

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção de Sistemas Microemulsionados para Acidificação de Carbonatos

AUTORES:

Pedro Tupã Pandava Aum

Talles Nóbrega Souza

Yanne Katiussy Pereira Gurgel

Tereza Neuma de Castro Dantas

Afonso Avelino Dantas Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

OBTENÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS

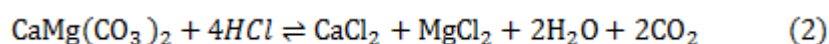
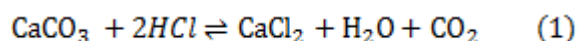
Abstract

A major problem in acidizing operations is the high kinetic rate of the acid-formation reaction. This promotes low efficiency in the operation process. The microemulsion systems have been showed excellent results in mass transfer operations and will be investigated about their potentiality in retard the HCl-carbonate kinetic. A reactor was developed to run the analysis. The results showed that the microemulsion systems have a great potential to be applied in carbonate acidizing operations.

Introdução

O dano a formação consiste em uma obstrução na região radial próxima aos canhoneados, que promove uma diminuição na permeabilidade. A obstrução ao fluxo causa conseqüente aumento da perda de carga local e diminuição da produção. O dano pode ser de poucas polegadas e chegar a alguns metros e podem ser gerados em qualquer operação invasiva efetuada no poço, incluindo: perfuração, cimentação, produção, canhoneio, *workover* e inclusive na própria estimulação (Civan, 2000).

A acidificação em carbonatos é uma técnica de estimulação utilizada para remover danos e criar canais artificiais de escoamento chamados de *wormholes*. A operação tem como objetivo melhorar ou restaurar a produção, através do incremento da permeabilidade na região danificada. Isso é possível através da dissolução da rocha na região próxima ao poço, fazendo com que sejam criados caminhos alternativos ao caminho danificado (Kalfayan, 2000). O Ácido Clorídrico (HCl) dissolve tanto rochas calcárias quanto dolomíticas. Através das reações (1) e (2).



Diversos sistemas ácidos foram desenvolvidos para a operação, mas a acidificação é uma operação extremamente complexa, o fluido tem que ser adaptado para cada tipo de mineralogia da formação, para as condições de operação e para os tipos de fluidos presentes na formação. Operações de estimulação mal projetadas podem causar danos severos e piorar a situação do poço. No projeto do fluido de acidificação deve-se garantir a compatibilidade dos aditivos a serem utilizados e também as possíveis reações que venham a ocorrer entre os aditivos e a formação a fim de evitar a formação de emulsões, borras, e alterações na molhabilidade (Williams, Gidley, & Schwchter, 1979).

Um dos pontos mais críticos da operação de acidificação é o controle da reação ácido-rocha. O controle dessa reação permite um melhor desempenho do ácido, fazendo com que ele atinja uma maior distância radial do poço, e favorece a formação dos *wormholes*. Esse controle da reação é extremamente importante principalmente nas operações de acidificação em formações com baixa permeabilidade. A baixa permeabilidade obriga a se trabalhar com vazões relativamente baixas a fim de evitar a ocorrência de fratura da formação. Baixas vazões fazem com que o tempo de contato ácido-formação seja maior e conseqüentemente o ácido é todo consumido nas regiões próximas ao poço (Fredd & Fogler, 1998). Dessa maneira, as regiões com dano podem não ser ultrapassadas.

Para controlar a reação ácido-rocha em formações carbonáticas foram desenvolvidos sistemas retardados. Os sistemas ácidos retardados são utilizados para melhorar o desempenho das operações de acidificação em carbonatos. Esses sistemas permitem uma diminuição da velocidade de reação entre o ácido e a formação, fazendo com que o ácido não seja todo consumido nas proximidades de poço e, assim, tenha um maior raio de atuação (Lake, 2007). Além disso, o controle da cinética permite uma otimização na formação dos *wormholes*.

