

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO EFEITO DO SULFATO CONATO NA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DURANTE A INJEÇÃO DE ÁGUA CALIBRADA

AUTORES:

Oliveira, G. B. A.; Ruidiaz, E. M.; Trevisan, O. V.

Guilherme Bueno Aquino de Oliveira, Eddy Ruidiaz Muñoz, Osvaldo Vidal Trevisan

INSTITUIÇÃO:

Universidade Estadual de Campinas

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

ESTUDO DO EFEITO DO SULFATO CONATO NA RECUPERAÇÃO DE ÓLEO DURANTE A INJEÇÃO DE ÁGUA CALIBRADA

Abstract

Low salinity water injection on carbonates has been taking an extensive focus recently. Several studies had been carried out influenced by the relevance of the technique to the world scenario. The attempts to reproduce field parameters in the laboratory show the impact of certain variables. Recent reports point the effect of the initial sulphate on oil recovery, this presence may be on the matrix as a solid or dissolved in formation water. This present work pursuit to deep the knowledge about the ion on the oil production, therefore flux test have been carried out with dolomites saturated with pre-salt oil from a Brazillian oil field. As an attempt to understand the oil recovery and the mechanism behind initial sulphate, it has been performed tests with four pairs of rocks, changing only the stage of preparation before the formation water saturation. Two temperatures were investigated besides the changing of composition of injected brines. One sequence of three fluids was injected, decreasing salinity. Bump flow was not adopted hence it has been set two sequential samples to minimize end effects.

Additional gains of production have been observed, however some more significant than others and the results align with recent reports. It was noticed pressure increments in some tests, behavior typical of some lithologies associated with rock dissolution and fines migration.

The concept of connate sulphate is recent in researches of Enhanced Oil Recovery (EOR) and its influence is not well known. There are still divergences about the mechanisms of low-salt injection. Within the peculiarities of dissolution theory, the understanding of how the ion sulphate already inside the porous media impacts the recovery is fundamental to validate lab-scale experiments.

Introdução

Dada a importância dos reservatórios carbonáticos do pré-sal para o Brasil, busca-se aumentar a recuperação destes. Técnicas de alteração de molhabilidade são as de maior evidência, por conta da reatividade das formações que configura um dos principais fatores ligados à molhabilidade tipicamente encontrada para estas: neutra ou ao óleo (Mahmood *et al.*, 2010).

Diversos estudos apontaram para a mudança de molhabilidade durante a injeção de água de baixa salinidade em carbonatos, despertando interesse em investigar qual composição iônica resultaria numa maior recuperação. A técnica de injeção de água calibrada aproveita os íons presentes na própria água do mar, que já possui os íons ativos nas reações envolvidas na mudança de molhabilidade, deixando a técnica com um baixo custo (Lima, 2016). Dentre os íons ativos, o sulfato apresenta um papel bastante relevante, já que pode resultar numa recuperação baixa quando em altas temperaturas e concentrações. O sulfato inicial na água de formação também tem papel importante na molhabilidade inicial da rocha (Strand *et al.*, 2006). Torna-se fundamental estudar este íon para ajustar sua concentração para uma faixa ótima que resulte num incremento de produção.

Trabalhos recentes têm abordado a dissolução de sulfato conato na rocha, na forma de minerais, como anidrita, ou na composição da água de formação, como um fator de influência na recuperação adicional de óleo. Evidências são encontradas em diversos trabalhos de que a composição da rocha e da água de formação fundamentais na calibração da composição da salmoura injetada na tentativa de maximização da recuperação, além de alterar a molhabilidade inicial da rocha (Rashid *et al.*, 2015; Austad *et al.*, 2012). Justifica-se, portanto, a busca do entendimento de como o sulfato inicial presente na rocha influencia a recuperação, Fjelde e Asen (2015) sugerem que em pesquisas de recuperação

determine-se o sulfato inicial e prepare-se água de formação com o valor de concentração encontrado, para que, assim, sejam obtidos valores mais corretos de produção.

Metodologia

Materiais

Foi seguida uma metodologia criteriosa de procedimentos para alcançar os objetivos propostos. A primeira etapa foi a caracterização dos materiais utilizados nos ensaios: rochas, óleo e salmouras. Os resultados obtidos para as propriedades petrofísicas das rochas, assim como as dimensões estão na Tabela 1. Os dados da análise química (Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos) do óleo morto estão na Tabela 2. Já as concentrações das salmouras utilizadas para injeção e para saturação das rochas se encontram na Tabela 3.

