



Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS A BASE DE
TENSOATIVOS PARA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Valdir Cotrim Ribeiro Neto

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Natal / RN
Agosto / 2007

Valdir Cotrim Ribeiro Neto

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS A BASE DE
TENSOATIVOS PARA RECUPERAÇÃO
AVANÇADA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre.

Natal / RN
Agosto / 2007

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte
UFRN / Biblioteca Setorial de Engenharia Química

Ribeiro Neto, Valdir Cotrim.

Desenvolvimento de sistemas a base de tensoativo para recuperação avançada de petróleo / Valdir Cotrim Ribeiro Neto. - Natal, RN, 2007.

90 f. : il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-Orientadora: Afonso Avelino Dantas Neto.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Petróleo – Dissertação. 2. Tensoativo – Dissertação. 3. Tensão interfacial – Fluidos – Dissertação. 4. Petróleo – Processo de extração – Dissertação. 5. – Petróleo – Recuperação avançada – Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/BSEQ

CDU 665.6

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho a minha esposa Luísa
e a meus pais José e Cecília, que mesmo
a muitos quilômetros de distância
estão sempre presentes em minha vida.**

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Luísa por todo o apoio desde o dia que nos conhecemos.

Aos meus orientadores Professor Doutor Eduardo Lins de Barros Neto e ao Professor Doutor Afonso Avelino Dantas Neto, pelo constante incentivo, sempre indicando a direção a ser tomada nos momentos de maior dificuldade.

Ao Professor Doutor Alexandre Gurgel por aceitar integrar a banca da minha dissertação.

A Professora Doutora Tereza Neuma de Castro Dantas e a Doutora Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura pela cooperação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus bolsistas e amigos Auberan e Hermano pelo companheirismo e por toda ajuda no desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus amigos Douglas, Dine e Roberta por todo apoio que recebi desde o momento em que cheguei na cidade do Natal.

A todos os amigos que conheci nestes anos que passei no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Ao NUPEG e toda a comissão gestora do PRH-14, pelo apoio e estrutura física que possibilitaram a realização do trabalho.

A ANP pela bolsa concedida.

Ao PPGEQ, especialmente a funcionária Mazinha.

RIBEIRO NETO, Valdir Cotrim – Desenvolvimento de Sistemas a Base de Tensoativo para Recuperação Avançada de Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO

O petróleo é uma combinação complexa de várias séries de hidrocarbonetos, sendo as mais comumente encontradas as parafínicas, naftênicas e aromáticas. As recentes mudanças no cenário mundial, as grandes reservas de óleos pesados, bem como a escassez de descobertas de grandes campos de petróleo, indicam que em um futuro próximo a recuperação de óleo por métodos convencionais será limitada. Para aumentar a eficiência do processo de extração, faz-se uso dos métodos avançados de recuperação para agir nos pontos onde o processo convencional mostrou-se pouco eficiente. A injeção de solução de tensoativo, como um método avançado de recuperação mostra-se vantajosa, pois os tensoativos têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação. Este trabalho se propôs a estudar os efeitos dos parâmetros que influenciam as soluções de tensoativos, como: tipo de tensoativo, concentração micelar crítica e tensão superficial e interfacial entre os fluidos. As soluções com água do mar dos tensoativos PAN, PHN e PJN, por apresentarem menores tensões interfaciais com o petróleo e maior estabilidade com o aumento da temperatura e salinidade, foram estudadas em um aparato experimental para avaliação do fator de recuperação. Os testemunhos de arenito Botucatu foram submetidos a etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com água do mar e recuperação avançada com soluções de tensoativos. Os testemunhos apresentaram porosidade entre 29,6 e 32,0%, com permeabilidade média efetiva à água de 83 mD. O tensoativo PJN, com concentração de 1000% acima da CMC apresentou maior fator de recuperação, aumentando em 20,97% a recuperação do óleo original *in place* após a recuperação convencional com água do mar.

Palavras-chave: tensoativo, petróleo, recuperação avançada, CMC, tensão interfacial.

BANCA EXAMINADORA:

Membros:

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (presidente) (UFRN)

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (UFRN)

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (UFRN)

Prof. Dr. Alexandre Gurgel (UFV)

Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura (UFRN)

