

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:

Recuperação de Petróleo por Água de Baixa Salinidade em Carbonatos

AUTORES:

Anny Beatriz Cabral de Andrade ¹

Osvair Vidal Trevisan ²

Eddy Ruidiaz Muñoz ³

¹⁻³ UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Ricardo Dantas Gadelha Freitas Filho ⁴

⁴ Repsol Sinopec Brasil

INSTITUIÇÃO:

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º 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.

RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO POR ÁGUA DE BAIXA SALINIDADE EM CARBONATOS

Introdução

As propriedades interativas do sistema rocha/óleo são parâmetros que definem o comportamento futuro da produção. A molhabilidade da formação é considerada um importante fator que controla a distribuição de fluidos no reservatório. A molhabilidade, voltada para a água ou para o óleo influencia em muitos aspectos o desempenho do reservatório (Alotaibi *et al.*, 2010). Reservatórios carbonáticos, em geral, possuem molhabilidade voltada para óleo ou neutra. Isto levanta a possibilidade de melhorar a recuperação tornando estas rochas mais molháveis a água.

Tendo isso em mente, pesquisadores vêm estudando técnicas que resultem na alteração de molhabilidade da rocha. Diversos grupos de pesquisa estudaram as características do sistema rocha/óleo/água de formação (Austad, 2012b; Shehata *et al.*, 2014). Mostrou-se que a injeção de um fluido com composição diferente da água de formação causa um distúrbio no equilíbrio deste sistema, o que pode resultar na alteração de molhabilidade para um estado mais voltado para a água, aumentando a recuperação de óleo.

Apesar de que a pesquisa em torno dos efeitos da água de baixa salinidade vem crescendo nos últimos anos, seu efeito na alteração de molhabilidade em carbonatos ainda não é bem compreendido (Austad *et al.*, 2012a). O mecanismo proposto por Zhang *et al.* (2006) para explicar a recuperação incremental de óleo obtida nos resultados dos testes realizados por Austad (2005) é o da troca iônica. De acordo com os autores, no início a superfície da rocha carbonática é positivamente carregada devido à alta concentração de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água de formação. Quando uma salmoura com composição iônica diferente da água de formação e que contenha sulfato é injetada, os íons SO_4^{2-} se adsorvem na superfície da rocha, provocando redução da carga eletrostática. A diminuição da carga positiva do carbonato leva a uma maior concentração dos íons cálcio próxima à superfície que, por sua vez, se unem com os complexos carboxílicos negativamente carregados e se desprendem da rocha, provocando assim a alteração da molhabilidade. Strand *et al.* (2005) realizaram diversos testes para verificar a dependência da alteração de molhabilidade em carbonatos com diferentes temperaturas. Os autores perceberam que a temperaturas acima de 90°C, a reatividade dos íons Mg^{2+} aumentava, e também contribuíam com o mecanismo fazendo o mesmo papel que o íon Ca^{2+} na troca iônica. Os pesquisadores também puderam perceber que a quantidade de cloreto de sódio presente na água injetada também influenciava na troca iônica, porém de uma forma negativa (Fathi *et al.*, 2010; Hamouda *et al.*, 2014). Em seus estudos, os autores puderam perceber que os íons Na^+ e Cl^- , quando presentes em alta quantidade, acumulam-se próximos à superfície da rocha e dificultavam o trânsito dos íons ativos Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} na realização da troca iônica. Quando a salinidade da água de injeção é reduzida, a capacidade de movimentação dos íons aumenta e, conseqüentemente, a capacidade ocorrer troca iônica.

O presente trabalho visa estudar a recuperação de óleo em dolomitas provenientes de afloramento pelo deslocamento forçado em condições de reservatório (5000 psi e 124°C). Testes de recuperação secundária e terciária com água do mar e suas diluições para estudar como diferentes concentrações de íons afetam a recuperação de óleo foram realizados.

