

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação de sistema microemulsionado contendo água produzida na recuperação avançada de petróleo

AUTORES:

Marcell Santana de Deus¹, Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso Avelino Dantas Neto³, Eduardo Lins de Barros Neto⁴, Igor Micael Alves Uchôa⁵

INSTITUIÇÃO:

^{1,3,4,5}Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, UFRN, ²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

APLICAÇÃO DE SISTEMA MICROEMULSIONADO CONTENDO ÁGUA PRODUZIDA NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Abstract

In the course of the exploitation of oil there is a decrease in primary energy of the reservoirs, when this energy is no longer enough to cause the oil to flow to the wells, there is still a large volume of oil retained in it. For this volume reaches the surface, it is necessary the application of methods in order to increase the productivity of the field. These methods are called oil recovery methods. There are two classes of recovery methods: conventional and enhanced or advanced. The use of surfactants and their systems fall into the class of advanced oil recovery methods, being considered an efficient alternative among the methods currently applied. On the other hand, production of oil and gas generate large volumes of liquid waste, wastewater or produced water, containing various organic and inorganic components, and their discharge without treatment can pollute the soil and the surface and subsoil waters. This work aimed to evaluate the viability of the use of produced water as aqueous phase of microemulsified systems and their application as enhanced oil recovery method in carbonate reservoir. Different microemulsified systems were obtained, with common water and synthetic produced water as aqueous phase, nonionic surfactant, butanol as cosurfactant and kerosene as oil phase, and then chosen the microemulsion point through the respective phase diagrams. The characterization of these points for rheology, surface tension and density were made. The carbonate rock used was characterized by scanning electron microscopy (SEM), x-ray fluorescence (XRF), x-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetry (TG). For the recovery oil tests was used the same microemulsion point, varying only the aqueous phase, between synthetic produced water and common water. In these experiments was obtained a 91.8% of oil recovery in place using common water and 93.5% using synthetic produced water. Concluding that the use of produced water as the aqueous phase of microemulsions does not reduce the efficiency of process.

Introdução

Os reservatórios de petróleo possuem, na época da sua descoberta, uma energia inicial chamada de energia primária. Ao longo da exploração desse reservatório essa energia tende a se dissipar devido à descompressão dos fluidos do reservatório e às forças viscosas e capilares presentes no meio poroso, que oferecem resistência ao escoamento em direção aos poços de produção (Thomas, 2001). Geralmente, quando a energia natural do reservatório não é mais suficiente para fazer com que o óleo escoe para os poços, ainda há um grande volume de óleo retido no mesmo. Portanto, para que esse volume chegue à superfície, é necessária a aplicação de métodos visando aumentar a produtividade do poço, denominados de Métodos de Recuperação.

Dentre os métodos de recuperação, a injeção de tensoativos, método químico de recuperação avançada, tem sido amplamente estudada e mostrou-se um método eficiente. A injeção de tensoativos reduz as tensões interfaciais, o que aumenta a mobilidade do óleo aumentando, assim, o fator de recuperação de óleo (Curbelo, 2006).

Muitos estudos buscaram novas composições mudando tanto o tensoativo como as composições da fase oleosa e aquosa. Thibodeau e Neale, 1998, estudaram a influência da água conata na recuperação de petróleo em soluções de tensoativos. Babadagli, 2005, avaliou a recuperação de petróleo através da injeção de soluções diluídas de tensoativos. Albuquerque, 2007, Santanna et al., 2009 e 2013, avaliaram a eficiência de diversos sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. Ahmadi e Shadizadeh, 2013, investigaram a implementação de um tensoativo, obtido a partir da folha da *Zyziphus spina christi*, em solução aquosa na recuperação avançada de petróleo em reservatórios carbonáticos.

Neste contexto o presente trabalho buscou utilizar a água produzida, rejeito de grande volume na indústria petrolífera, para compor a fase aquosa do sistema microemulsionado e aplicá-lo na recuperação avançada de petróleo.

