

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:

INFLUÊNCIA DA GLICERINA P.A. NA SOLUÇÃO DE TENSOATIVOS APLICADA A EOR

AUTORES:

Henrique Borges de Moraes Juvinião¹, Larissa Sobral Hilario², Katherine Carrilho De Oliveira³,
Tereza Neuma de Castro Dantas⁴, Djalma Ribeiro da Silva⁵

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN

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.

INFLUÊNCIA DA GLICERINA P.A. NA SOLUÇÃO DE TENSOATIVOS APLICADA A EOR

Abstract

Along the productive life of a reservoir, the natural energy decreases as the hydrocarbons and other compounds are extracted, compromising the well productivity. The necessity to use recovery methods that are aimed to supplement the pressure lost or reduce viscous forces, resulting in a production increase, is known as Advanced Recovery methods or Enhanced Oil Recovery (EOR). However, the costs of some of these methods are not linearly with profits curve. Due to this factor, many viable EOR methods have being developed to solve this impasse. Among these possibilities to reduce costs is the use of industrial waste, including the use of a chemical solution composed by Glycerin, from Biodiesel, along with surfactants, chemical assistant. So, the aim of this work was to determine the Glycerin influence in three solutions of surfactant prepared with Glycerin PA, distilled water and UNT L90 with concentrations of 2:1: CMC (A1 and A2), 1:1: CMC (A3 and A4) and 1:2: CMC (A5 and A6). The samples presented density, viscosity and surface tension values of 1.1738 g/cm³, 1.9 cp and 43.745 Dynes/cm (A1 and A2); 1.1291 g/cm³, 6.11 cp and 38.015 Dynes/cm (A3 and A4) and 1.0889 g/cm³, 2.69 cp and 36.11 Dynes/cm (A5 and A6), respectively. The results from these analyses show a development possibility of new systems to applications in advanced recovery methods. The A5 and A6 solutions have been tested successfully on oil recovery of synthetic sandstone. These systems are alternatives to use in EOR and still leverage industrial waste as Glycerin.

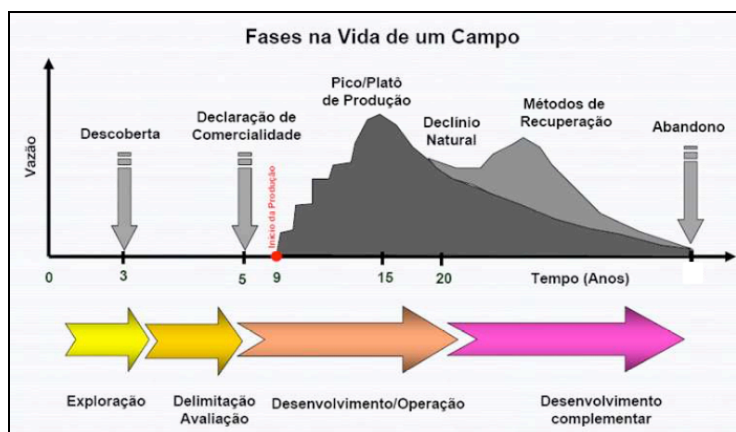
Keywords: Glycerin, surfactant, Advanced Oil Recovery, sustainability, bio-diesel.

Introdução

De todo o petróleo existente nos reservatórios, apenas uma pequena fração consegue, na prática, ser retirada. Isso faz com que a maior parte do óleo, cerca de 70%, fique retida no meio poroso do reservatório. O desenvolvimento de metodologias avançadas que permitam extrair mais deste óleo residual permite aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos e estender sua vida útil (CURBELO,2006).

O fator de recuperação médio global deste método está estimado em 15%, esses hidrocarbonetos são frequentemente denominados como “óleo fácil”. A produção adicional deste valor vai depender da utilização de tecnologias adequadas, viabilidade econômica e estratégias de gerenciamento do reservatório. Porém, reservatórios com mecanismos de baixa eficiência ou que tiveram boa parte da sua energia primária dissipada, são fortes candidatos ao emprego de métodos de recuperação. O pico de produção é atingido geralmente nos cinco primeiros anos a partir do início da produção, essa etapa representa a capacidade de produção máxima, para o qual os equipamentos de produção foram dimensionados, como mostra a Figura 1 (SAMPAIO, 2004).