Microemulsões são dispersões, microheterogêneas, termodinamicamente estáveis e formadas espontaneamente pela mistura de óleo e água e adição de um tensoativo, em certas condições, com ou sem a adição de um cotensoativo (Fanun, 2009). As microemulsões tem mostrado excelentes resultados em operações de transferência de massa (de Santana, 2005). A excelente capacidade de solubilização de componentes polares e apolares torna os sistemas microemulsionados extremamente interessantes no ponto de vista de operações de acidificação. Neste trabalho, foram obtidos sistemas microemulsionados ácidos capazes de retardar a cinética da reação ácido-rocha.

Metodologia

Componentes do sistema

Os tensoativos utilizados foram o TNI-1 (tensoativo não iônico 1), o TNI-2 (tensoativo não iônico 2) e o TI-1. O cotensoativo utilizado foi o sec-butanol. Os componentes oleosos utilizados foram o xileno e o querosene.

Sistemas Microemulsionados

Os sistemas foram obtidos na forma de diagramas pseudoternários, o que permite visualizar o comportamento das fases variando-se as concentrações dos componentes. A Tabela 1 mostra a composição dos sistemas obtidos através do método de titulação volumétrica de componentes adequados que envolve a avaliação visual dos equilíbrios de fase quando a composição é alterada. Winsor (1948) classificou os equilíbrios de fases para os sistemas microemulsionados em Winsor I (WI), Winsor II (WII), Winsor III (WIII) e Winsor IV (WIV). Sendo WI o equilíbrio da ME (Microemulsão) com uma fase óleo, WII o equilíbrio da ME com uma fase aquosa em excesso, WIII o equilíbrio da ME com uma fase aquosa e outra oleosa em excesso e, por fim, WIV representa somente uma fase ME.

Tabela 1 - Composição dos sistemas.

Sistema	Tensoativo	Cotensoativo	Fase Aquosa	Fase Oleosa
1	TNI-1/TI-1(1%)	Sec-butanol	HCl 15%	Xileno
2	TNI-2/ TI-1(1%)	Sec-butanol	HCl 15%	Xileno
3	TNI-1/ TI-1(1%)	Sec-butanol	HCl 15%	Querosene
4	TNI-1/ TI-1(1%)	Sec-butanol	HCl 15%	Querosene/Xileno 10%

Determinação da velocidade de reação ácido-calcário

Para avaliar a cinética da reação ácido-rocha foi montado um reator, que consiste em uma célula onde a reação é processada, válvulas, linhas para a injeção das soluções e uma bomba de vácuo. A velocidade da reação foi correlacionada através do incremento de pressão no reator, promovido pela liberação do CO_2 resultante da reação do HCl com o carbonato de cálcio. Os experimentos foram realizados conforme a sequência: efetuar o teste de estanqueidade do reator; abrir o reator; adicionar 10 g de CaCO_3 ao reator; fechar o reator; promover o vácuo; injetar 50 g da solução ácida de HCl ou ME no reator; anotar a pressão lida no manômetro a cada 5 segundos até que não haja mais variação de pressão.

A pressão máxima obtida no experimento com a solução de HCl 15% foi utilizada para normalizar as curvas. Nessa pressão é constatado o consumo completo do CaCO_3 presente. Foi utilizado o carbonato de cálcio comercial, com pureza entre 98-100%.

A Figura 1 mostra o reator utilizado nos ensaios.

