



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0802390-5 B1



* B R F I O 8 0 2 3 9 0 B 1 *

(22) Data do Depósito: 09/07/2008

(45) Data de Concessão: 22/04/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO E MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO PESADO

(51) Int.Cl.: C09K 8/584.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS.

(72) Inventor(es): MÁRCIA CRISTINA KHALIL DE OLIVEIRA; GASPAR GONZÁLEZ MALDONADO.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO E MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO PESADO. A presente invenção descreve uma composição de microemulsão que compreende uma mistura de uma combinação de tensoativos e cotensoativos, uma fase oleosa e uma fase aquosa; e um método para recuperação avançada de petróleo pesado que compreende etapas de: injeção de um banco contendo a dita composição de microemulsão, injeção de um banco de uma solução polimérica, e injeção de água. Essa composição de microemulsão pode ser aplicada em reservatórios areníticos e carbonáticos, contendo óleos com valores inferiores a 22,30 API, em campos terrestres e marítimos.

COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO E MÉTODO PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO PESADO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está inserida no campo das composições químicas aplicadas em técnicas para recuperação de petróleo. Mais especificamente, a presente invenção descreve uma composição de microemulsão e um método que emprega a dita composição na recuperação avançada de petróleo pesado.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Grande parte do volume de óleo originalmente existente em uma jazida de petróleo permanece na rocha-reservatório sem ser recuperada, mesmo após o uso dos chamados métodos convencionais de recuperação de petróleo, tais como a injeção de água e a injeção imiscível de gás.

No caso de reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização destes métodos de recuperação não apresenta resultados satisfatórios. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, resultando em baixas eficiências de varrido e por conseqüência uma recuperação adicional normalmente muito baixa ou praticamente inexistente. Da mesma forma, altas tensões interfaciais entre a água e o óleo geram retenções de grandes quantidades de óleo na região invadida pela água. O fluido injetado não consegue retirar o óleo dos poros do reservatório dando como resultado baixas eficiências de deslocamento.

Esses são os dois principais aspectos que interferem nos processos de deslocamento de fluido por fluido e conseqüentemente são os pontos de atuação dos métodos especiais de recuperação, também chamados de métodos de recuperação avançada, que podem ser separados em métodos térmicos, químicos e biológicos. Dentre os métodos químicos utilizados para melhorar o fator de recuperação de reservatórios bastante

varridos por água, destaca-se a injeção de microemulsões como a tecnologia com grande potencial de recuperação.

O estado da técnica contém diversos exemplos de como funcionam esses métodos de recuperação, como a patente norte-americana **US 3,983,940** que descreve uma composição e um método de injeção de microemulsão em reservatório para recuperação de petróleo. A microemulsão proposta contém um óleo, refinado ou cru, uma fase aquosa (solução salina na concentração de 2,5%) e um ortoxileno sulfonato como surfactante.

Outro exemplo pode ser citado pela patente norte-americana **US 4,008,769** que descreve um método de recuperação avançada de petróleo de uma formação subterrânea pela injeção de uma microemulsão que compreende uma fase aquosa contendo ácidos orgânicos neutralizados extraídos do petróleo, além de um óleo e um co-surfactante.

A patente norte-americana **US 4,240,504** descreve um método de recuperação avançada de petróleo onde duas fases imiscíveis (uma microemulsão e uma aquosa) são injetadas simultaneamente na formação subterrânea.

O estado da técnica com relação a métodos de recuperação avançada de petróleo empregando microemulsões é vasto, entretanto necessita-se ainda de uma solução técnica para uma composição de microemulsão que seja viável economicamente para a recuperação de óleos pesados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve uma composição de microemulsão para recuperação avançada de petróleo pesado, que compreende uma mistura de:

- uma combinação de tensoativos e co-tensoativos;
- uma fase oleosa; e
- uma fase aquosa.

O interesse em microemulsões é baseado principalmente na alta capacidade de solubilização de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos, na sua grande área interfacial e na tensão interfacial ultra-baixa. Para sua preparação é requerida baixa energia, pois sua formação é espontânea e as suas características podem ser controladas pela temperatura e salinidade.