Metodologia

Materiais

Rochas: Amostras de dolomita provenientes do afloramento de Thornton, nos EUA, foram utilizadas para os experimentos. Três amostras foram selecionadas para os experimentos, sendo duas de aproximadamente 5,8 cm de comprimento (PAR 1), usadas no coreholder em série, e outra amostra de 12,69 cm usada individualmente no coreholder, representando o PAR 2. As rochas possuem diâmetro de 1,5 polegadas, permeabilidade alta, de 250 a 320 mD, e porosidade de 16-18%.

Óleo: O óleo usado neste trabalho é proveniente de um reservatório do pré-sal brasileiro. Para a preparação dos testes, o óleo morto foi homogeneizado em estufa e filtrado com um filtro de 5µm para retirar grãos de areia e outras impurezas presentes. O óleo morto foi usado nas etapas de saturação e envelhecimento. Para a etapa de testes, o óleo morto foi substituído por um óleo projetado, composto por 60% de óleo morto e 40% de cicloexano, a fim de simular a viscosidade do óleo vivo. As propriedades do óleo morto e óleo projetado a condições de teste são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do óleo morto

Óleo	Densidade, (g/cm ³) @124°C e 5000psi	Viscosidade, (cp) @124°C e 5000psi	Índice de Acidez (mgKOH/g)
Óleo Morto	0,808	2,60	1,3155
Óleo Projetado	0,773	0,75	-

Salmouras: As salmouras usadas nestes testes foram água de formação (FW), água do mar (SW) e suas diluições SW_(x2), SW_(x10), SW_(x50) e SW_(x100). As salmouras foram preparadas artificialmente em laboratório, filtradas com uma membrada de 0,22µm e desaeradas. A composição iônica das salmouras é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição das salmouras

	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Salinidade Equivalente
FW	113.316	64.986	49,95	499,71	4598	3920	21,356	0	4,119	197.395
SW	18.980	10.556	2.649	1.262	400	380	140	13	0	34.380

Preparação das amostras: As rochas foram saturadas com água de formação dez vezes diluída (FW_(x10)). A saturação de água inicial (S_{wi}) igual a 10% foi estabelecida com a ajuda de um dessecador com sílica gel. Após o tempo de estabilização, as rochas foram montadas em um *coreholder* com 1000 psi de pressão de confinamento e saturadas com 2 volumes porosos (VP) óleo morto a 50°C em cada direção. Para obter uma molhabilidade representativa dos campos do pré-sal, foi necessária a restauração da molhabilidade das rochas, as rochas passaram pelo processo de envelhecimento, ou seja, elas foram envoltas em fita Teflon, colocadas em recipientes de aço inox chamados de células de envelhecimento e cobertas com óleo morto. As células com as amostras dentro foram levadas para uma estufa e aquecidas até 124°C por pelo menos 14 dias.

Ensaio de recuperação de óleo

O aparato experimental consiste em uma bomba Quixiz, quatro garrafas de aço inox, um *coreholder* de aço inox alocado dentro da estufa, um separador bifásico, uma *backpressure* de funcionamento de mola, duas *backpressures* de funcionamento com diafragma, uma bomba manual para controle da pressão de confinamento do *coreholder*, mantas térmicas, um transdutor de pressão *Crystal*, manômetros com ponteiro e uma câmera ligada a um computador para a captação de imagens da produção de óleo. O aparato usado nos testes de deslocamento forçado é ilustrado na Figura 1.

A linha tracejada verde representa a substituição do óleo morto pelo óleo projetado, que foi realizado injetando-se 2 VP em cada direção do *coreholder*. Ao final desta etapa, o *coreholder* com as amostras está preparado para a etapa de testes. A *backpressure* 1 mantém a pressão nas garrafas e no

coreholder a 5000 psi e a *backpressure* 2 mantém a pressão no separador a 2000 psi, o qual está a temperatura de 70°C.