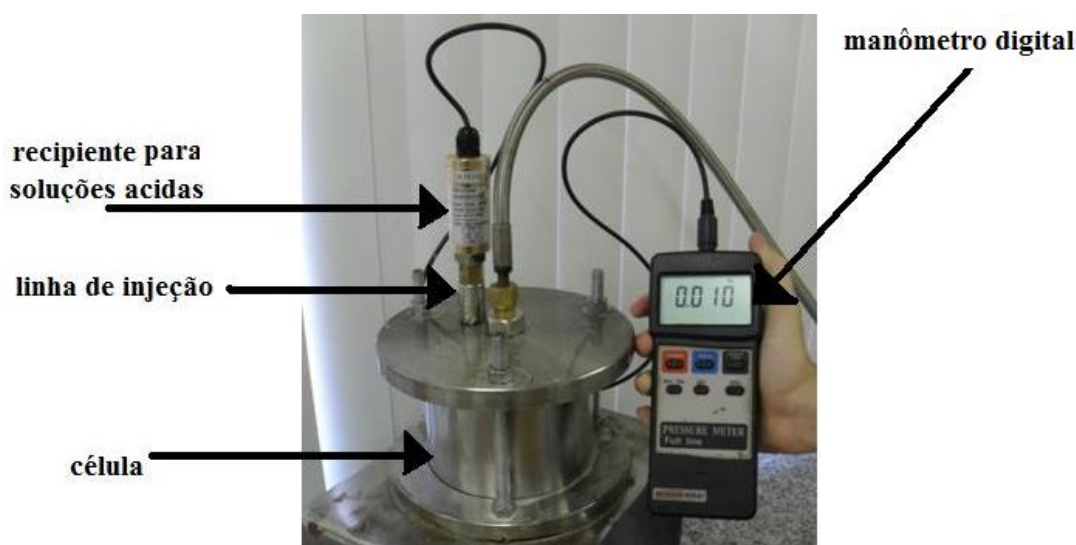


Figura 1 – Reator.

Inicialmente foi verificada a velocidade de reação do CaCO_3 com HCl em meio aquoso, simulando o que aconteceria com o *mud acid* e depois em meio microemulsionado para os pontos: Tensoativo - 23,33%; Cotensoativo - 11,67%, componente oleoso - 2,5%; componente aquoso - 62,5%.

A escolha dos pontos para os ensaios de cinética levou em consideração o percentual de fase aquosa e a proximidade com a linha de solubilidade. Os pontos foram escolhidos dos diagramas 1 e 2, onde ajustou-se a concentração de ácido da fase aquosa para 26,1% para que a concentração de ácido resultante do ponto fosse 15%. Logo, todos os 3 sistemas comparados tinham concentração de ácido igual a 15%.

Resultados e Discussão

Diagramas de fases

Na Figura 2 são mostrados os diagramas obtidos. Os sistemas com xileno apresentaram maior região de ME. Os diagramas com xileno também apresentaram uma faixa de microemulsão maior na região próxima ao vértice da fase aquosa, o que favorece formulações de ME com maior percentual de água.