De acordo com uma metodologia preferida, um banco contendo a composição de microemulsão da presente invenção é injetado num reservatório contendo óleos pesados por meio de poços injetores seguido de um banco de uma solução polimérica. Por fim, o banco de solução polimérica é deslocado por meio de injeção de água enquanto o óleo pesado é recuperado por meio de poços produtores.

A injeção de microemulsão pode ser aplicada a uma grande variedade de condições de reservatórios e em geral, é empregada em todos os locais onde se utiliza a injeção de água e ainda naqueles onde a injeção de água não é recomendada por causa da dificuldade de mobilidade, como no caso de reservatórios de óleos pesados.

A composição de microemulsão aplicada de acordo com o método descrito na presente invenção é capaz de deslocar pelo menos 40% do óleo residual contido nos reservatórios após a aplicação de métodos convencionais de recuperação, podendo aumentar o fator de recuperação final para valores próximos de 80%. A presente invenção tem como campo de aplicação reservatórios de óleos pesados (valores inferiores a 22,3° API) em campos terrestres e marítimos.

25 BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A composição de microemulsão para recuperação avançada de petróleo pesado, objeto da presente invenção, será melhor percebida a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada ao desenho abaixo referenciado, o qual é parte integrante do presente relatório.

A **FIGURA 1** anexa ilustra a dispersão dos componentes da microemulsão para recuperação avançada de petróleo pesado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Uma microemulsão pode ser definida como uma dispersão de gotículas de um líquido (por exemplo, um óleo) em um segundo líquido imiscível (por exemplo, água) e estabilizada por um filme interfacial de moléculas de tensoativo. O diâmetro das gotas de uma microemulsão está compreendido em uma faixa de valores entre 10 nm a 100 nm.

Geralmente, além do tensoativo propriamente dito, o filme interfacial compreende um co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo emprego do tensoativo sozinho. A dispersão assim formada é opticamente transparente e termodinamicamente estável, dispensando a aplicação de energia advinda de agitação para a formação e manutenção de suas características. Além disso, a formação de uma microemulsão é independente da ordem de mistura dos componentes, entretanto, requer uma alta concentração de tensoativo/co-tensoativo, baixa tensão interfacial e um balanço hidrofílico-lipofílico adequado.

A recuperação de petróleos por injeção de água em reservatórios; e processo bastante conhecido no estado da técnica, possui baixa eficiência em reservatórios de petróleos pesados devido á diferença de mobilidade entre a água e o óleo. Com a adição de produtos tensoativos, sob a forma de microemulsão a recuperação é melhorada em decorrência da redução da tensão interfacial e da alteração da molhabilidade do meio poroso. Mas para que esse processo atinja seu objetivo com eficiência alguns parâmetros devem ser observados, entre eles a estabilidade e compatibilidade entre a microemulsão e os fluidos do reservatório, a adsorção do tensoativo no meio poroso e a viscosidade.

Assim, a presente invenção descreve uma composição de microemulsão para recuperação avançada de petróleo pesado, ou seja,

petróleo na faixa de valores inferiores a 22,3° API, que compreende uma mistura dos seguintes componentes dispersos de acordo com a Figura 1:

- uma combinação de tensoativos (1) e co-tensoativos (2);
- uma fase oleosa (3); e
- 5 - uma fase aquosa (4).

O tensoativo (1) utilizado pode ser formado por uma ou mais substâncias que podem ser selecionadas entre: um álcool láurico etoxilado (**ALE**) e um lauril éter sulfato de sódio (**LSS**). O co-tensoativo (2) utilizado pode ser selecionado entre o n-butanol e o sec-butanol.

10 A relação entre o co-tensoativo (2) e o tensoativo (1) pode variar entre 0,5 e 1,0 para manter a composição de microemulsão estável perante a salinidade apresentada em um determinado reservatório de óleo que se deseja recuperar. A quantidade da combinação de tensoativos (1) e co-tensoativos (2) adicionada na composição tem porcentagem em volume
15 em relação ao volume total da composição de microemulsão compreendida numa faixa de valores entre 15% e 30%.