Tabela 1: Propriedades das amostras utilizadas nos experimentos.

Amostra	Permeabilidade (mD)	Área transversal (cm ²)	Comprimento (cm)	Porosidade	Massa seca (g)
GB1	309,6	11,341	4,640	0,154	123,01
GB2	164,2	11,341	4,730	0,142	127,75
GB9	81,7	11,282	3,790	0,119	136,97
GB15	274,1	11,341	3,800	0,168	126,53

Tabela 2: Dados do óleo morto utilizado nos ensaios.

Resultados do SARA do óleo	
Asfaltenos (%)	1,57 % m/m
Resinas (%)	16,68 % m/m
Aromáticos (%)	5,59 % m/m
Saturados (%)	76,15 % m/m
Número Ácido (mg/g KOH)	
0,055	

Tabela 3: Composição iônica das salmouras utilizadas nos ensaios.

Íon (mg/L)	Lítio (Li ⁺)	Sódio (Na ⁺)	Potássio (K ⁺)	Magnésio (Mg ²⁺)	Cálcio (Ca ²⁺)	Bário (Ba ²⁺)	Estrôncio (Sr ²⁺)	Cloreto (Cl ⁻)	Brometo (Br ⁻)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	TDS (Sais dissolvidos totais)
FW	126	58006	3984	393	8930	2,8	118	110519	320	80	55	182533
FW (100ppm – SO ₄ ²⁻)	126	58448	3984	393	8930	2,8	118	110519	320	1001	55	183896
SW	0	10758	399	1283	412	0	8	19353	67	2712	105	35097
SW2D	0	5379	199,5	641,5	206	0	4	9676,5	33,5	1356	53,8	17550
SW10D	0	1075,8	39,9	128,3	41,2	0	0,8	1935,3	6,7	271,2	10,5	3509

Planejamento

Buscou-se investigar como parâmetro de ensaio a concentração de sulfato na água de injeção. Para isso, foi proposta a sequência de injeção S02, onde se investigou a redução da salinidade total da água (Sequência 2). O esquema das águas injetadas pode ser visualizado na Figura 1

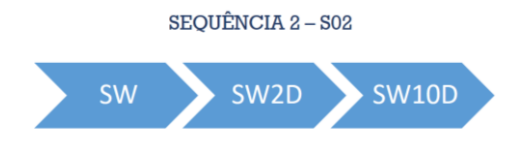


Figura 1: Representação gráfica das salmouras injetadas nos ensaios propostos.

O segundo parâmetro de estudo foi a temperatura dos ensaios. Foram utilizadas duas temperaturas nos ensaios, 65 e 110°C, representativas de campo. Na literatura são reportados ganhos de produção relacionados ao efeito do sulfato em temperaturas acima de 90°C. Para este trabalho, foram escolhidas duas temperaturas, a primeira escolhida foi 65°C, uma temperatura encontrada em reservatórios do pré-sal brasileiro. Outro ponto para essa escolha foi devido aos resultados de trabalhos anteriores do grupo (Ruidiaz, 2015 e Lima, 2016), que encontraram resultados significativos para essa temperatura em ensaios de fluxo. Os ensaios propostos estão dispostos na Tabela 4. Outros parâmetros de ensaio foram fixados, a vazão foi ajustada para 0,1 cm³/min durante todo o teste.

Tabela 4: Esquema dos ensaios planejados e realizados.

Código do Ensaio	Sequência	Par de Rochas
TT6502-S-N	S2: SW -> SW (2x dil) -> SW (10x dil)	Par 5 (GB1-GB15)
T110S02-S-N	S2: SW -> SW (2x dil) -> SW (10x dil)	Par 6 (GB2-GB9)

Procedimentos

A preparação das rochas constituiu-se de uma limpeza com solventes para compostos orgânicos e sais (tolueno e metanol). Foram medidas as propriedades das amostras secas e em seguida foram iniciados os procedimentos de saturação. A primeira etapa foi a saturação 100% com salmoura de formação diluída. As amostras foram colocadas em uma garrafa, submetidas a um vácuo por 24 horas e depois pressurizadas a 2000 psi com a salmoura diluída 10 vezes, onde permaneceram a 110°C por mais 24 horas. Esse procedimento visa à precipitação de compostos de sulfato na matriz porosa. A diluição é consequência do procedimento seguinte que se constituiu de levar as amostras a um S_{wi} de 10%, por meio de evaporação em ambiente controlado com sílica. Controlando-se o S_{wi} por meio da massa, quando as rochas atingiram a saturação desejada, estas permaneceram por 24 horas em ambiente saturado para que os fluidos se estabilizem no meio poroso.