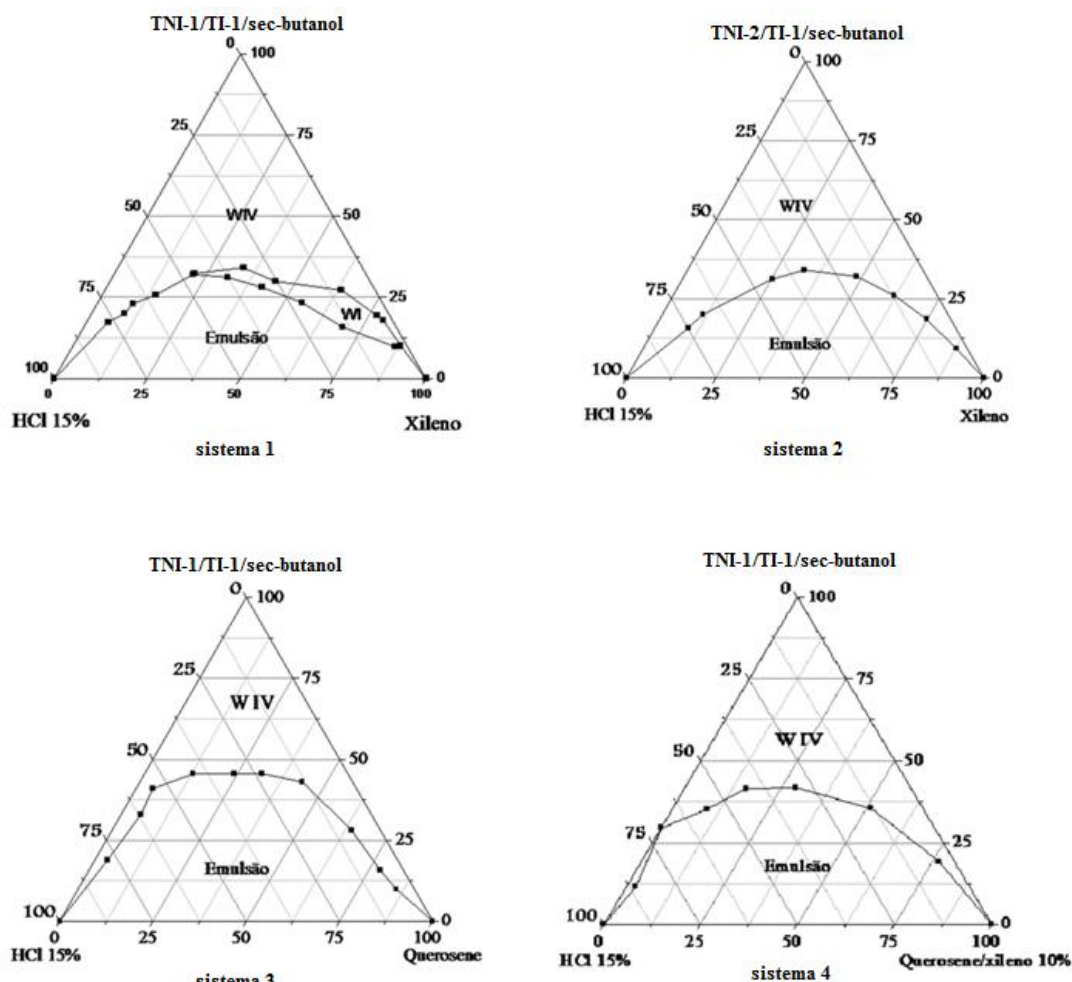


Figura 2 - Diagramas de fases dos sistemas obtidos.

Velocidade da reação do CaCO_3 com HCl em meio aquoso e em meio ácido

A Figura 3 mostra os resultados da reação do CaCO_3 com HCl em meio aquoso e em meio microemulsionado.

Através dos resultados observa-se que os sistemas microemulsionados são capazes de retardar as reações ácido-calcário, quando comparado com o sistema ácido 15%. O sistema 2 apresentou melhor desempenho que o sistema 1 em retardar a cinética da reação. Em todas as reações o CaCO_3 foi completamente consumido, confirmando por inspeção visual. Os tempos de estabilização, onde ocorreu o consumo completo do CaCO_3 , foram de: 150 segundos para o ácido em água, 1140 segundos para o sistema 1 e 2395 segundos para o sistema 2. O que indica que a reação com os

sistemas microemulsionados 1 e 2 foram 7,6 e 16 vezes, respectivamente, mais lentos que a reação do ácido em água.