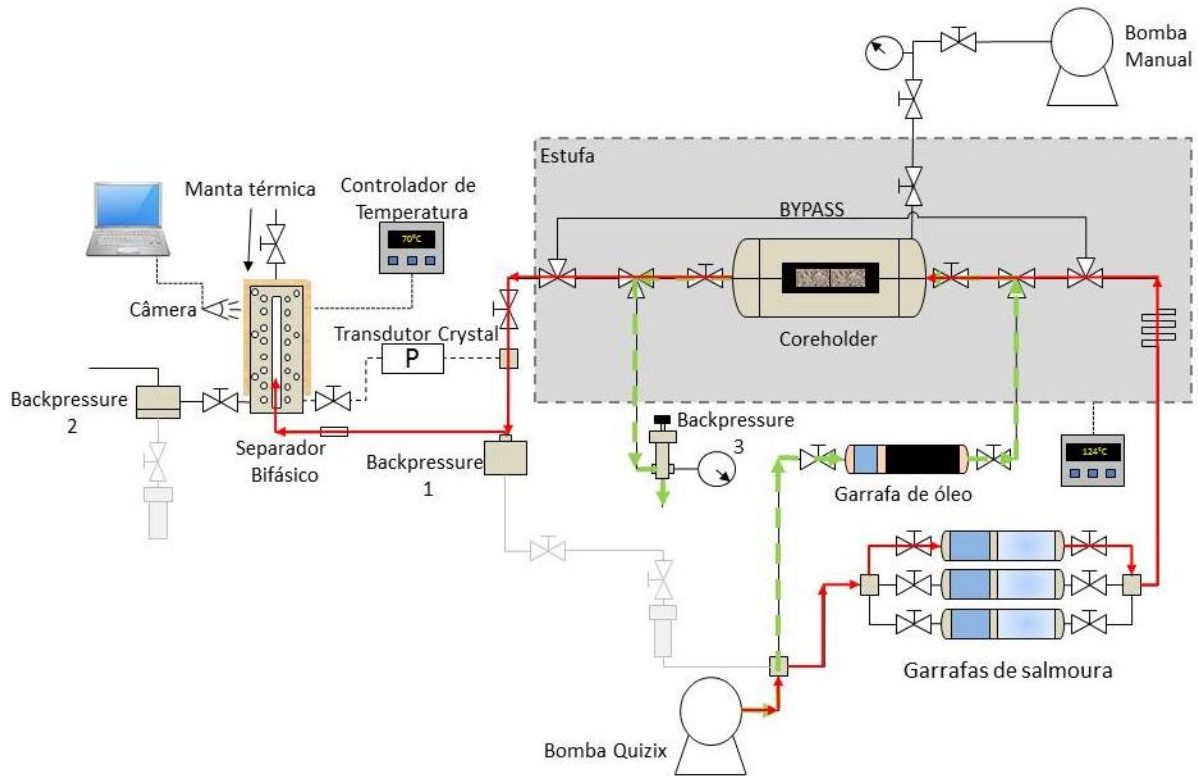


Figura 1 - Aparato experimental

Limpeza das rochas

Como os dois conjuntos de rochas foram utilizados para a execução dos testes, elas precisaram ser limpas entre cada ensaio. Para a limpeza, foi utilizado o equipamento *Soxhlet* com tolueno e metanol para a retirada do óleo e sais.

Determinação das curvas de permeabilidade relativa

O procedimento para determinação da pressão capilar é similar ao usado por Pintér e Bódi (2012), a partir de dados de testes com centrífuga. As curvas de permeabilidade relativas para os testes de deslocamento forçado foram levantadas usando as correlações de Brooks e Corey, mostradas nas Equações (1) e (2), onde λ é o índice de distribuição de poros, ou seja, uma característica da rocha, e S_w^* é a saturação de água normalizada nos testes de deslocamento forçado, dada pela Equação (3).

$$k_{rw} = (S_w^*)^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad (1)$$

$$k_{ro} = (1 - S_w^*)^2 \left[1 - (S_w^*)^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right] \quad (2)$$

$$S_w^* = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \quad (3)$$

Pires *et al.* (2017) realizaram testes de centrífuga em dolomitas similares às usadas neste trabalho, e obteve um valor de λ igual a 0,54. Este valor é característico do tipo de rocha e foi usado para determinação das curvas de permeabilidade relativa neste trabalho. Este método é apresentado como alternativo para quando não há dados de diferença de pressão para o teste de recuperação.