Para saturação com óleo, as amostras foram montadas em *coreholders* e injetaram-se dois volumes porosos de óleo morto em cada sentido de fluxo. As rochas foram então desmontadas e colocadas em células de envelhecimento numa estufa a 110°C, onde permaneceram durante duas semanas para que fossem simuladas as condições de molhabilidade encontradas neste tipo de reservatório. Após essas etapas, as rochas encontram-se prontas para que sejam realizados os ensaios.

Para a realização dos experimentos de deslocamento forçado, montou-se um aparato experimental composto por 3 sistemas: Sistema de injeção; Porta-testemunho; Coleta de efluentes. Um esquema detalhado encontra-se na Figura 2. O sistema de injeção é o conjunto de equipamentos que garante a injeção individual das salmouras, a uma vazão controlada. A amostra ficou confinada em um

coreholder a pressão de 400 psi controlada pela *backpressure*. Todo o sistema encontra-se dentro de uma estufa, para garantir que tudo se encontra a mesma temperatura. Na saída da *backpressure* encontra-se conectada uma proveta invertida, onde é possível realizar as medições de produção durante o ensaio, correspondendo ao sistema de coleta de efluentes.

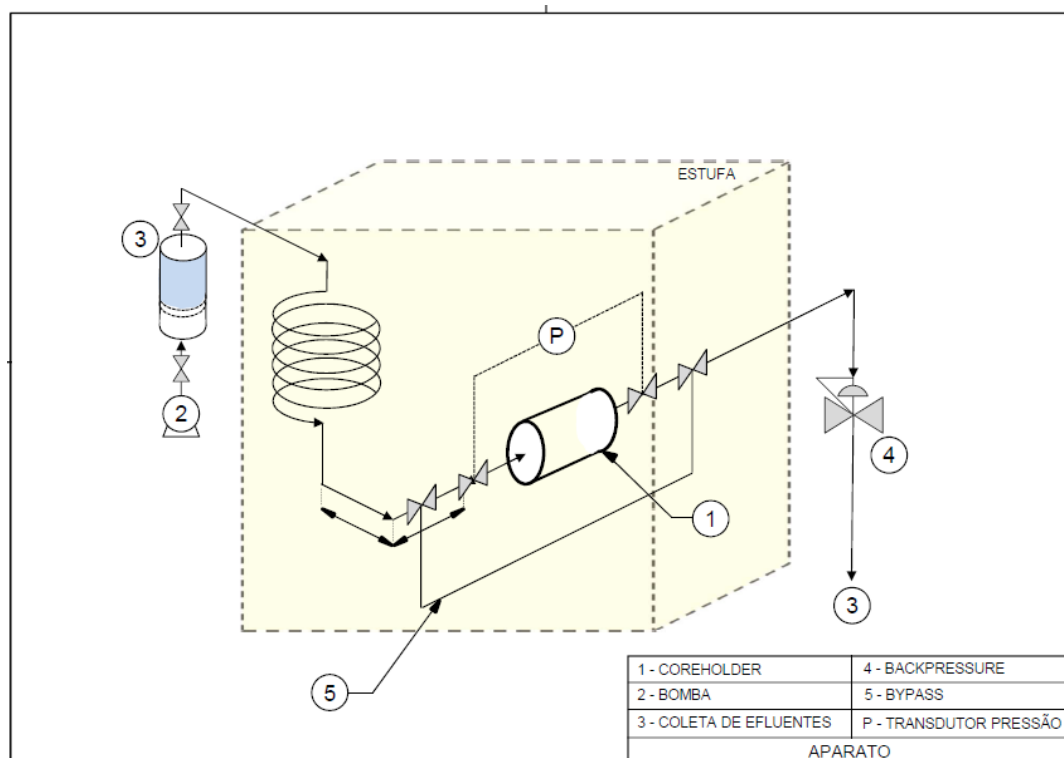


Figura 2: Esquema do aparato experimental.

Resultados e Discussões

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios discriminados na Tabela 4, concomitantemente com a análise destes. Os dados serão discutidos e interpretados à luz dos estudos prévios realizados na seção de revisão bibliográfica. Buscou-se realizar a interpretação dos resultados com base nos efeitos de cada uma das variáveis, portanto, organizou-se o conteúdo seguindo essa metodologia.