Metodologia

Foram utilizados na execução desse trabalho tensoativo comercial (Oxiten), óleo de Ubarana e querosene fornecidos pela Petrobras, rocha carbonática, água da torneira e os sais da Êxodo Científica apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Sais utilizados para a preparação da água produzida

Sal	Formula molecular
Sulfato de potássio	K_2SO_4
Cloreto de magnésio hexahidratado	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Cloreto de bário	$BaCl_2$
Cloreto de cálcio	$CaCl_2$
Cloreto de cromo (III) hexahidratado	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
Sulfato de manganês (II) monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$
Sulfato de Lítio	Li_2SO_4
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
Cloreto de sódio	$NaCl$

Preparação da água produzida sintética

Todos os sais foram pesados e dissolvidos separadamente em béqueres. Posteriormente foram transferidos para um balão volumétrico de um litro e o volume foi completado com água destilada. A concentração dos sais utilizada foi baseada na água produzida da Bacia de Campos.

Para a finalização do preparo da água produzida sintética, o litro da água salina foi adicionado em um béquer de dois litros, e um grama de petróleo bruto, proveniente do campo de Ubarana – Macau/RN, foi adicionado lentamente à água sob agitação de 15000 RPM durante cinco minutos, obtendo assim uma água produzida com aproximadamente 1000 ppm de óleo.

Determinação do sistema microemulsionado

Para a determinação dos sistemas microemulsionados utilizou-se diagramas de fases pseudoternários, constituídos por uma razão fixa (C/T) de tensoativo (T) e cotensoativo (C), uma fase oleosa e uma fase aquosa. Foi utilizado o n-butanol como cotensoativo, a água de torneira ou água produzida sintética como fase aquosa e querosene como fase oleosa.

Obtenção dos plugs de calcário

Os plugs utilizados para os ensaios de recuperação foram retirados de amostras de rocha do tipo calcário e foram feitos utilizando uma perfuratriz com uma broca diamantada de 190 mm de comprimento e 43 mm de diâmetro. Depois de ter perfurado a rocha, os plugs foram cortados nas extremidades para a obtenção de uma superfície plana.

Posteriormente os plugs foram submetidos ao processo de calcinação, que é um aquecimento a elevadas temperaturas, que tem por finalidade a eliminação da umidade e a decomposição de todo material orgânico contido nos poros da rocha. Nesse processo há um aumento do volume de vazios e da permeabilidade. Foi utilizada uma mufla, a uma temperatura de 250°C, por um período de 6h, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Por fim foram obtidas as porosidades de cada plug em um porosímetro de Boyle.

Ensaio de recuperação

Os ensaios de recuperação foram realizados através do Sistema de Confinamento para Testes Hidrostáticos em meios porosos, seguindo as seguintes etapas:

- 1ª Etapa – Montar todo o equipamento, utilizando o plug e fazendo todas as conexões necessárias;
- 2ª Etapa – Aplicar a pressão de confinamento;
- 3ª Etapa – Injeção de solução de KCl 2% em peso (salmoura) a vazão constante de 2,0 mL/min. Essa etapa é denominada de saturação do plug com salmoura;
- 4ª Etapa – Injeção de petróleo a vazão constante de 1 mL/min, com o objetivo de saturar o plug com óleo.
- 5ª Etapa – Injeção de salmoura, com o intuito de simular a etapa de recuperação de óleo pelo método convencional;
- 6ª Etapa – Corresponde a injeção da microemulsão, simulando a etapa de recuperação de petróleo pelo método especial.

O volume de água irredutível (V_{wi}) é calculado pela diferença de volumes da água que ficou retido no plug na terceira etapa e o volume coletado de água ao final da quarta etapa. Desse modo, a saturação da água irredutível (S_{wi}) é determinada pela razão entre o volume de água irredutível e o volume poroso (V_p), como descrito na equação 1.

$$S_{wi} = \frac{V_{wi}}{V_p} \quad (1)$$

Após essas etapas, também é possível calcular a saturação de óleo inicial (S_{oi}). Primeiramente, é necessário calcular o volume de óleo inicial (V_{oi}) pela diferença entre o volume da célula, o volume de óleo coletado e o volume da água coletado na quarta etapa. Então o valor da saturação inicial do óleo é determinado pela equação 2.

$$S_{oi} = \frac{V_{oi}}{V_p} \quad (2)$$

Ao final da quinta etapa é possível calcular o percentual de recuperação convencional através da saturação de óleo inicial (S_{oi}) e residual (S_{or_s}). A saturação de óleo residual (S_{or_s}), após a recuperação com salmoura, é calculada pela razão entre a diferença do volume de óleo inicial (V_{oi}) e o volume de óleo recuperado (com salmoura) na quinta etapa (V_{or_s}) e o volume poroso (V_p).