Data: 31/08/2007

ABSTRACT

Petroleum is a complex combination of various classes of hydrocarbons, with paraffinic, naphthenic and aromatic compounds being those more commonly found in its composition. The recent changes in the world scenario, the large reserves of heavy oils and also the lack of new discoveries of large petroleum fields are indications that, in the near future, the oil recovery by conventional methods will be limited. In order to increase the efficiency of the extraction process, enhanced recovery methods are cited in applications where conventional techniques have proven to be little effective. The injection of surfactant solutions as an enhanced recovery method is advantageous in that surfactants are able to reduce the interfacial tensions between water and oil, thus augmenting the displacement efficiency and, as a consequence, increasing the recovery factor. This work aims to investigate the effects of some parameters that influence the surfactant behavior in solution, namely the type of surfactant, the critical micelle concentration (CMC) and the surface and interface tensions between fluids. Seawater solutions containing the surfactants PAN, PHN and PJN have been prepared for presenting lower interfacial tensions with petroleum and higher stability under increasing temperature and salinity. They were examined in an experimental apparatus designed to assess the recovery factor. Botucatu (Brazil) sandstone plug samples were submitted to assay steps comprising saturation with seawater and petroleum, conventional recovery with seawater and enhanced recovery with surfactant solutions. The plugs had porosity between 29.6 and 32.0%, with average effective permeability to water of 83 mD. The PJN surfactant, at a concentration 1000% above CMC in water, had a higher recovery factor, causing the original oil *in place* to be recovered by an extra 20.97%, after conventional recovery with seawater

Keywords: surfactant, petroleum, enhanced recovery, CMC, interfacial tensions

ÍNDICE

1. Introdução	2
2. Aspectos teóricos	5
2.1. Petróleo	5
2.2. Propriedades das rochas e fluidos.....	7
2.2.1. Porosidade	8
2.2.2. Compressibilidade	9
2.2.3. Saturação	10
2.2.4. Molhabilidade.....	10
2.2.5. Permeabilidade	12
2.2.6. Granulometria.....	15
2.3. Arenitos	17
2.3.1. Arenito Botucatu	18
2.4. Processos de recuperação de petróleo	18
2.4.1. Métodos convencionais de recuperação	19
2.4.2. Métodos avançados de recuperação	19
2.4.3. Fator de recuperação.....	22
2.5. Tensoativos.....	23
2.5.1. Aplicação dos tensoativos	24
2.5.2. Classificação dos tensoativos	24
2.5.3. Propriedades dos tensoativos.....	27
3. Estado da arte	34
4. Metodologia experimental	38
4.1. Equipamentos utilizados.....	38
4.2. Materiais utilizados	39
4.3. Análise granulométrica.....	39
4.4. Determinação da porosidade	40
4.4.1. Curva de calibração do porosímetro.....	40
4.4.2. Determinação da porosidade dos testemunhos.....	41
4.5. Caracterização dos fluidos.....	41
4.6. Determinação da concentração micelar crítica.....	42
4.7. Determinação da tensão interfacial.....	42
4.8. Seleção das soluções de tensoativo	42
4.9. Preparação dos testemunhos.....	42
4.10. Injeção de fluidos.....	43
4.10.1. Saturação com água do mar.....	43
4.10.2. Saturação com óleo.....	44
4.10.3. Recuperação convencional	44
4.10.4. Recuperação avançada.....	45
4.10.5. Quantificação do petróleo recuperado.....	46
5. Resultados e discussões	48
5.1. Introdução	48
5.2. Granulometria do arenito.....	48
5.3. Análise de porosidade.....	50
5.4. Caracterização dos fluidos.....	51

5.5. Determinação da concentração micelar crítica.....	52
5.6. Determinação da tensão interfacial.....	55
5.7. Seleção das soluções de tensoativo	57
5.8. Sistema de injeção	58
5.8.1. Etapas de saturação.....	58
5.8.2. Etapa de recuperação convencional.....	61
5.8.3. Etapa de recuperação avançada	64
6. Conclusões	70
7. Referências bibliográficas.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo, segundo Unidades da Federação (ANP, 2007).	7
Figura 2. Seção transversal de uma amostra de rocha (Rosa <i>et al.</i> , 2006).	9
Figura 3. Efeito da variação da compactação natural sobre a porosidade (Rosa <i>et al.</i> , 2006). .	9
Figura 4. Distribuição de fluidos em um reservatório (Rosa <i>et al.</i> , 2006).	11
Figura 5. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pela água (Rosa <i>et al.</i> , 2006).12	12
Figura 6. Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo (Rosa <i>et al.</i> , 2006).12	12
Figura 7. Fluxo linear (Thomas, 2001).	14
Figura 8. Fluxo radial (Thomas, 2001).	14
Figura 9. Arredondamento e esfericidade dos sedimentos (Schumacher, 2000).	17
Figura 10. Principais métodos de recuperação avançada de petróleo (Monteiro e Chambriard, 2002).	20
Figura 11. Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica.	25
Figura 12. Representação esquemática do dodecanoato de sódio	25
Figura 13. Representação esquemática do N-dodecil-N,N-dimetil-betaína.	26
Figura 14. Estrutura do Triton X-100.	26
Figura 15. Tensoativo meso-iônico.	26
Figura 16. Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.	27
Figura 17. Representação esquemática de micelas diretas e inversas.	28
Figura 18. Influência da formação de micelas nas propriedades físicas de soluções de tensoativos iônicos (Gurgel, 2000).	29
Figura 19. Representação esquemática de atividades de moléculas anfífilicas.	29
Figura 20. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.	30
Figura 21. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}-(OC_2H_4)_7OH$ em água.	31
Figura 22. Sistema para análise de porosidade.	40
Figura 23. Ilustração do plugue preparado.	43
Figura 24. Representação do sistema para saturação com água do mar.	43
Figura 25. Representação do sistema para saturação de petróleo.	44
Figura 26. Representação do sistema para recuperação com água do mar.	45
Figura 27. Representação do sistema para recuperação com solução de tensoativo.	45
Figura 28. Distribuição granulométrica do arenito Botucatu.	49

