

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA ENTRE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS E SOLUÇÃO DE TENSOATIVO

George Leandro Ramos Ferreira¹, Tamiris Thaise Costa de Souza², Tereza Neuma de Castro Dantas³
Afonso Avelino Dantas Neto², Eduardo Lins de Barros Neto²

Bolsista PRH-22 ANP, georgeleandro2@hotmail.com, ¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN, ²Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, UFRN, ³Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, UFRN

ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA ENTRE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS E SOLUÇÃO DE TENSOATIVO

Abstract

It is estimated that only around 20% to 30% of the total oil present in a reservoir can be produced only with the natural energy of the reservoir, then it is necessary to develop techniques that make possible the recovery of the other retained fraction of the oil remained in the reservoir. Injection of surfactants had become a technique of great interest because it performs the function of reducing the interfacial tensions between the fluid and sand consequently increases the ease of displacement of the oil. The microemulsion injections is also able to play this role, reducing the interfacial interactions between the fluids and decreasing the oil adsorption on the rock, and by its relatively high viscosity it increases the oil displacement efficiency. Considering the above, this study aims to compare the advanced recovery efficiency from a surfactant solution and a microemulsion system, both in saline as the aqueous phase (2% KCl). For the pseudoternary diagram kerosene was used as the oil phase, n-butanol as cosurfactant and a commercial nonionic surfactant. The critical micelle concentration (c.m.c.) of the surfactant in saline solution was measured using a tensiometer (Sensadyne) and pseudoternary diagrams were made. The methodology used to characterize the systems was obtained through the surface tension, viscosity and diameter particle. Finally, the systems that presented the best properties for the application proposed in this paper were chosen and advanced recovery trials were conducted to analyze and compare the efficiency of each system in enhanced oil recovery. The enhanced oil recovery tests showed that the microemulsion system was able to reach a total displacement efficiency of 85% while the surfactant solution reached 72%.

Introdução

O petróleo está presente na humanidade desde tempos antigos, mas somente em 1859 foi perfurado o primeiro poço de petróleo, pelo coronel Drake, utilizando um método percussivo a vapor. Com o avanço tecnológico, desenvolveram-se os métodos de perfuração rotativos que possibilitaram perfurar poços mais profundos. Contudo, estima-se que apenas cerca de 20% a 30% do total de petróleo presente em um reservatório é capaz de ser produzido com a energia natural do reservatório, desta forma, conforme esta energia se esgota é necessário fornecer ao reservatório energia suficiente para manter as taxas de produção. Logo, o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam recuperar o óleo residual, aumentar a viabilidade de exploração e a vida útil dos campos petrolíferos. Essas tecnologias são chamadas de métodos de recuperação (THOMAS, et al. 2001)

De acordo com Rosa (2006) os métodos de recuperação são divididos em convencionais e especiais, onde os métodos convencionais visam à injeção de fluidos no reservatório com a finalidade de deslocar o petróleo através dos poros da rocha sem que ocorra nenhuma interação química entre os fluidos ou a rocha. Já os métodos especiais são utilizados quando o uso dos convencionais é inviável por questões de viscosidade elevada do óleo ou alta tensão interfacial entre o óleo e o fluido. Os métodos especiais podem ser subdivididos em: Métodos miscíveis, térmicos e químicos. Os métodos térmicos têm o objetivo de aquecer o petróleo através de fluidos aquecidos ou combustão de parte do próprio petróleo para diminuir a viscosidade do mesmo, já os métodos miscíveis visam à injeção de um fluido (geralmente CO₂, gás natural ou nitrogênio) que provoca a solubilização do petróleo aumentando a sua taxa de recuperação. Os métodos químicos consistem em promover uma interação química entre o fluido injetado e o petróleo. Geralmente utilizam soluções alcalinas, soluções de polímeros, soluções de tensoativos ou soluções de microemulsão. A injeção de tensoativos tem o objetivo de reduzir as tensões interfaciais entre os fluidos e promover um deslocamento miscível com água, já a injeção de microemulsão possui os mesmos princípios e ainda espera-se um maior deslocamento devido ao seu incremento na viscosidade (SOARES 2012, SOUZA 2013).