Resultados e Discussão

O maior objetivo desta pesquisa de deslocamento forçado foi determinar o efeito da salinidade da água de injeção na recuperação de óleo como métodos secundário e terciário. Todos os testes foram realizados à vazão constante de 0,1 ml/min. Foram injetadas três salmouras em cada teste, totalizando um valor de 12 VP injetados.

Os testes foram planejados como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento de testes

Teste	Sequência de salmouras	Rochas
Teste 1	$SW \rightarrow SW_{(x2)} \rightarrow SW_{(x10)}$	PAR 1
Teste 1D	$SW \rightarrow SW_{(x2)} \rightarrow SW_{(x10)}$	PAR 2
Teste 2	$SW_{(x2)} \rightarrow SW_{(x10)} \rightarrow SW_{(x50)}$	PAR 1
Teste 3	$SW_{(x10)} \rightarrow SW_{(x50)} \rightarrow SW_{(x100)}$	PAR 2

Os resultados dos ensaios podem ser observados na Figura 2. O Teste 1 foi realizado com o PAR 1, simulando uma recuperação com água de baixa salinidade em modo terciário. Devido a limitações operacionais, este foi o único teste a ser realizado à pressão de 4000 psi e confinamento de 5500 psi. O restante dos testes (Teste 1D, Teste 2 e Teste 3) foram realizados a pressão de 5000 psi e 6000 psi de confinamento. No Teste 1 - PAR1, a primeira salmoura injetada foi água do mar durante 4 VP e obteve uma recuperação de óleo de 14,06%, medido em relação à quantidade inicial de óleo na rocha. No modo terciário, injetou-se a água do mar diluída duas vezes ($SW_{(x2)}$), porém não houve recuperação de óleo incremental. O mesmo pode ser observado na terceira etapa de injeção, com água do mar diluída dez vezes ($SW_{(x10)}$).

O Teste 1D – PAR2 é uma duplicata do Teste 1, realizado com o Par 2. Assim como no Teste 1 – PAR1, a produção de óleo total não foi elevada. Após 4 volumes porosos de salmoura injetados, a água do mar recuperou 18,23% de óleo. A salmoura seguinte ($SW_{(x2)}$) recuperou adicionalmente 1,05% e a terceira salmoura de injeção $SW_{(x10)}$ recuperou apenas 0,35%. Portanto, a recuperação ao final de 12 volumes porosos injetados foi de 19,63%.

Os resultados do Teste 1 – PAR 1 e Teste 1D – PAR 2 estão consistentes, considerando as diferenças de pressão dos testes e as características das rochas. Apenas se observou recuperação de óleo considerável com a injeção da água do mar, enquanto nos ciclos de injeção seguintes não se denotaram evidências de alteração de molhabilidade.

O Teste 2 e Teste 3 foram realizados usando-se a água de baixa salinidade como método de recuperação secundário. O Teste 2 foi realizado utilizando novamente as amostras do PAR 1. A água do mar duas vezes diluída recuperou aproximadamente 27,33%, enquanto a injeção da salmoura $SW_{(x10)}$ teve uma produção incremental de 3,69%, e durante a injeção de $SW_{(x50)}$, produziu-se mais 0,78% de óleo. O volume de óleo total produzido foi então de 31,80%.