Figura 1 – Fases da vida de produção de um reservatório de petróleo.



Fonte: Adaptado de SAMPAIO, 2004.

Visando aumentar o fator de recuperação foram desenvolvidos os métodos de recuperação convencionais e suplementares. Os convencionais são os métodos que envolvem a injeção de fluidos nativos do reservatório, podendo ser água, óleo e gás, podendo obter um fator de recuperação entre 15 a 20%. Entretanto, mesmo com a injeção de grandes quantidades de fluidos à elevadas pressões e vazões de injeção não é possível deslocar todos os hidrocarbonetos armazenados nos poros.

Já os métodos suplementares, também conhecidos como *Enhanced Oil Recovery* (EOR) podem ser divididos em duas categorias, sendo a primeira a dos métodos térmicos contemplando a injeção de vapor, água quente e combustão *In-situ* e os não térmicos composto pelos métodos de injeção química, injeção de água, injeção de gás e injeção de microrganismos. (TERRY, 2014). A injeção de uma solução de glicerina e tensoativos se encaixa como um método de recuperação químico, uma vez que ela altera propriedades dos reservatório bem como condições de escoamento, além de se tratar de substâncias diferentes das que estão presentes desde a formação do reservatório de petróleo.

No ano de 2004 foi elaborado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), a partir da Lei 11.097/05, estabelecendo que todo o óleo diesel comercializado no território nacional fosse adicionado um determinado percentual de biodiesel (BRASIL, 2016). O Brasil hoje é o segundo maior consumidor de biodiesel no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos da América. Hoje há no território nacional 50 usinas aptas a operar comercialmente na produção de biodiesel, com uma capacidade instalada de produção de 7,26 MMm³ por ano (Portal Brasil, 2016).

Segundo Castañeda (2014) a produção de glicerina bruta correspondente a 10% do volume total do biodiesel produzido, associando esses dados com os dados da Portal Brasil (2016) pode-se determinar uma produção de cerca de 0,726 MMm³ de glicerina bruta no ano de 2016, cujas aplicações na indústria apresenta-se bem restrita. Contudo, após o tratamento esse volume poderia ser amplamente utilizado em métodos de recuperação avançada de petróleo (BORGES, 2009).

Com isso, o objetivo desse trabalho foi determinar a influência da glicerina P.A. em três soluções de tensoativos para fins de aplicação em métodos de recuperação avançada de petróleo.

Metodologia

A metodologia para realização desse trabalho foi segmentada em cinco etapas, as quais são apresentadas a seguir.

Preparo das Soluções

Foram preparadas seis soluções compostas por Glicerina PA da marca VETEC, água destilada e UNT L90, das quais a concentração de UNT L 90 foi fixada na CMC (CAVALCANTI, 2010), entretanto

foram variadas as concentrações de Glicerina PA e água destilada, de modo a avaliar a influência da concentração de glicerina e água em parâmetros como tensão superficial, densidade e viscosidade. Ao final das análises, com base nos dados obtidos uma solução foi escolhida para ser testada na recuperação avançada de petróleo em bancada.

O preparo das soluções foi feito em bancada com o auxílio de uma proveta graduada de 100 mL, para a aferição dos volumes de glicerina e água, uma micropipeta de 1 mL para a aferição do volume de UNT L90 e seis frascos âmbar de 100 mL, previamente lavados e secos em estufa por 24 horas a 110°C. As soluções foram preparadas em duplicata sob uma temperatura de 22,7 °C e pressão atmosférica, após o preparo as soluções foram colocadas em uma mesa agitadora a 50 rpm por 20 minutos, de modo a promover a homogeneização do meio. A Tabela 1 apresenta os volumes de cada composto adicionado à cada solução.