As equações utilizadas para determinar a eficiência de deslocamento de óleo pelo método convencional (Edc) estão apresentadas nas equações 3 e 4.

$$S_{or_s} = \frac{V_{oi} - V_{or_s}}{V_p} \quad (3)$$

$$Edc = \frac{S_{oi} - S_{or_s}}{S_{oi}} \quad (4)$$

Após o fim da sexta etapa é possível determinar a eficiência de deslocamento do óleo na etapa de recuperação utilizando microemulsão como fluido deslocante (Edm) e a eficiência de deslocamento total (EdT). Para tal, é necessário determinar a saturação de óleo residual após a sexta etapa (S_{or_m}), através da razão entre a diferença do volume de óleo que restou no plug após a recuperação com salmoura e o volume de óleo recuperado na sexta etapa. Então, a eficiência de deslocamento após a última etapa e a eficiência total é calculada pelas equações 5 e 6, respectivamente.

$$Edm = \frac{S_{or_s} - S_{or_m}}{S_{or_s}} \quad (5)$$

$$EdT = \frac{S_{oi} - S_{or_m}}{S_{oi}} \quad (6)$$

Outra maneira de calcular a eficiência de deslocamento é através da quantidade de óleo *in place*, ou seja, utilizando o volume de óleo presente no meio poroso e os volumes de óleo recuperados em cada etapa. O percentual de recuperação de óleo *in place* pelo método convencional ($ROIP_{salmoura}$) é calculado pela razão o volume de óleo recuperado na etapa convencional ($V_{o_salmoura}$) e o volume de óleo inicial (V_{oi}), como mostrado na equação 7. O valor para esse dado deve ser igual a eficiência de deslocamento pelo método convencional.

$$ROIP_{salmoura} = \frac{V_{o_salmoura}}{V_{oi}} \quad (7)$$

A eficiência de recuperação pelo método avançado em relação à quantidade de óleo *in place* ($ROIP_{micro}$) é calculado, como mostrado na equação 8, pela razão entre o volume de óleo coletado na etapa avançada (V_{o_micro}) e o volume de óleo inicial presente no meio poroso (V_{oi}).

$$ROIP_{micro} = \frac{V_{o_micro}}{V_{oi}} \quad (8)$$

A recuperação total de óleo *in place* ($ROIP_{Total}$) será, portanto, a relação entre a soma dos volumes de óleo recuperado nas etapas convencional e avançada e o volume de óleo inicial, como mostra a equação 9.

$$ROIP_{Total} = \frac{V_{o_salmoura} + V_{o_micro}}{V_{oi}} \quad (9)$$

Resultados e Discussão

Água produzida sintética

A determinação dos íons presentes na água produzida, com 1000 ppm de óleo e 50000 ppm de NaCl, foi realizada por cromatografia iônica e os resultados encontram-se na Tabela 2. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 2. Concentrações dos (a) cátions e (b) ânions obtidos por cromatografia iônica para água produzida sintética.

Cátions	Concentração Absorção Atômica do cátion (ppm)		
K	291,7		
Mg	587,2		
Ba	0,675		
Ca	990,6		
Cr	4,867		
Mn	3,598		
Li	1,589		
Fe	4,934		
Na	21605		

Ânions	Concentração (ppm)
Sulfato	304,490
Cloreto	32655,642

(b)

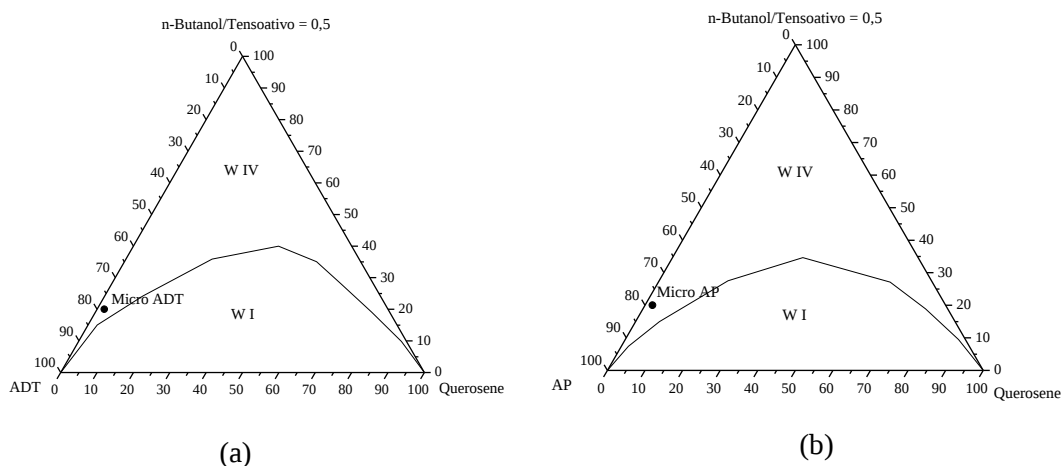
Observou-se (a) os resultados de concentrações foram bem próximos das quantidades pesadas na formulação da água produzida sintética.