Os tensoativos são moléculas anfifílicas constituídas por uma cadeia hidrocarbônica (hidrofóbica) e outra parte com característica polar (hidrofílica). Eles podem ser iônicos ou não iônicos, as moléculas iônicas são subdivididas em: aniônico, catiônico ou anfótero. Os tensoativos têm propriedades de se adsorver nas interfaces do sistema, onde o grupo polar se orienta em direção a parte hidrofílica e o grupo apolar em direção à parte hidrofóbica, reduzindo as tensões interfaciais do sistema. Quando em solução, os tensoativos tendem a formar agregados a partir do ponto de saturação da interface, e essa concentração é chamada concentração micelar crítica (c.m.c), eles migram para o seio da solução e formam agregados chamados de micelas. (TRADOS 2005, WANDERLEY NETO 2009).

As microemulsões são agregados formados por dois líquidos imiscíveis estabilizados por um filme de tensoativos na interface. Estes compostos são isotrópicos, transparentes e termodinamicamente estáveis, podendo ser utilizados por um período de tempo mais amplo em relação às dispersões instáveis (OLIVEIRA, et al. 2004). As microemulsões podem coexistir em equilíbrio com outras fases, formando sistemas multifásicos classificados de acordo com Winsor (de WI a WIV), levando em consideração a natureza das fases em equilíbrio.

Esse trabalho tem o objetivo aplicar diferentes métodos químicos de recuperação, a fim de comparar a eficiência de recuperação avançada entre solução de tensoativo e um sistema microemulsionado, ambas em meio salino como fase aquosa (KCl 2% em massa da solução aquosa).

Metodologia

Reagentes

Os reagentes utilizados para o preparo dos sistemas foram: Tensoativo comercial não iônico (TCN), n-Butanol (Cotensoativo), Solução de KCl 2% (Fase aquosa) e Querosene (Fase Orgânica).

Concentração micelar crítica

A c.m.c do tensoativo foi determinada utilizando um tensiômetro modelo Sensadyne e usando uma solução 20 g/L do tensoativo em KCl que foi diluída conforme a tensão era medida, através do gráfico de tensão x concentração de tensoativo obtido foi possível determinar a c.m.c no ponto onde ocorre uma mudança brusca na inclinação da curva.

Obtenção do diagrama de fases pseudoternário e escolha dos sistemas

O diagrama de fases foi obtido através da técnica de titulação dos componentes do sistema e através da observação visual foi possível classificar o comportamento do equilíbrio de fases de acordo com a classificação Winsor. Em seguida, os sistemas foram selecionados levando em consideração as suas composições.

Caracterização dos sistemas

A caracterização dos sistemas foi realizada através de experimentos que forneceram as medidas de viscosidade, tensão superficial e diâmetro de partícula. As medidas de viscosidade foram obtidas utilizando um reômetro modelo HaakeMars, (ThermoCientific). Para este experimento, utilizou-se 20 mL de cada amostra que foram inseridas, uma por vez, no cilindro coaxial (Z41) e em seguida, o sensor foi submerso na amostra. As amostras foram submetidas a taxas de cisalhamento variando de 0 até 500 s⁻¹ durante 120 segundos. As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando um tensiômetro modelo Sensadyne através do método da pressão máxima da bolha. As medidas de diâmetro de partícula foram realizadas através da técnica de Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS), utilizando o equipamento ZetaPlus(Instrutécnica) e cubeta de quartzo. Todos os experimentos foram realizados a temperatura constante de 30°C.

