e E. As soluções dos tensoativos foram feitas com variação na concentração de sal de 2, 5, 10 e 15 % de KCl em peso.

A fase aquosa utilizada para saturação dos testemunhos foi uma solução a 2% em peso de KCl, com pH 5,58, massa específica $1,03\text{ g/mL}$ e viscosidade 1 cP à 26°C . Esta solução foi utilizada para simular a salmoura do reservatório, uma vez que esta apresenta alguns sais em sua composição e, também, para evitar a obstrução dos poros e, conseqüentemente, o bloqueio do fluxo dos fluidos pelo inchamento da argila. A fase oleosa utilizada foi uma solução de petróleo e querosene na razão de 2:3 em volume, respectivamente. Esta solução apresentou uma viscosidade igual a $2,9\text{ cP}$ e massa específica $0,8\text{ g/cm}^3$, à 26°C . O petróleo utilizado foi, gentilmente, fornecido pela Petrobras (Pólo de Guamaré/RN) e coletado na Formação Ubarana, sendo um petróleo bruto sem desemulsificante.

Ensaio de recuperação com as soluções dos tensoativos não-iônicos (Curbelo, 2006)

Os testes de recuperação de petróleo foram feitos através do deslocamento de fluidos em meios porosos (Figura 2).

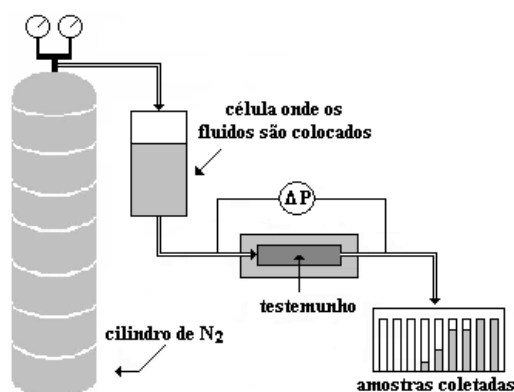


Figura 2. Esquema do sistema de injeção de fluidos nos testemunhos.

As etapas dos testes estão descritas abaixo. Para determinação do fator de recuperação de petróleo (FR) dois métodos foram utilizados, o método convencional (MC) e, posteriormente, o método especial (ME).

- 1ª Etapa: injeção da salmoura até a completa saturação do testemunho, a 30 psi, na direção oposta à produção de óleo, as direções de injeção estão mostradas na Figura 3. Nesta etapa, a permeabilidade absoluta da rocha (K) e sua porosidade foram determinadas e a quantidade de salmoura que ficou no testemunho foi determinada por balanço de massa.
- 2ª Etapa: Com o testemunho totalmente saturado com salmoura, observado pela vazão constante e uniforme no testemunho, foi injetado óleo na direção da produção a 30 psi, até a saturação irreduzível de água. As permeabilidades determinadas foram efetivas ao óleo (K_o) e à água (K_w) e o volume de óleo que ficou no plug, chamado óleo original “in place” (OOIP), foi também determinado por balanço de massa;
- 3ª Etapa: Com o testemunho completamente saturado com os dois fluidos (salmoura e óleo), deu-se início a recuperação pelo método convencional, onde foi injetada salmoura pela 2ª vez, na direção oposta à produção de óleo. Nesta etapa, uma pequena quantidade de óleo foi recuperada, ficando grandes quantidades retidas nos poros da rocha devido às altas tensões interfaciais, e este óleo retido é chamado de óleo residual (OR);
- 4ª Etapa: Esta etapa corresponde à recuperação de petróleo pelo método especial, onde são injetadas soluções de tensoativos em concentrações acima da c.m.c. (concentração micelar crítica), com o objetivo de recuperar o óleo remanescente na rocha-reservatório pela diminuição das tensões interfaciais.

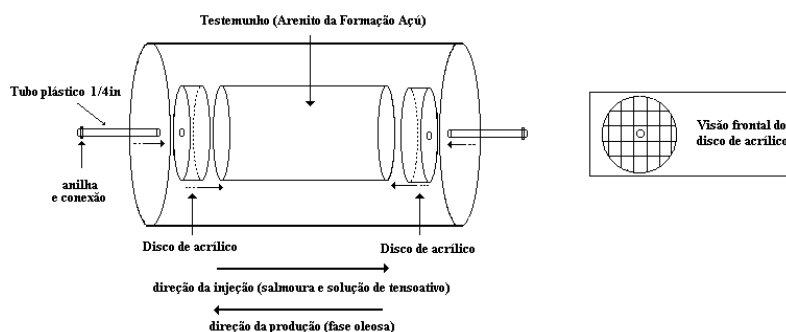


Figura 3. Testemunho da formação Açú - RN resinado.

Determinação da temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos

As temperaturas de turbidez dos tensoativos não-iônicos foram determinadas no sistema mostrado na Figura 4.

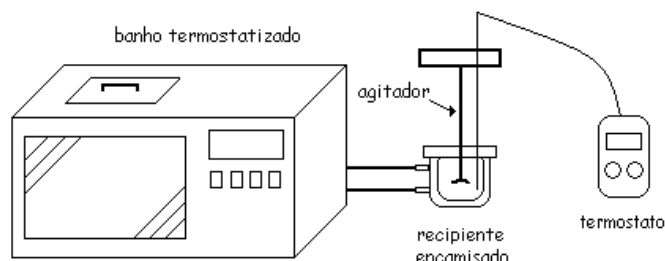


Figura 4. Sistema utilizado para determinação da temperatura de turbidez.