Tabela 1 – Dados das soluções de Glicerina PA e UNT L90

	Água Destilada (mL)	Glicerina PA (mL)	UNT L90 (mL)
A1 e A2	40	20	0,073
A3 e A4	30	30	0,073
A5 e A6	20	40	0,073

Análise de Tensão Superficial

A análise de tensão superficial foi realizada utilizando o equipamento Sensadyne QC-6000. A tensão superficial é uma propriedade da interface entre as duas fases fluidas e está relacionada à energia livre de superfície, a qual é desenvolvida a poucos diâmetros moleculares da superfície. As moléculas situadas no interior de um líquido estão sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, enquanto que as moléculas numa superfície ou interface estão sujeitas a forças de atração não equilibradas, o que resulta uma força em direção ao interior do líquido (SHAW, 1975; MYERS, 1988).

Análise de Densidade

A análise de densidade foi feita utilizando um densímetro portátil modelo DA-130N da fabricante Kyoto electronics.

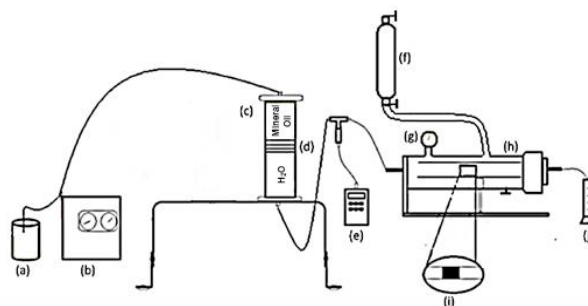
Análise de Viscosidade

A análise de viscosidade das soluções foi realizada utilizando um reômetro Brookfield R/S 2000, à temperatura de 22,7°C. Segundo Rosa (2006) a viscosidade representa uma variável de transporte que relaciona a resistência que sofre uma camada de líquido para mover-se em relação a outra camada vizinha. Assim, a viscosidade é uma das variáveis que caracteriza reologicamente uma substância. Num sentido amplo, entende-se por propriedade reológica aquela que especifica a deformação ou a taxa de deformação que uma substância apresenta quando sujeita a uma tensão.

Ensaio de Recuperação Avançada

Para a realização desse ensaio foi utilizado um sistema composto por um recipiente contendo óleo mineral (a), uma bomba pistão de um stroke (b), uma cela de alumínio (c), um embolo de plástico (d), um manômetro digital (e), um compressor de ar (f), um manômetro (g), um core holder (h), um plug de arenito sintético (i) e uma proveta (j), esse sistema é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Sistema para o ensaio de permeabilidade



Fonte: Santos, 2015 (modificado).

O plug utilizado para simular a rocha reservatório, Figura 3, no ensaio de recuperação avançada foi um arenito sintético preparado seguindo a metodologia de Costa (2016).

Figura 3 – Arenito sintético após a última fase de preparo



Fonte: Autor

Inicialmente o plug foi saturado por 80 minutos com uma solução salina de KCl 2,0% e CaCl_2 0,2% com vazão de 0,80 mL/min, em seguida ele foi saturado com um petróleo médio de grau API 28 e viscosidade de 16 Cp oriundo de campos da Bacia Sedimentar Potiguar por 80 min sob uma vazão de 0,83 mL/min. Essas duas etapas iniciais têm como objetivo simular as condições iniciais de um reservatório de óleo, sem gás, de modo que existam no sistema uma saturação de água inicial e uma saturação de óleo inicial.

Com o plug saturado, foi feita a Recuperação Convencional utilizando a solução salina de KCl 2,0% e CaCl_2 0,2%. Após essa etapa foi realizada a recuperação avançada utilizando uma das soluções de Glicerina PA/UNT L90/Água destilada. O óleo recuperado em cada recuperação foi coletado em tubos de ensaio, aos quais foram adicionados 2,0 mL de querosene comercial, e em seguida os tubos foram colocados em uma centrifuga de modo a promover a completa separação das fases aquosa e orgânica. Depois disso, foi feita a curva de calibração para o petróleo no espectrofotômetro. Dando continuidade, foram medidas as absorbâncias da fase orgânica das amostras centrifugadas e, com isso, os percentuais de óleo recuperado foram calculados.