Determinação do sistema microemulsionado

Os pontos de microemulsão foram escolhidos de maneira que se pudesse estudar a influência dos tipos de microemulsão formadas tanto no sistema com água da torneira como com água produzida sintética.

Os diagramas pseudoternários obtidos e o ponto de microemulsão escolhido estão representados pelas Figuras 1.

Figura 1. Diagramas pseudoternários com as regiões de Winsor para os sistemas: n-butanol/Tensoativo, querosene, (a) água de torneira (ADT); (b) água produzida (AP).



Obtenção dos plugs de calcário

Após as etapas de calcinação e aquisição de porosidades para cerca de 80 plugs, foram escolhidos aqueles que possuíam o valor de volume de poros mais próximos, com o objetivo de tornar as condições de reservatório semelhantes para efeito comparativo entre os ensaios de recuperação.

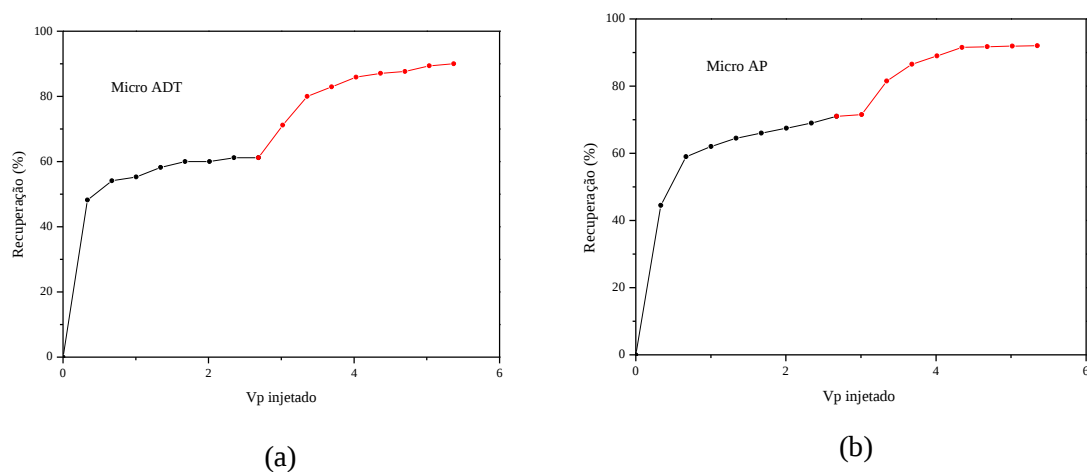
Para determinar se a etapa de calcinação foi efetiva fez-se a caracterização com difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Santos, 2013).

Ensaio de recuperação

Os ensaios de recuperação de petróleo foram realizados para a avaliação do potencial dos sistemas microemulsionados, com água produzida e água de torneira, na recuperação de petróleo.

A Figura 2 apresenta os resultados dos ensaios de recuperação avançada com seus respectivos sistemas microemulsionados.

Figura 2. Eficiência de recuperação convencional utilizando solução de KCl 2% (curva preta) e avançada utilizando sistema microemulsionado (curva vermelha) (a) com água da torneira e (b) com água produzida.



Analisando a Figura 2, percebe-se que não houve produção de água até a injeção de 0,4 volumes porosos. Este fato pode ser explicado pela acomodação do óleo injetado no plug, onde toda a salmoura injetada ocupa o lugar do óleo deslocado.