Nos dois ensaios foi injetada uma sequência de águas diluídas, a partir da água do mar. No ensaio T65S02-S-N, realizado a 65°C com a sequência S02 de águas diluídas e com vazão de 0,1 cm³/min, os valores de recuperação de óleo para as salmouras são 30,1%, 2,0% e 1,0%, em ordem sequencial, com valor total de 33,1%.

A pressão no ensaio T65S02-S-N começou em torno de 2,5 psi e caiu rapidamente, estabilizando logo após 0,6 volumes porosos injetados, comportamento típico do momento em que há irrupção de água. A taxa de produção também caiu, outro comportamento associado a esse fenômeno. Quando se mudou a garrafa de injeção, para o início da injeção da segunda água (SW2D), houve uma estabilização da pressão num patamar superior ao da primeira água. Formulou-se a hipótese de que quando há troca de garrafa, há uma pequena perturbação no sistema e pode haver precipitação e dissolução que influenciam o escoamento. A mesma perturbação pode ser observada para a terceira água, no mesmo ensaio, a pressão volta ao patamar anterior, há hipótese de que possa ter havido uma mudança no escoamento, este passou a seguir por um caminho com maior permeabilidade.

O ensaio T110S02-S-N foi realizado com a vazão coincidente com as anteriores de 0,1 cm³/min e à temperatura de 110°C. Durante esse teste, foram coletados todos os efluentes produzidos para

posterior análise cromatográfica (v. Figura 4), portanto não foram utilizados os métodos anteriores de coleta de efluentes, mas sim diversos tubos de ensaio. A recuperação encontra-se na Figura 3, e nota-se que a produção das águas foi de 47,2%, 3,7% e nula para a terceira água.

A pressão no ensaio T110S02-S-N se comportou de forma semelhante a certo grupo de rochas carbonáticas. Houve uma estabilização da pressão, com tendência de incremento ao longo do tempo. Como no caso do outro ensaio, há hipótese de que haja redução de permeabilidade por dissolução ou precipitação.

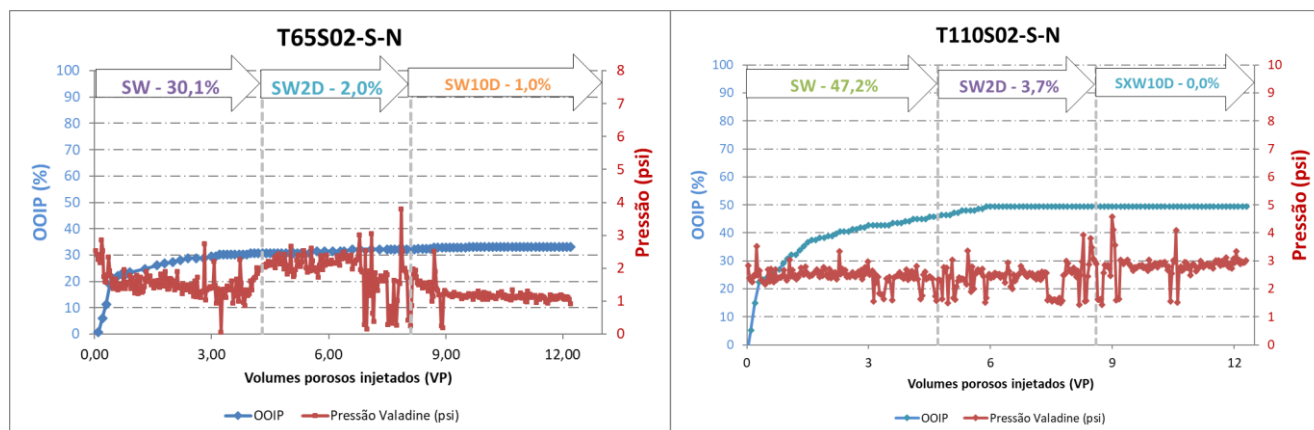


Figura 3: Representação gráfica dos resultados de recuperação de óleo e pressão em psi para os ensaios T65S02-S-N e T110S02-S-N. As linhas tracejadas indicam o momento em que pode ser analisado o efeito da água de injeção em questão. As recuperações de cada fluido estão indicadas nas setas

Efeito do Sulfato

Como um dos principais íons ativos para o mecanismo de alteração da molhabilidade nas rochas carbonáticas, serão discutidos os efeitos associados ao íon sulfato. Para tanto, para melhor visualização, as recuperações para os ensaios considerados estão resumidas na Tabela 5 e representadas de forma gráfica na Figura 5.