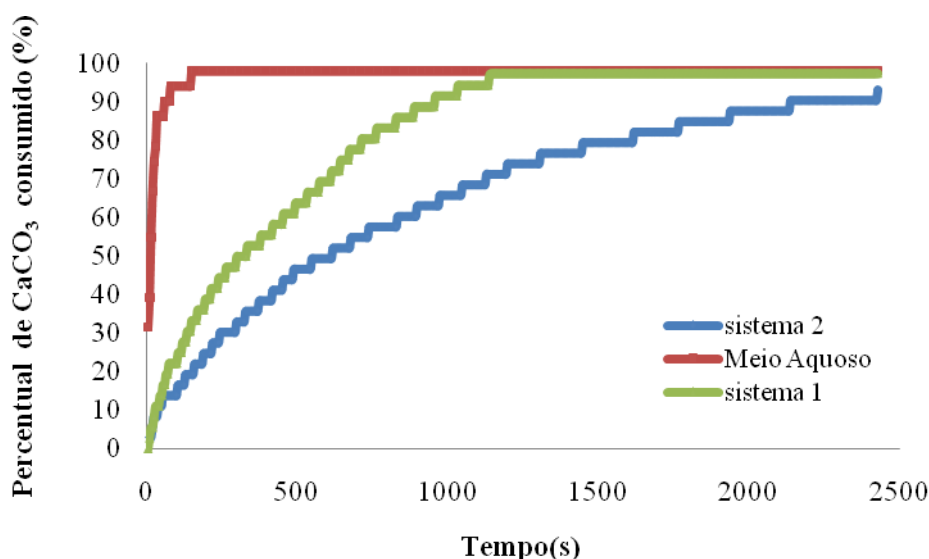


Figura 3 – Velocidade da reação do CaCO_3 em meio aquoso e em ME.

O efeito retardador desses sistemas se deve a estrutura formada nos sistemas microemulsionados ácidos, no qual o ácido é adsorvido na estrutura da gotícula e, em função da interação ácido-microemulsão há uma competição com a reação do ácido com o carbonato de cálcio, provocando o retardamento da reação em microemulsão.

Influência do percentual da fase aquosa na velocidade da reação

Avaliou-se a influência do percentual de fase aquosa no sistema microemulsionado. O gráfico, representado na Figura 4, foi obtido para o sistema: TNI-1/TI-1(1%)/sec-butanol, HCl 26,1% e xileno. Variou-se o percentual da fase aquosa em 57,5%, 65% e 70%.

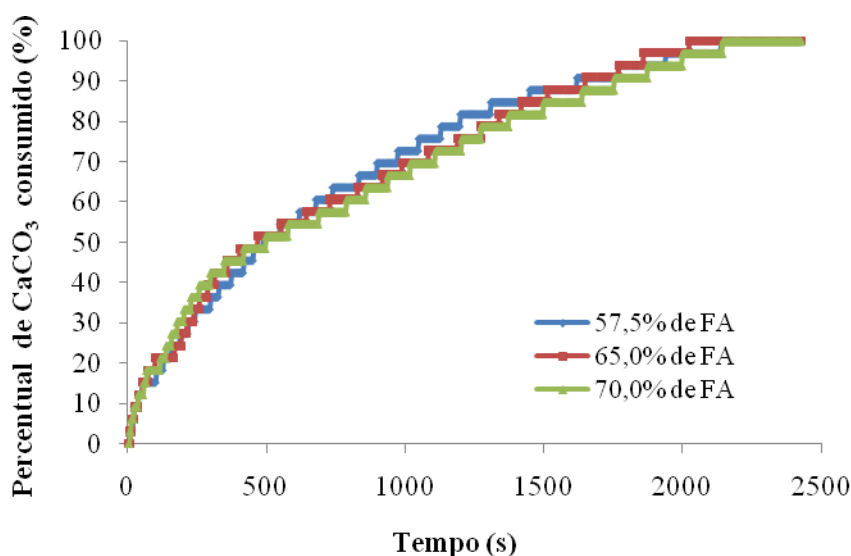


Figura 4 - Velocidade da reação em função da % da fase aquosa.

Os resultados mostram que dentro do domínio de percentuais de fase aquosa estudado não há variação significativa na velocidade da reação. O que indica que é possível utilizar percentual de água de até 70% com eficiência, o proporciona a redução dos custos da operação.

Velocidade da reação do CaCO_3 com HCl em função da fase óleo

Foi estudada a influência da fase orgânica na velocidade da reação. A Figura 5 mostra a velocidade de reação para o sistema: TNI-1/TI-1(1%)/sec-butanol, ADT (HCl 26,1%) e FO, nas seguintes concentrações C/T=35%, FA=62,5% e FO=2,5%, variando-se a fase óleo (FO) em Querosene, Xileno e Querosene + Xileno 10%.