A fase oleosa (3) presente na composição da microemulsão compreende uma fração de hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa de querosene e diesel. A fase oleosa (3) deve apresentar
20 propriedades químicas semelhantes a do petróleo a ser recuperado para garantir a solvência do mesmo.

A fase oleosa (3) tem porcentagem em volume em relação ao volume total da composição de microemulsão compreendida numa faixa de valores entre 10% e 30%.

25 A fase aquosa (4) da composição da microemulsão pode compreender água do mar ou água industrial, a depender da disponibilidade e da salinidade que se deseja ter na composição de microemulsão. A quantidade da fase aquosa (4) deve ser suficiente para completar 100% em volume da composição de microemulsão.

30 De acordo com uma metodologia preferida, um banco contendo a

composição de microemulsão da presente invenção é injetado num reservatório por meio de poços injetores seguido de um banco de uma solução polimérica de polissacarídeo de peso molecular elevado. Esse banco de solução polimérica atua na melhoria do varrido e na proteção do

5 banco de microemulsão. Por fim, o banco de solução polimérica é deslocado pela injeção de água enquanto o óleo pesado é recuperado por meio de poços produtores.

O banco contendo a composição de microemulsão pode ser injetado em volumes variando de 0,1 a 1 volume de poro (**VP**). Para o banco de

10 solução polimérica 0,1 volume de poro (**VP**) é suficiente para deslocar o banco contendo a composição de microemulsão e o banco de óleo dessorvido do meio poroso por redução da tensão interfacial.

A composição de microemulsão para recuperação avançada de petróleo pesado, aplicada de acordo com o método descrito na presente

15 invenção, maximiza a eficiência de recuperação de óleos na faixa de valores inferiores a 22,3° API, uma vez que é um excelente solvente para compostos orgânicos de alto peso molecular e complexos como, por exemplo, asfaltenos e resinas. Essa composição de microemulsão pode ser aplicada nos mais variados tipos de reservatórios, incluindo

20 reservatórios areníticos e carbonáticos.

EXEMPLO

A presente invenção pode ser mais bem entendida por intermédio do exemplo que se segue. O exemplo, entretanto, não é limitante da invenção.

25 A avaliação do desempenho da composição de microemulsão no processo de recuperação avançada de petróleos pesados foi realizada por simulação física em meio poroso consolidado (plugue) usando duas amostras de petróleo, sendo a primeira (Petróleo A) com 16,7° API e viscosidade de 267,3 mPa.s a 60°C, e a segunda (Petróleo B) com 19,7°

30 API e viscosidade de 55,4 mPa.s a 60°C.

A metodologia empregada foi realizada de acordo com as seguintes etapas:

a) saturação de um plugue com água a 60°C, para determinação do volume de poro (VP);

5 b) saturação do plugue com o petróleo até alcançar a saturação residual de água (S_{wr});

c) envelhecimento do petróleo no plugue por 24 horas a 60°C;

d) injeção de água do mar até atingir a saturação residual de óleo (S_{OR});

10 e) injeção de 0,10 VP de microemulsão na vazão de 1 cm³/min;

f) injeção de 0,10 VP de uma solução polimérica de polissacarídeo de elevado peso molecular, na concentração de 1000 ppm, e vazão de 1 cm³/min;

g) seguida de injeção de água do mar na vazão de 1 cm³/min.

15 Foi quantificado o volume de óleo removido para avaliar a eficiência de recuperação de óleo durante o processo de injeção de microemulsão e determinar o fator de recuperação de óleo (FR).

Na Tabela 1, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de injeção de microemulsão no meio poroso.

20

TABELA 1

Resultados obtidos no ensaio de recuperação em meio poroso consolidado.