Para os ensaios com águas diluídas (T65S02-S-N e T110S02-S-N) é possível perceber incrementos de produção na segunda salmoura de injeção (SW2D), gerados pela redução de salinidade. A redução pela metade da salinidade resulta num maior acesso aos íons ativos à superfície da rocha. Para a terceira água de injeção, não é notada produção significativa (menor que 1%), reduções grandes de salinidade promovem concomitantemente redução dos íons potenciais.

Para investigar melhor o papel do íon sulfato, realizou-se análise cromatográfica das águas produzidas no ensaio T110S02-S-N, o resultado para a concentração do íon em questão nos efluentes encontra-se na Figura 4. É possível identificar como o íon variou na produção do ensaio e que a concentração ficou próxima daquela da água injetada (representada pelos patamares coloridos). Nota-se que a concentração do íon sulfato é menor no início da injeção da salmoura e depois a concentração aumenta para uma concentração próxima a da salmoura injetada. Esse comportamento mostra uma possível adsorção do sulfato durante a injeção, logo, há indicação da ação do sulfato como catalisador na reação de interação iônica entre os componentes polares do óleo e os cátions bivalentes da salmoura, resultando na gradual mudança de molhabilidade e recuperação adicional (Zhang *et al.*, 2006). Esse comportamento de aumento gradual da concentração do sulfato nos efluentes pode ser bem identificado para as duas primeiras águas. Para a terceira água, há uma redução gradual da concentração, que tende a uma assíntota. Não houve produção adicional para essa água e há hipótese

de que quando há diminuição da salinidade total da água injetada, a redução dos íons ativos reduz a efetividade da técnica de injeção de água calibrada.

Tabela 5: Resumo das recuperações de óleo dos ensaios realizados.

Ensaio	SW	SW2D	SW10D	Sequência 02
T65S02-S-N	30,1 %	2,0 %	1,0 %	33,1 %
T110S02-S-N	47,2 %	3,7 %	0	50,9 %

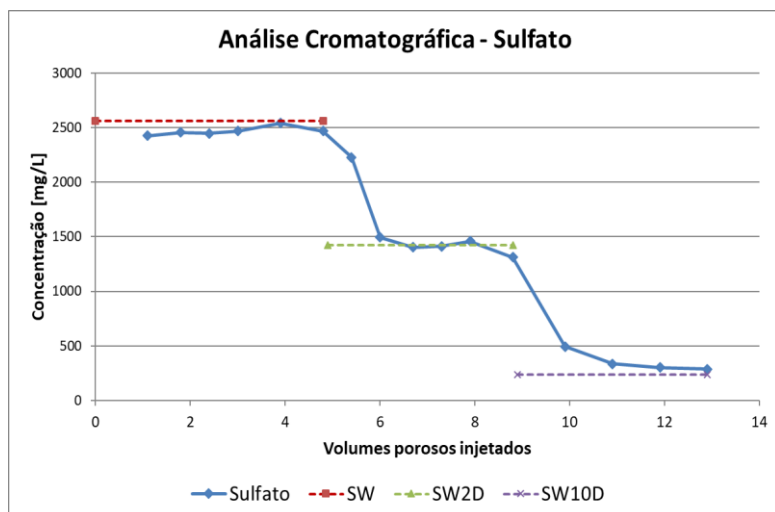


Figura 4: Resultado da análise cromatográfica para o ensaio T110S02-S-N. São representadas as concentrações de cada água injetada e a concentração de sulfato para as águas produzidas ao longo do ensaio.

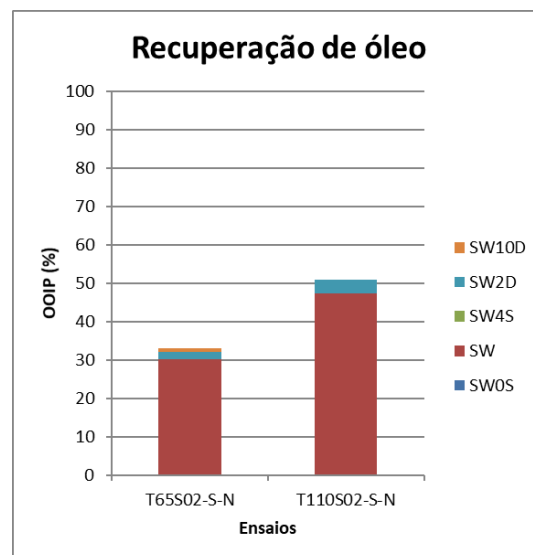


Figura 5: Condensado das recuperações de óleo dos ensaios realizados.