A partir de 0,4 volumes porosos injetados, apenas parte do fluido injetado desloca efetivamente o óleo. Porém, nesse período, a taxa de produção de óleo é decrescente, quando comparado com os mesmos volumes porosos injetados anteriormente. Portanto observa-se que a curva de volume poroso injetado *versus* percentual de recuperação, para essa etapa, se torna constante. Evidencia-se, então, que ao chegar no terceiro volume poroso injetado, a etapa de recuperação convencional atingiu seu percentual máximo.

Depois da produção acumulada de petróleo, pelo método convencional, se tornar constante, inicia-se a injeção de sistemas microemulsionados com a intenção de que este fluido possa atuar de maneira mais eficiente, no óleo retido nos poros, que não pode ser deslocado pela salmoura.

A Tabela 3 apresenta os resultados calculados da eficiência de recuperação de óleo para o método convencional, bem como para o método avançado.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de recuperação para os plugs selecionados e seus respectivos sistemas.

Características	Micro ADT	Micro AP
S_{oi}	0,571	0,669
S_{or_s}	0,219	0,184
S_{or_m}	0,047	0,044
% E _{dc}	61,76	72,50
% E _{dm}	78,46	76,36
% E _{dT}	91,76	93,50
% ROIP _{salmoura}	61,76	72,50
% ROIP _{micro}	30,00	21,00
% ROIP _{Total}	91,76	93,50

Podemos perceber também que há uma diferença entre o sistema com água da torneira (Micro ADT) e com água produzida (Micro AP), no qual o primeiro apresenta valores de % ROIP_{micro} em torno de 9% a mais em comparação com o segundo. De acordo com os dados obtidos de tensão superficial, esperava-se que os sistemas com água produzida recuperassem mais petróleo que os sistemas com água da torneira, já que o mesmo apresentou menor tensão superficial. Porém, há de se considerar o efeito de tamponamento dos poros quando se injeta água produzida, ocasionando uma pequena diminuição da eficiência do processo.

Conclusões

Com as etapas de caracterização pode-se observar que:

A água produzida obtida apresentou características semelhantes à água produzida dos poços da Bacia de Campos com uma salinidade em torno de 50000 ppm.

Os plugs de calcário, utilizados nos ensaios de recuperação, foram devidamente calcinados, uma vez que mantiveram suas características preservadas, estando livres de umidade e materiais orgânicos, confirmados pelas análises de DRX, FRX, TG e MEV.

Os ensaios de recuperação utilizando sistemas microemulsionados, com fases aquosas variando entre água da torneira e água produzida, que foram conduzidos com os plugs de calcário e petróleo de Ubarana a 25°C, mostraram uma recuperação em torno de 90%. A utilização de água produzida não

reduziu, significativamente, a recuperação de petróleo, tornando-a uma alternativa viável, tanto do ponto de vista ambiental como também econômico, no processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Petrobras e Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e biocombustíveis (ANP) pelo auxílio financeiro e suporte durante o andamento deste trabalho. Ao PPGEQ/UFRN pela estrutura de laboratórios e equipamentos oferecidos.

Referências Bibliográficas

1. Ahmadi, M. A.; Shadizadeh, S. R. . Implementation of a high-performance surfactant for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 110, p. 66-73, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.07.007>>.
2. Albuquerque, H. S. Obtenção e aplicação de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal/RN: Instituto de Química, 2008.
3. Babadagli, T.; Al-Bemani, A. ; Boukadi, F.; Al-Maamari, R. A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 48, p. 37-52, 2005, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2005.04.005>>.
4. Curbelo, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de doutorado, UFRN. Natal/RN: Departamento de Engenharia Química, 2006.
5. Santanna, V. C. ; Curbelo, F. D. S.; Dantas, T. N. C.; Dantas Neto, A. A.; Albuquerque, H. S.; Garnica, A. I. C. . Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 66, p. 117-120, 2009, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2009.01.009>>.
6. Santanna, V. C.; Silva, A. C. M.; Lopes, H. M. ; Sampaio Neto, F. A. Microemulsion flow in porous medium for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 105, p. 116-120, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.015>>.
7. Santos, G. C. M. N. Remoção de frações de óleo leve e pesado em rochas calcárias através de sistemas microemulsionados. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal/RN: Instituto de Química, 2013.
8. Thibodeau, L. ; Neale, G. H. Effects of connate water on chemical flooding processes in porous media. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 19, p. 159-169, 1998, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0920-4105\(97\)00043-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-4105(97)00043-0)>.
9. Thomas, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2 ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2001.