Figura 29. Distribuição granulométrica cumulativa do arenito Botucatu.	50
Figura 30. Curva de calibração de volume ocupado pelo sólido no porosímetro.	51
Figura 31. CMC para o tensoativo PBN dissolvido em água do mar a 25°C.	53
Figura 32. CMC para o tensoativo PHN dissolvido em água do mar a 25°C.	53
Figura 33. CMC para o tensoativo PJN dissolvido em água do mar a 25°C.	54
Figura 34. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 1 a 25°C.	59
Figura 35. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 2 a 25°C.	59
Figura 36. Variação da pressão nas etapas de saturação para o plugue 3 a 25°C.	60
Figura 37. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 1 a 25°C.	62
Figura 38. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 2 a 25°C.	62
Figura 39. Variação da pressão para a recuperação convencional no plugue 3 a 25°C.	63
Figura 40. Eficiência de deslocamento para a recuperação convencional com água do mar a 25°C.	64
Figura 41. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 1 com o tensoativo PBN a 25°C.	65
Figura 42. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 2 com o tensoativo PHN a 25°C.	65
Figura 43. Variação da pressão para a recuperação avançada no plugue 3 com o tensoativo PJN a 25°C.	66
Figura 44. Eficiência de deslocamento para a recuperação avançada com diferentes soluções de tensoativos em água do mar a 25°C.	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição média do petróleo.	5
Tabela 2. Distribuição do tamanho das partículas.	16
Tabela 3: Faixas de BHL e suas aplicações.	32
Tabela 4. Equipamentos utilizados.	38
Tabela 5. Materiais utilizados na realização dos experimentos.	39
Tabela 6. Dados granulométricos do arenito Botucatu.	49
Tabela 7. Valores de volume e porosidade dos testemunhos analisados.	51
Tabela 8. Caracterização dos fluidos em estudo a 20°C.	52
Tabela 9. Quantidade de íons dissolvidos na água do mar.	52
Tabela 10. CMC para os tensoativos estudados, a 25°C.	55
Tabela 11. Tensão interfacial entre soluções de tensoativos não-iônicos e petróleo diluído em aguarrás a 25°C.	56
Tabela 12. Permeabilidade efetiva à água do mar a 25°C.	60
Tabela 13. Quantificação dos fluidos retidos nas etapas de saturação.	61
Tabela 14. Quantificação do petróleo após recuperação convencional.	63
Tabela 15. Quantificação do petróleo após recuperação avançada com diferentes tensoativos.	67
Tabela 16. Eficiências de deslocamento do óleo nos processos de recuperação.	68

NOMENCLATURA

D_{pi} - diâmetro médio entre a peneira em que o grão ficou retido e a peneira superior a esta (mm)

\bar{D}_{Sauter} - diâmetro médio Sauter

h - altura (m)

k - permeabilidade (mD)

k_o - permeabilidade efetiva ao óleo (mD)

k_g - permeabilidade efetiva ao gás (mD)

k_w - permeabilidade efetiva à água (mD)

k_{ro} - permeabilidade relativa ao óleo (mD)

k_{rg} - permeabilidade relativa ao gás (mD)

k_{rw} - permeabilidade relativa à água (mD)

L - comprimento (cm)

OOIP - óleo original *in place*

P - pressão (bar)

q - vazão (cm³/s)

r_w - raio interno do poço (m)

r_e - raio externo do poço (m)

S_g - saturação de gás

S_o - saturação de óleo

S_w - saturação de água do mar

V_g - volume de gás

V_o - volume de óleo

V_p - volume de poros

V_s - volume sólido (cm³)

V_{so} - volume sólido ocupado (cm³)

V_t - volume total

V_v - volume de vazios

V_w - volume de água

LETRAS GREGAS

γ - densidade relativa

ϕ - porosidade

ϕ_m - fração mássica dos grãos

σ_A - tensão de adesão

σ_{SO} - tensão sólido-óleo

σ_{SW} - tensão sólido-água

σ_{WO} - tensão água-óleo

θ_{WO} - ângulo de contato água-óleo

μ – viscosidade (cP)