Obtenção dos testemunhos

Os testemunhos usados nos ensaios de recuperação foram obtidos através de amostras de rocha do tipo calcário, proveniente da formação Jandaira/RN. Os testemunhos A e B apresentam comprimento em torno de 5 cm e diâmetro de 4 cm. Em seguida, os testemunhos foram submetidos à calcinação,

sob temperatura de 700°C para garantir a decomposição de qualquer matéria orgânica ou evaporação de umidade ainda presente nos poros da rocha.

Para determinar a porosidade($\emptyset$) dos testemunhos obtidos, utilizou-se o método descrito por Paulino (2007) usando um porosímetro e uma curva de calibração construída com sistemas de volumes sólidos conhecidos em função da pressão.

Ensaios de recuperação avançada de petróleo

Os ensaios de recuperação avançada de petróleo foram realizados no equipamento de Sistema de Confinamento para Testes Hidrostáticos em meios porosos seguindo as quatro etapas descritas abaixo: Etapa 1 – Saturação dos testemunhos com uma solução de KCl (2% em peso) sob uma vazão constante de 1 mL/min;

Etapa 2 – Saturação dos testemunhos com petróleo proveniente do campo marítimo de Ubarana no Rio Grande do Norte/Brasil sob uma vazão constante de 1 mL/min.

Etapa 3 – Injeção de salmoura (solução de KCl 2% em peso) sob uma vazão constante de 1 mL/min;

Etapa 4– Injeção de microemulsão/solução de tensoativo sob uma vazão constante de 1 mL/min.

Na etapa 1 e 2, são injetados 8 volumes porosos (V_p) para garantir um preenchimento total de fluidos nos testemunhos. Ao final destas etapas foi possível determinar saturação de água irreduzível (S_{AI}). Ao final da segunda etapa, é determinado a saturação de óleo inicial (S_{OI}) no testemunho.

Na etapa 3, foi injetado solução de KCl 2% simulando um método convencional de recuperação e o volume de óleo recuperado foi contabilizado. Ao final da etapa 3, foi determinado a saturação de óleo residual (S_{OR_C}) e calculada a eficiência de deslocamento do método convencional (E_{DC}).

Na etapa 4, foi simulado o método especial de recuperação através da injeção de 3 V_p de solução de tensoativo/microemulsão. Em seguida, foi determinada a saturação de óleo residual após o método especial (S_{OR_E}) e foi calculada a eficiência de deslocamento do método especial (E_{DE}). Por fim, foi possível determinar a eficiência de deslocamento total (E_{DT}) para ambos os casos.

Resultados e Discussão

Concentração micelar crítica

Em diversos processos que utilizam tensoativos, procura-se trabalhar com sua concentração acima da c.m.c, pois nessas condições eles desempenham suas funções de forma mais efetiva (CURBELO 2006). A c.m.c do tensoativo em KCl 2% foi obtida e com a ajuda de um software (Origin®) foi possível plotar um gráfico de tensão superficial x concentração de tensoativo que é mostrado na Figura 1.

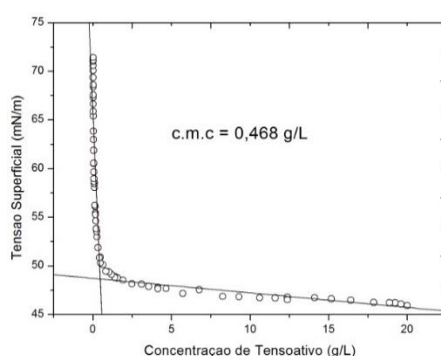


Figura 1 – Gráfico de tensão superficial x concentração de tensoativo em meio salino (KCl 2%).

A c.m.c é encontrada no ponto onde ocorre uma inclinação brusca da curva, podendo ser determinada através da intercessão entre duas retas. O valor encontrado foi 0,468 g/L, conforme pode ser observado na Figura 1.