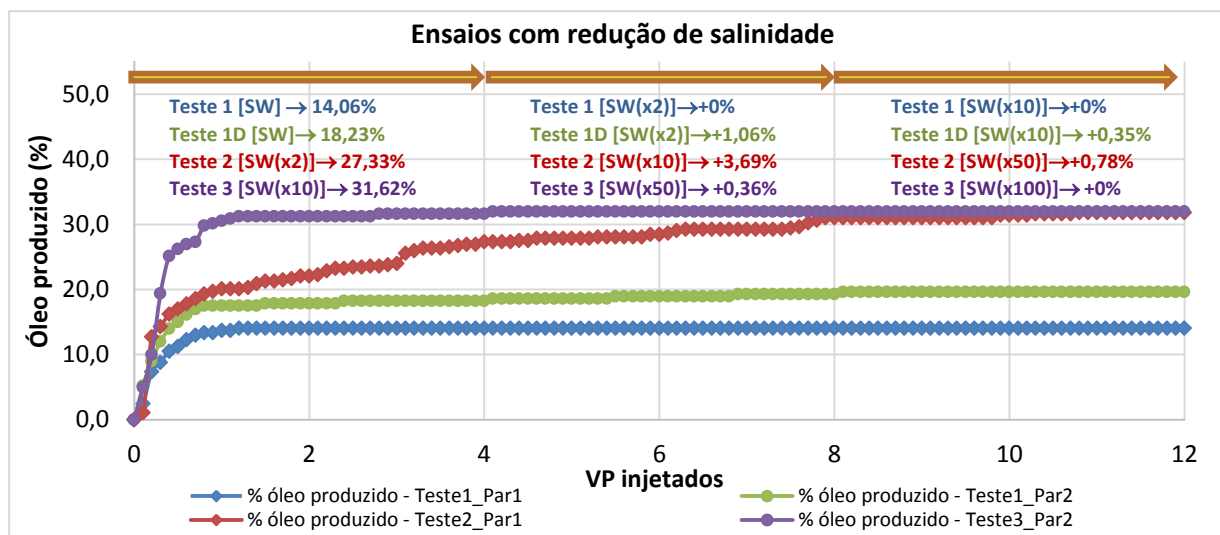


Figura 2 - Ensaio com redução de salinidade

Comparando o Teste 1 - PAR 1 e o Teste 2 - PAR 1 observa-se que a injeção de $SW_{(x2)}$ como primeira salmoura tende a ser mais eficaz que seguida de SW. Pela observação da taxa de recuperação ao longo das injeções, estes resultados deixam como inconclusivo se a recuperação adicional obtida após a primeira salmoura de injeção $SW_{(x2)}$ se deve à alteração da molhabilidade ou se é própria da taxa de recuperação lenta da rocha. O comportamento esperado de acordo com o mecanismo da troca iônica era que tanto o Teste 1 como o Teste 1D recuperassem maior quantidade de óleo quando a salinidade da água foi reduzida. Entretanto, a baixa recuperação de óleo com as salmouras no segundo e terceiro ciclo também pode ser explicada pela redução dos íons ativos na salmoura, resultados também observados por outros autores (Fathi *et al.*, 2010; Hamouda *et al.*, 2010). É importante observar que, a recuperação com a primeira água de injeção $SW_{(x2)}$ no Teste 2 foi cerca de 13% maior que a água do mar, no Teste 2.

O Teste 3 foi realizado usando-se as amostras do PAR 2 novamente. Podemos observar uma rápida recuperação de óleo com a primeira salmoura injetada, $SW_{(x10)}$, produzindo após 4 VP 31,62% da quantidade de óleo inicial da amostra. A salmoura seguinte, $SW_{(x50)}$, recuperou apenas 0,36%. A última salmoura, $SW_{(x100)}$, não obteve recuperação incremental. A recuperação de óleo total no Teste 3 então foi de 31,98%. Comparando-se o Teste 1D - PAR 2 e o Teste 3 - PAR 2, é possível afirmar que a recuperação de óleo pelo método secundário, onde se começa a injeção com água de baixa salinidade foi mais eficaz que como método terciário, assim como ocorreu nos testes com o PAR 1. A salmoura $SW_{(x10)}$ recuperou em torno de 13,4% a mais que o teste onde a primeira salmoura injetada foi SW.