Resultados e Discussão

Obtenção do plug

Foram analisadas as propriedades da rocha do arenito sintético, diâmetro de 4,12 cm e altura de 3,61 cm, produzido a partir da metodologia de Costa (2016) obtendo-se uma permeabilidade de 3,2 mD e porosidade de 21%. Esses valores de permeabilidade e porosidade do arenito sintético são condizentes aos encontrados na literatura (ROSENBRAND (2014); CURBELO (2006); AZEVEDO (2014)), mostrando o potencial uso dessa rocha artificial em ensaio de recuperação de petróleo.

Caracterização das soluções Glicerina/UNT-L90/Água

Realizou-se as análises de viscosidade, densidade e tensão superficial de cada solução, cujos resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos nas análises

	Tensão Superficial (Dynes/cm)	Densidade (g/cm³)	Viscosidade (cp)
A1	43,73	1,1715	19,00
A2	43,76	1,1731	18,97
A3	38,10	1,1302	6,32
A4	37,93	1,1280	6,1
A5	36,73	1,0817	2,76
A6	35,49	1,0962	2,63

Segundo Rosa (2010) quanto maior for a diferença de viscosidade entre o fluido injetado no método de recuperação e os fluidos contidos no reservatório maior será a possibilidade de formação de caminhos preferenciais, fingers. Entretanto, uma elevada viscosidade pode comprometer a capacidade bombeio do fluido injetado, requerendo o uso de bombas de maior potência, acentuando o risco de fraturar a rocha reservatório. Analisando os dados obtidos, as amostras A1 e A2 apresentaram os maiores valores de viscosidade, entretanto esse fator pode não ser o mais influente na recuperação avançada.

Analisando os valores de densidade apresentados na Tabela 2 é possível notar que o teor de glicerina teve apenas uma pequena influencia no valor final da densidade do sistema. Sendo assim, esse não seria um fator de grande influência nos valores obtidos durante os ensaio de recuperação.

Vale destacar que o mesmo volume de tensoativos foi adicionado em cada uma das amostras, entretanto a tensão superficial das mesmas variou com o volume de glicerina e água destilada em cada sistema. Segundo ATTWOOD; FLORENCE (1985) o UNT L90 é um tensoativo aniônico, que apresenta moléculas que ao se dissociar em solução aquosa não apresenta carga e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidroxí ou polioxietilênicos contidos na estrutura. Ou seja, quanto menor for a quantidade de água no sistema menor será a tensão superficial do meio devido a ação do UNT L90, fato comprovado nas amostras A5 e A6. Esse é um parâmetro de grande influência na eficiência de varrido da solução, uma vez que quanto menor a tensão superficial maior a facilidade de penetração do sistema na rocha, facilitando a produção dos hidrocarbonetos.

Com isso para o ensaio de recuperação ocorrer da melhor maneira possível, sem a formação de fingers, sem o faturamento da rocha reservatório, com uma elevada eficiência de varrido e com a melhor atuação possível do UNT L90, a solução A6, a qual apresentou os menores valores de viscosidade, densidade e tensão superficial foi selecionada para ser testada na próxima etapa.

Recuperação Avançada de Petróleo

Após a seleção da solução foi dado início ao ensaio de recuperação avançada, utilizado uma célula reservatório com sistema de injeção de fluidos. Não foi notado nenhuma fratura na rocha, nem antes nem após os ensaio de recuperação, ou seja, não houve a formação de caminhos preferencias para o escoamento dos fluidos. A recuperação convencional, injeção de solução salina, obteve um fator de recuperação de 40%, um FR coerente com os trabalhos de Curbelo (2006) e Souza (2013).