Obtenção do diagrama de fases pseudoternário e escolha dos sistemas

O diagrama obtido foi analisado e os pontos de microemulsão foram selecionados priorizando maior quantidade de fase aquosa em sua composição, visando à minimização dos custos com solventes orgânicos. A Figura 2 mostra o diagrama obtido para o sistema e os pontos de microemulsão selecionados. Os pontos selecionados foram: M1 - 25% C/TCN, 2% fase orgânica e 73% fase aquosa; M2 - 50% C/TCN, 2% fase orgânica e 48% fase aquosa.

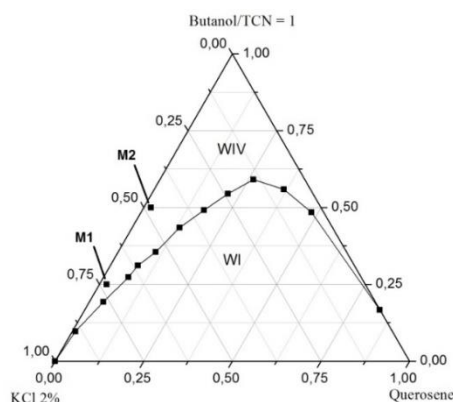


Figura 2 – Pontos de microemulsão selecionados no diagrama de fases dos componentes: TCN, Butanol, KCl 2% e Querosene.

Foram também obtidas soluções de tensoativo em KCl 2% denominadas de: ST1 - 12,5% Tensoativo e ST2 - 25% Tensoativo.

Caracterização dos sistemas

- Viscosidade

A Figura 3 mostra a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento dos sistemas analisados (ST1, ST2, M1 e M2):

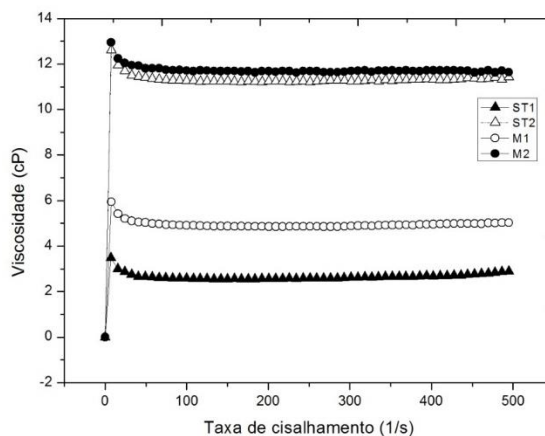


Figura 3 – Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento dos sistemas ST1, ST2, M1 e M2.

Na Figura 3, é possível observar que o aumento da concentração de tensoativo, tanto em solução quanto na microemulsão, implicou em um aumento da viscosidade. Comparando os sistemas, observou-se que os sistemas microemulsionados apresentaram viscosidade maior do que as respectivas soluções de tensoativo. Esta observação é importante para analisar a recuperação avançada de petróleo, porque a injeção de fluidos mais viscosos impede o problema de deslocamento preferencial. Logo, é esperada uma taxa de recuperação maior na injeção de fluidos mais viscosos.

- Tensão superficial e Diâmetro de partícula

A Tabela 1 contém os valores de tensão superficial, diâmetro de partícula e índice de polidispersão (IP) dos sistemas analisados:

Sistema	Tensão Superficial (mN/m)	Diâmetro de Partícula (nm)	IP
ST1	46,21	721	0,306
ST2	57,15	2854,6	0,454
M1	26,6	10,1	0,183
M2	29,73	16,6	0,319

Tabela 1 – Valores de tensão superficial, diâmetro de partícula e IP dos sistemas analisados.