Os efeitos da diluição da SW aparentemente são muito dependentes dos sistemas rocha/fluido e fluido/fluido. Enquanto que alguns autores afirmam que a água do mar diluída entre duas vezes e dez vezes apresenta os melhores resultados de recuperação de óleo, tanto em testes de embebição como testes de deslocamento forçado (Yousef *et al.*, 2011), outros autores não obtiveram recuperação incremental relevante com injeção de água de baixa salinidade e justificam os resultados pela redução dos íons ativos na salmoura (Hamouda *et al.*, 2010).

As curvas de permeabilidade relativa foram geradas usando as correlações de Brooks e Corey e são ilustradas nas Figura 3 aFigura 6. O objetivo das curvas é não somente obter informação do impacto na recuperação intermediária e final de óleo, como também fornecer dados de entrada para simulações que venham a acontecer no futuro. Para o Teste 1 - PAR 1, como não houve produção de óleo incremental nas águas seguintes, as curvas de permeabilidade relativa são equivalentes para as três salmouras. Nos outros testes, podemos observar que conforme a produção de óleo aumenta, as curvas tendem a se deslocar para a direita.

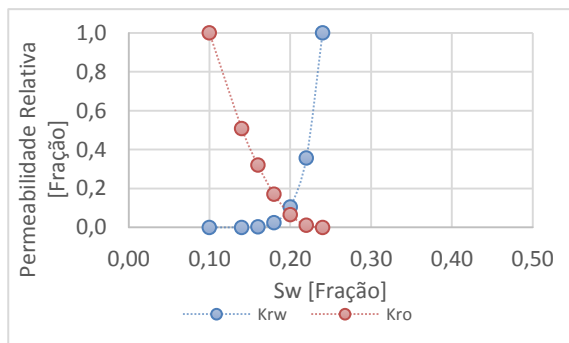


Figura 3 - Curvas de permeabilidade relativa do Teste 1 - PAR 1

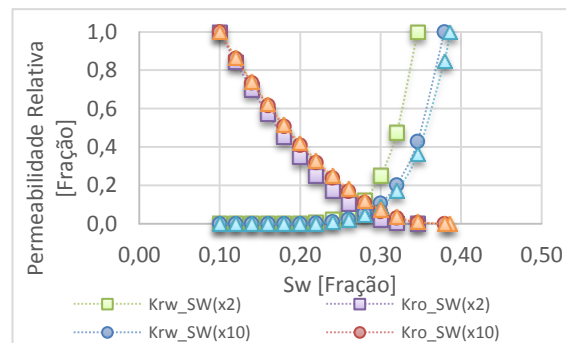


Figura 4 - Curvas de permeabilidade relativa do Teste 2 - PAR 1

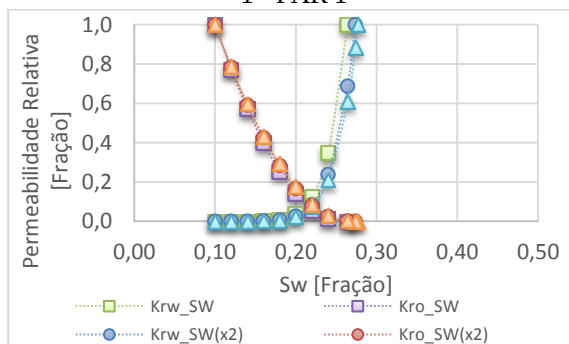


Figura 5 - Curvas de permeabilidade relativa do Teste 1D - PAR 2

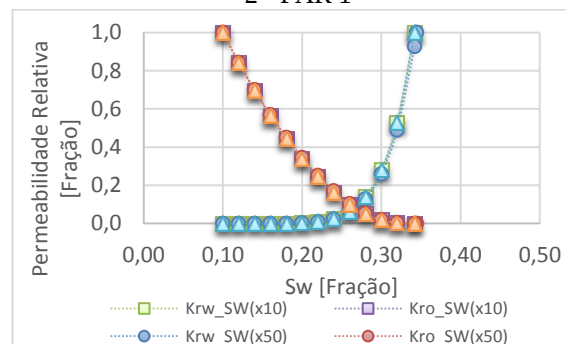


Figura 6 - Curvas de permeabilidade relativa do Teste 3 - PAR 2

Conclusões

Testes de deslocamento forçado em dolomitas provenientes de apilamento a condições de reservatório (5000 psi e 124°C) com salmouras de baixa salinidade em recuperação secundária e terciária foram. Com base no que foi observado, pudemos chegar às seguintes conclusões:

- No geral, a recuperação de óleo total foi baixa (menos de 40%) para todos os testes, em comparação a resultados de deslocamento forçado realizado por outros autores em condições mais brandas (Lima, 2016; Shehata *et al.*, 2014), que chegam a cerca de 60%.
- A injeção de água de baixa salinidade foi mais eficaz na recuperação secundária que terciária.
- As curvas de permeabilidade relativa servirão de dados de entrada para simulações no futuro e podem ser utilizadas para avaliar o impacto da injeção de salmoura de baixa salinidade não só na recuperação final de óleo, como também em pontos intermediários da curva.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Centro de Estudo de Petróleo (CEPETRO) da Universidade Estadual de Campinas e a Repsol Sinopec Brasil pelo fornecimento de materiais e suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ALOTAIBI, M.B., NASRALLA, R.A., NASR-EL-DIN, H.A. Wettability Challenges in Carbonate Reservoirs. Paper SPE 129972. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa. **Proceedings...** EUA: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2010.

AUSTAD, T. et al. Seawater as IOR Fluid in Fractured Chalk. Paper SPE 93000. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 2005. **Proceedings...** EUA: Society of Petroleum Engineers, n.1, 2005.

AUSTAD, T., et al. Conditions for a Low-Salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in Carbonate Reservoirs. **Energy & Fuels**, EUA, v. 26, p. 569-575, 2012a.

AUSTAD, T. Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR-Potential Using Smart Water. In: **Enhanced Oil Recovery Field Case Studies**. 1. ed. Texas Tech University: Elsevier, Cap. 13, p. 301-332. 2012b.

FATHI, S. J., AUSTAD, T., STRAND, S. Smart Water as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. **Energy & Fuels**, EUA, v. 24, p. 2514-1529, 2010.

HAMOUDA, A. A., et al. Possible Mechanisms for Oil Recovery from Chalk and Sandstones Rocks by Low Salinity Water (LSW). In: SPE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM, 19., 2014, Tulsa. **Proceedings...** EUA: Society of Petroleum Engineers, 2014. 3 v., 2.020 p.

LIMA, M. Efeito do Íon Sulfato na Injeção de Água de Baixa Salinidade Projetada em Carbonatos. **Dissertação de Mestrado**. Campinas, 2016.

PINTÉR, Á., BÓDI, T. Determination of Capillary Pressure and Relative Permeability Curves with a Novel Ultra Rock Centrifuge. **Geosciences and Engineering**, Vol. 1, 2012.

PIRES, L. O., et al. Petrophysical Characterization of Carbonates Heterogeneity. **OTC-28089-MS**. No Prelo 2017.

SHEHATA, A. M., ALOTAIBI, M. B., NASR-EL-DIN, H. A. Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Does the Salinity Matter? **Reservoir Evaluation & Engineering Society of Petroleum Engineers**, EUA, v. 17, n. 3, p. 304-313, 2014.

STRAND, S., HONSEN, E. J., AUSTAD, T. Wettability alteration of carbonates - Effects of potential determining ions (Ca^{2+} and SO_4^{2-}) and temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, EUA, v. 275, p. 1-10, 2005.

YOUSEF, A. A., et al. Laboratory Investigation of the Impact of Injection Water Salinity and Ionic Content on Oil Recovery from Carbonate Reservoirs. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, EUA, v. 14, n. 5, p. 578-593, 2011.

ZHANG, P., AUSTAD, T.; Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effects of Temperature and Potential Determining Ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 279, p. 179-187, 2006.