Efeito da temperatura

Segundo o trabalho apresentado em Zhang *et al.* (2006), incrementos de temperatura ($>100^{\circ}\text{C}$) favorecem a ação paralela do íon magnésio na alteração de molhabilidade, fato que resultaria em um aumento de recuperação de óleo. Contudo, em Fathi *et al.* (2012), notou-se que a recuperação diminuiu com a elevação da temperatura quando a salmoura possuía uma considerável concentração de sulfato.

Para os ensaios em que se utilizou a sequência S02 de injeção (redução da salinidade e, também, redução da concentração do íon sulfato) houve, proporcionalmente, uma produção maior da segunda água de injeção (SW2D) quando comparados os ensaios T65S02-S-N e T110S02-S-N (2,0% e 3,4%). Segundo o trabalho de Zhang *et al.* (2006), há um efeito benéfico para a técnica de injeção de ABS (água de baixa salinidade), quando há alta concentração dos íons cálcio e magnésio, aliada a uma concentração menor que a da água do mar do íon sulfato.

Conclusões

O papel do íon sulfato na técnica de injeção ABS precisa ser bem entendido, já que nem sempre incrementos na concentração deste resultam em aumentos de produção. A relevância do estudo do íon para os campos do pré-sal brasileiro reside no comportamento dual que o sulfato pode assumir. Deve-se avaliar o papel catalítico benéfico do íon no mecanismo de alteração de molhabilidade de carbonatos ponderado pelas desvantagens da precipitação que este também pode gerar. O presente trabalho propôs dar passos em direção ao melhor entendimento do comportamento do íon sulfato na

técnica de injeção de ABS, além de analisar a influência do sulfato inicial na recuperação de óleo em ensaios de laboratório. Algumas conclusões puderam ser feitas a partir do estudo criterioso dos resultados obtidos:

- A concentração do íon sulfato na água do mar é suficiente para que haja ação catalítica do íon. Concentrações superiores a esta não geram resultados adicionais significativos, ou ainda podem resultar na tendência contrária;
- Aumentos de temperatura são benéficos para a técnica quando a concentração de sulfato é igual ou inferior a da água do mar;
- Em ensaios de laboratório, recuperações adicionais são notadas consistentemente com injeção de água do mar.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS pelo suporte financeiro para realização da pesquisa apresentada neste artigo.

Referências Bibliográficas

AUSTAD, T. *et al.*. Condition for a Low- Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in Carbonate Reservoirs. **Energy & Fuels**, EUA. 2012.

FATHI, S. J., AUSTAD, T., STRAND, S.. Water-based Enhanced Oil Recovery by Smart Water in Carbonate Reservoirs. In: SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, 2012, Muscat. **Anais...** Muscat, Oman: Society of Petroleum Engineers. 2012.

FJELDE, I., ASEN, S. M.. Effect of Initial Sulfate in Reservoir Chalks on the Spontaneous Imbibition of Sea Water, In: European Symposium on Improved Oil Recovery, Hamburg. **Anais...** Hamburg, Germany: European Association of Geoscientists & Engineers, 2015.

LIMA, M. M. B.. **Efeito do íon sulfato na injeção de água de salinidade projetada em carbonatos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2016.

MAHMOOD, A. B. V. *et al.*. A Snapshot of Carbonate Reservoir Evaluation. **Oilfield Review**. 2000.

RASHID, S., et al. Wettability alteration in carbonates during “Smart Waterflood”: Underlying mechanisms and the effect of individual ions. **Colloids and Surfaces A**. Elsevier B. V, p. 142-153, 2015.

RUIDIAZ, E. M.. **Estudo da alteração da molhabilidade de carbonatos com injeção de água e CO₂**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2015.

STRAND, S.; HØGNESEN, E. J.; AUSTAD, T.. Wettability alteration of carbonates – Effects of potential determining ion (Ca²⁺ e SO₄²⁻) and temperature. **Colloids and Surfaces**. 2006.

ZHANG, P., TWEHEYO, M. T., AUSTAD, T.. Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate. **Energy & Fuels**. EUA. 2006a.