Os resultados da Tabela 1 mostraram que tanto em solução quanto na microemulsão, o aumento da concentração de tensoativo resultou em uma tensão superficial maior. Esse fato está associado aos resultados de viscosidade, onde uma solução mais viscosa reduz a frequência da bolha em que o equipamento relaciona com a tensão superficial, gerando maior valor de tensão para sistemas mais concentrados. Também é possível observar que as tensões superficiais dos sistemas microemulsionados são menores do que as tensões superficiais das soluções de tensoativo correspondentes. Ainda analisando os valores da Tabela 1, o tamanho das partículas dos sistemas microemulsionados são menores do que o tamanho das partículas das soluções de tensoativo. Este é outro fator importante para a recuperação avançada de petróleo, porque sistemas com partículas menores possuem uma maior mobilidade dentro dos poros da rocha realizando um deslocamento mais efetivo do óleo e em consequência, uma maior taxa de recuperação pode ser esperada.

- Caracterização dos testemunhos

Os testemunhos utilizados para os ensaios de recuperação apresentaram as seguintes características mostradas na tabela 2, que foram obtidas através dos ensaios de porosidade:

Testemunho	Vp	Ø (%)
A	25,5494	44,7646
B	25,4144	48,1019

Tabela 2 – Valores referentes ao Volume poroso (Vp) e porosidade (Ø) dos testemunhos utilizados.

Foram escolhidos estes testemunhos porque apresentaram volume poroso semelhante, tornando possível uma melhor comparação. Os resultados de volume poroso são importantes para determinar o fator de recuperação e tomar ciência da capacidade de armazenamento de óleo no testemunho.

- Ensaios de Recuperação Avançada de Petróleo

Os ensaios de recuperação avançada de petróleo ainda estão em andamento, contudo, escolheram-se os sistemas ST1 e M1 para iniciar os ensaios porque possuem menor diâmetro de partícula e menor tensão superficial, que são parâmetros importantes para a recuperação avançada de petróleo.

Após as etapas de saturação dos testemunhos com salmoura e óleo, respectivamente, foram calculados os valores de S_{AI} e S_{OI} . A tabela 3 apresenta os valores obtidos ao final das etapas de saturação nos ensaios utilizando os sistemas ST1 e M1:

Sistema	Testemunho	S_{AI}	S_{OI}
ST1	A	0,2853	0,6656
M1	B	0,2864	0,5093

Tabela 3 – Valores de Saturação de água irreduzível e saturação de óleo inicial para os sistemas ST1 e M1.

Ao final das etapas 3 e 4, as amostras (sistema + óleo) foram colocadas em uma centrífuga sob rotação de 2000 rpm durante 3 minutos para uma total separação de fases e foi determinado visualmente a quantidade de óleo coletado. A partir dos dados obtidos foi possível determinar a quantidade de óleo recuperado em cada etapa e os resultados de eficiência de deslocamento. A Tabela 4 contém os dados para a recuperação convencional e avançada utilizando os sistemas ST1 e M1:

Parâmetros	Sistemas	
	ST1	M1
S_{OI}	0,6656	0,5093
S_{OR_C}	0,2536	0,1592
S_{OR_E}	0,1838	0,0747
E_{DC} (%)	62	69
E_{DE} (%)	28	53
E_{DT} (%)	72	85

Tabela 4 – Valores obtidos pelos ensaios de recuperação convencional utilizando salmoura e recuperação avançada utilizando os sistemas ST1 e M1.

Os valores contidos na Tabela 4 mostram que a eficiência de deslocamento pelo método convencional (E_{DC}) dos dois ensaios apresentaram valores próximos, possibilitando uma melhor comparação entre os métodos químicos utilizados na recuperação avançada. Já a eficiência de deslocamento pelo método especial (E_{DE}) utilizando o ponto de microemulsão (M1) é maior do que a eficiência utilizando a solução de tensoativo (ST1), atingindo quase duas vezes o seu valor. Esta informação corrobora com os resultados dos testes de caracterização dos sistemas onde se espera que a eficiência de deslocamento seja função inversa do tamanho de partícula e função direta da viscosidade, e a caracterização do sistema M1 apresentou um valor inferior de diâmetro de partícula e valor superior de viscosidade quando comparado com os respectivos valores do sistema ST1.