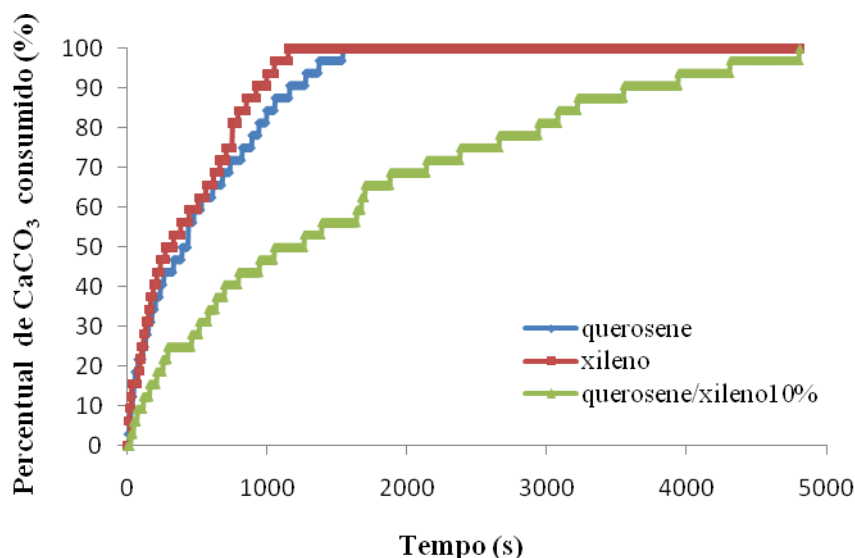


Figura 5 - Velocidade da reação em função do tipo da fase oleosa.

Os resultados mostram que o querosene teve melhor desempenho na redução da cinética em relação ao xileno (Figura 5). A mistura do querosene com 10% de xileno mostrou melhores resultados na redução da cinética da reação. A mistura desses componentes promove uma reestruturação do sistema, de maneira a criar uma situação com maior estabilidade da gotícula com o meio ácido.

Conclusões

Os diagramas utilizando xileno como fase oleosa apresentaram maior região de microemulsão.

Os sistemas microemulsionados mostraram capacidade de retardar a cinética da reação HCl - calcário em até 16 vezes comparado com a reação em solução aquosa de HCl.

O querosene mostrou melhor eficiência em retardar a cinética quando comparado ao xileno. A mistura do querosene com o xileno promoveu uma redução ainda maior na cinética da reação, quando comparado aos sistemas com os componentes puros na fase oleosa. Mais estudos e ensaios de caracterização serão realizados para avaliar a estrutura da microemulsão nessas condições.

Foi observado que dentro do domínio de 57,5-70,0% de fase aquosa para o sistema 1 não houve variação significativa na cinética da reação.

Os resultados mostram que esses sistemas apresentam grande potencial para aplicação em operações de acidificação em carbonatos.

Agradecimentos

CNPQ

Referências Bibliográficas

Civan, F. **Reservoir formation damage : fundamentals, modeling, assessment, and mitigation**. Houston: Gulf Publishing Company. 2000.

de Santana, É. A. **Avaliação do uso de microemulsões na redução da tiac da parafina**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás . Salvador, 2005.

Fanun, M. **Microemulsion - Properties and Applications**. East Jerusalem: Taylor & Francis Group, LLC. 2009.

Fredd, C.; Fogler, H. S. **Alternative Stimulation Fluids and Their impact on Carbonate Acidizing**. SPE Journal , pp. 34-41. 1998.

Kalfayan, L. **Production Enhacement with Acid Stimulation**. Tulsa: Penn Well Corporation.2000.

Lake, L. W. (Org.). **Petroleum Engineering Handbook**. Richardson: Society of Petroleum Engineers.2007.

Williams, B. B.; Gidley, J. L.; Schwchter, R. S. **Acidizing Fundamentals**. New York. SPE, 1979.

Winsor, P. A. **Hidrotopy, solubilization and related emulsification process I to VIII**. Transaction Faraday Society , pp. V.44, 376-398. 1948.