A injeção da solução A6 na fase de recuperação avançada, levou à um fator de recuperação de 15%. Um valor tanto quanto coerente quanto comparado com o FR da recuperação da convencional, 40%, entretanto muito baixo quando comparado com outros trabalhos envolvendo a injeção de glicerina

bruta, os quais obtiveram FR de 75% (BORGES, 2009). Entretanto, vale salientar que a rocha reservatório utilizada por Borges (2009) possuía uma porosidade de 49%, valor muito superior ao do arenito sintético de Costa (2016) e que o óleo utilizado por Borges (2009) era de grau API 30,64, sendo esses parâmetros de grande influência nos ensaios de recuperação de petróleo.

Conclusões

Com os dados obtidos nas análises de tensão superficial, densidade, viscosidade e ensaio de recuperação avançada é possível concluir que o volume de glicerina P.A. contida na solução de tensoativo tem grande influência nas propriedades físico químicas do sistema, resultando em aumentos nos resultados de todos os parâmetros analisados. Analisando o ensaio de recuperação avançada é possível notar a grande eficiência de varrido da solução A6, uma vez que se obteve um fator de recuperação de 15%, o que indica um grande potencial para uso dessa solução. Entretanto, estudos mais aprofundados devem ser desenvolvidos para desenvolver um melhor entendimento do funcionamento desse método, antes de se afirmar sua aplicabilidade na indústria de petróleo e gás.

Agradecimentos

A Central Analítica do NUPPRAR, ao Laboratório de Tecnologia em Tensoativos, ao Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e pela infraestrutura concedida que possibilitou a realização deste trabalho e a FUNPEC pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactants systems. London: Chapman and Hall, 1985.

AZEVEDO, F. S. Estudo experimental da influência de tensões na permeabilidade de rochas produtoras de petróleo. v., 145f.: il.; Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2014.

BORGES, S. M. S. Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. 2009. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, BA, 2009.

BRASIL. Decreto LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005, Lei do Biodiesel, Brasília, DF. Disponível em: < <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-pl.html> > Acesso em: Agosto de 2017.

CASTAÑEDA, R. D. S. Glicerina bruta e ureia de liberação lenta na alimentação de bovinos de corte. 2011. 46f. Tese (Doutorado em zootecnia). Universidade Estadual de Maringá. Disponível em: <www.ppz.uem.br/producao/getdoc.php?id=316>. Acesso em: Agosto de 2016.

CAVALCANTI, R. E. Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão / Erileide Cavalcanti Roberto. Natal, RN, 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

COSTA, S. E. D. – Preparo de arenitos sintéticos e estudo de suas propriedades para uso na recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química. Natal/RN, Brasil.

CURBELO, F. D. S. Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. 2006. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LAKATOS I. J., Int. J. Oil, Gas and Coal Technology, 2008, 1, 46.

PORTAL BRASIL. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/governo/2016/03/aumento-do-biodiesel-no-diesel-ajudara-brasil-a-cumprir-metas-ambientais-afirma-dilma>> Acesso em: Agosto de 2017.

ROSA, A. J., Carvalho, R. S., Xavier, J.A.D., Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSENBRAND E., Haugwitz C., Jacobsen P.S.M., C. Kjøller, I.L. Fabricius The effect of hot water injection on sandstone permeability Geothermics, 50 (0) (2014), pp. 155-166, 10.1016/j.geothermics.2013.09.006

SAMPAIO, A. Seminário Recursos Energéticos do Brasil: Petróleo, Gás, Urânio e Carvão. Clube de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, J. S. C. Avaliação de sistemas constituídos por polímeros/ tensoativo/ EDTA na recuperação avançada de petróleo. 2015. 99p. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal – RN.]

SHAW, J. D. Colloid and Surface chemistry. 4 ed. Great Britian: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.

SOUZA, T. T. C. Nanoemulsões aplicadas à recuperação avançada de petróleo. 2013. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

TERRY, R. E. Enhanced Oil Recovery. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3º ed., v. 18, Robert A. Meyers, Academic Press. p. 503–518, 2001.

WALSH, M. P. Oil reservoir primary drive mechanisms. In: LAKE, L. W. Petroleum engineering handbook: reservoir engineering and petrophysics, v.5, Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2007. cap. 9, p. V-895-V-980.