Por fim, a eficiência de deslocamento total foi analisada plotando os gráficos de porcentagem de volume de petróleo recuperado versus volumes de poros injetados (razão entre o volume total das amostras coletadas na saída do sistema e o volume total do sistema). Os valores de recuperação para os dois sistemas escolhidos estão apresentados nas Figuras 4 e 5:

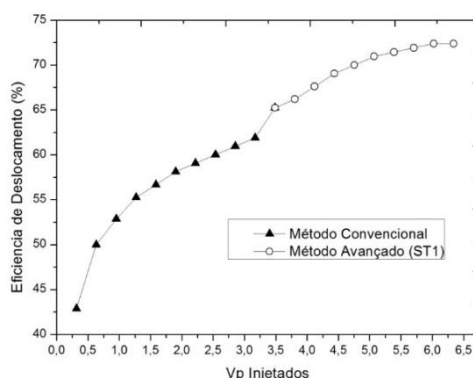


Figura 4 – Eficiência de recuperação convencional e avançada utilizando o sistema ST1.

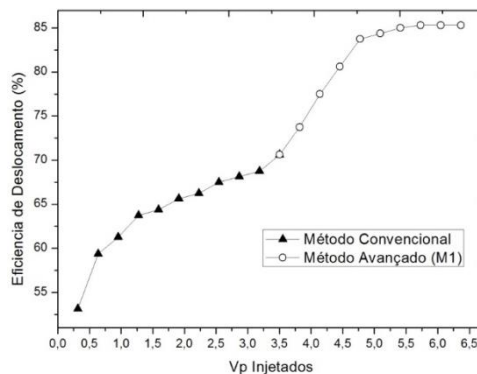


Figura 5 – Eficiência de recuperação convencional e avançada utilizando o sistema M1.

A Figura 4 mostrou que a eficiência total alcançada pela recuperação utilizando o sistema ST1 atingiu 70% até se tornar linear não dependendo mais do V_{P-INJ} . Já o sistema microemulsionado,

representado pela figura 5, atinge um valor de pouco mais que 80% antes de admitir um comportamento linear, ou seja, até um volume de aproximadamente $5 V_{P-INJ}$, a curva de eficiência é linear e crescente, mas após este valor a eficiência torna-se constante com o aumento do V_{P-INJ} .

Conclusões

De acordo com os resultados, concluiu-se que a eficiência de deslocamento total utilizando o sistema microemulsionado é capaz de apresentar uma eficiência maior quando comparado com a recuperação utilizando solução de tensoativo. Comparando as eficiências dos métodos especiais, o sistema microemulsionado apresentou uma eficiência quase duas vezes maior do que o sistema composto apenas por solução de tensoativo.

Agradecimentos

Agradecimentos ao PRH-PB 222 e ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Referências Bibliográficas

- CURBELO, F. D. S. "Recuperação Avançada De Petróleo Utilizando Tensoativos." *Doutorado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.
- OLIVEIRA, A. G., M. V. SCARPA, M. A. CORREA, L. F. R. CERA, e T. P. FORMARIZ. "MICROEMULSÕES: ESTRUTURA E APLICAÇÕES COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS." *Química Nova*, 2004: 131-138.
- PAULINO, L. C. "Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo." *Mestrado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.
- ROSA, A. J., R. S. CARVALHO, e J. A. D. XAVIER. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2006.
- SOARES, A. P. J. "Aplicação de Microemulsão na Recuperação de Petróleo de Reservatórios Carbonáticos." *Mestrado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.
- SOUZA, T. T. C. "Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo." *Mestrado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.
- THOMAS, J. E., et al. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, RJ.: Interciência, 2001.
- TRADOS, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Application*. Weinheim, Alemanha.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2005.
- WANDERLEY NETO, A. O. "Aplicação de Sabões de Ácidos Graxos Epoxidados Como Inibidores de Corrosão em Oleodutos." *Doutorado*. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.