As amostras foram colocadas no recipiente (fechado e encamisado) e a temperatura foi elevada gradativamente, controladas pelo termostato, até que a solução atingisse o ponto ou temperatura de turbidez.

Resultados e Discussão

Ensaio de recuperação com as soluções dos tensoativos não-iônicos (Curbelo, 2006)

O fator de recuperação total de petróleo foi verificado em função da recuperação obtida pela salmoura (método convencional - MC) e da recuperação obtida pelo tensoativo (método especial - ME). Os fatores de recuperação parcial e total para cada tensoativo estudado estão mostrados na Tabela 1.

Dentre os tensoativos não-iônicos estudados, o tensoativo E foi o que apresentou o maior fator de recuperação (35,00%), mostrado na Tabela 2, na máxima concentração injetada de 1000% acima da c.m.c. e o menor número de volume poroso injetado (36,50), provavelmente, por ser o mais solúvel em água e com maior BHL, com isso, tem mais interações com os íons da rocha, seguido do C (20,50%) e do D (11,10%). A máxima concentração injetada, para cada tensoativo, foi baseada no fator de recuperação obtido na concentração anterior a ela até que não houvesse mais recuperação. As concentrações injetadas foram aumentadas, entretanto, uma concentração ótima foi estabelecida para cada tensoativo, acima da qual a produção de óleo diminuiu, uma vez que, muito óleo deslocado está solubilizado dentro das micelas sendo, então, necessário separá-los, posteriormente.

Tabela 1. Dados dos ensaios de recuperação para os tensoativos não-iônicos.

Tensoativo	FRP (%)	FRT (%)
C	20,50	61,00
D	11,10	71,00
E	35,00	64,50

Determinação da temperatura de turbidez dos tensoativos não-iônicos

O resultado das temperaturas de turbidez determinadas para os tensoativos não-iônicos com variação na concentração de sal está mostrado na Figura 5.

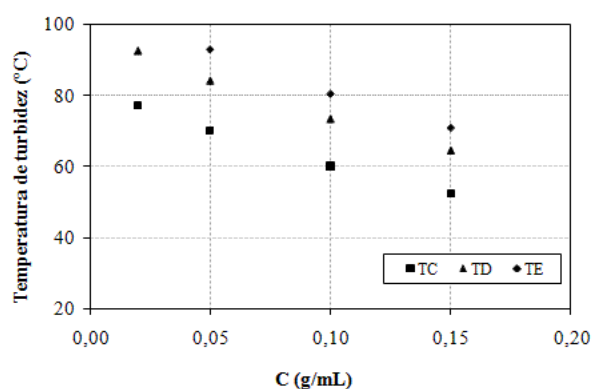


Figura 5. Temperatura de turbidez em função da concentração de KCl para os tensoativos utilizados.

Através da Figura 5, observa-se que as temperaturas de turbidez dos tensoativos C, D e E diminuiu com o aumento da concentração de sal e aumentou com o aumento da cadeia hidrofílica (parte etoxilada). Uma vez que, o número de unidades de óxido de etileno (OCH_2CH_2), responsáveis pelo comprimento da cadeia hidrofílica do tensoativo não-iônico, apresenta uma influência bastante importante na temperatura de turbidez. O aumento do número de óxido de etileno dos álcoois polietoxilados e dos alquilfenóis polietoxilados tendem a elevar a temperatura de turbidez, isto porque o óxido de etileno aumenta a solubilidade do tensoativo na água.

Os tensoativos D e E foram os únicos que apresentaram a temperatura de turbidez acima da temperatura média dos poços de petróleo (~70°C), mesmo em altas concentrações de sal, pois estes apresentam as maiores cadeias hidrofílicas. Entretanto, o tensoativo D obteve um fator de recuperação de petróleo baixo (11,1%), sendo o tensoativo E o mais indicado para as operações de recuperação avançada de petróleo, com um fator de recuperação de 35,0%. Este resultado é importante na aplicação destes tensoativos, pois se ocorrer separação de fases do tensoativo no meio, pode ocorrer depósitos de uma fase viscosa de tensoativos (coacervato) na rocha e dificultar o escoamento do fluido durante a injeção.

Conclusões

Como o objetivo deste trabalho foi determinar os pontos de turbidez de soluções de tensoativos utilizadas na recuperação avançada de petróleo, de acordo com os resultados observa-se que duas soluções de tensoativos utilizadas (D e E) obtiveram temperaturas de turbidez acima das temperaturas médias dos reservatórios de petróleo, mostrando que estas soluções não perdem suas propriedades tensoativas, com fatores de recuperação de 11,1 e 35,0%, respectivamente, concluindo com isso que essas soluções podem ser utilizadas em operações de recuperação avançada de petróleo sendo o tensoativo E o mais indicado.

Agradecimentos

À ANP – PRH14, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Curbelo, F. D. S., Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Março de 2006.
- Hung, K. C., Chen, B. H., Yu, L. E., Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, *Separation Purification Technology*, v. 57, pages 1 – 10, 2007.
- Lake, L. W. Enhanced oil recovery. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1989.
- Mittal, K. L., Solution Chemistry of Surfactants, v. 1, 1ª Ed., New York, Plenum Press, 1979.
- Schramm, L. L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.
- Thomas, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004.