Parâmetro	Símbolo	PetróleoA	PetróleoB
Volume Poroso	VP	17,73 cm ³	17,75 cm ³
Permeabilidade absoluta ao ar	K_{ar}	1573 mD	1654 mD
Permeabilidade absoluta a água	K_w	512 mD	962 mD
Permeabilidade ao óleo na saturação de água irreduzível	$K_{O(swr)}$	741,6 mD	249,2 mD
Saturação residual de água	S_{wr}	23,86%	40,28%
Volume inicial de água	Vw	4,21 cm ³	7,14 cm ³

Saturação inicial de óleo	Soi	76,14%	59,72%
Volume inicial de óleo	Vo	13,5 cm ³	10,6 cm ³
Tempo de envelhecimento do óleo no plugue.	t _o	24 horas	24 horas

Injeção de água do mar até S_{OR}

Temperatura	T	60°C	60°C
Saturação final de água antes do tratamento*	S _{wfa}	60,52%	68,45%
Volume de água final antes do tratamento*	V _{wfa}	10,73 cm ³	12,15 cm ³
Volume de óleo recuperado	V _{o(desl)}	6,5 cm ³	5,0 cm ³
Volume de óleo final antes do tratamento*	V _{ofa}	7,0 cm ³	5,6 cm ³
Permeabilidade a água na saturação residual de óleo	K _{w(s_{or})}	28,5 mD	2,89 mD
Fator de recuperação	FR	48,1 %	47,2%

Injeção de microemulsão

Temperatura	T	60°C	60°C
Número de volume de poro deslocado	N _p	0,10	0,10
Saturação final de água depois do tratamento*	S _{wfd}	76,88%	79,15%
Volume de água final depois do tratamento*	V _{wfd}	13,63 cm ³	15,45 cm ³
Volume de óleo final depois do tratamento*	V _{ofd}	4,10 cm ³	2,30 cm ³
Volume de óleo recuperado no tratamento*	V _{o(desl)}	2,90 cm ³	3,30 cm ³
Permeabilidade a água na saturação residual de óleo	K _{w(s_{or})}	37,5 mD	7,5 mD
Fator de recuperação tendo como base o óleo inicial	FR _i	21,5%	31,1%
Fator de recuperação tendo como base o óleo residual após injeção de água do mar	FR _R	41,4%	58,9%
Fator de recuperação final (após a injeção de água do mar e da microemulsão)	FR _F	69,6%	78,3%

*O Tratamento citado na tabela 1, se refere à injeção de: 0,10 VP da composição de microemulsão (27% tensoativo/co-tensoativo, 10% fase oleosa e 63% de fase aquosa); 0,10 VP de solução polimérica (1000 ppm em água doce); e injeção de água. A referida composição de
5 microemulsão tem aparência límpida e transparente, com viscosidade de 5,3 mPa.s a 60°C. A tensão interfacial entre a composição de microemulsão e a amostra de “Petróleo A” é de 0,01 dina/cm.

Como pode ser observado, na Tabela 1, a recuperação do óleo pelo método de injeção de água do mar promoveu um fator de recuperação de
10 até 48% do óleo do meio poroso, atingindo assim a sua saturação de óleo residual. Este fator de recuperação é um valor baixo em virtude da desfavorável razão de mobilidade decorrente da viscosidade dos óleos. Em testes semelhantes com petróleos de baixa viscosidade, onde o fator de mobilidade está em torno de 20, obtém-se geralmente um fator de
15 recuperação com água da ordem de 60% - 70%. Foi observado também que quando o fator de mobilidade é elevado, a produção de óleo é encerrada após o “*breakthrough*”, momento em que o fluido deslocante, neste caso a água, atinge o poço produtor e começa a apenas circular.

Visando aumentar o fator de recuperação do sistema foi realizada a
20 injeção de 0,10 VP de microemulsão, seguida por 0,10 VP de solução de polímero, cujo objetivo é proteger o banco da microemulsão bem como melhorar a área varrida. Cabe destacar, que a solução de polímero não atua na saturação de óleo residual. Foi observado então que a injeção de microemulsão proporcionou uma recuperação adicional de 41% do
25 “Petróleo A” contido no meio poroso. Considerando o volume total de óleo inicial este tratamento apresentou uma recuperação de 21%. Resultados ainda melhores foram obtidos para o “Petróleo B”, onde a microemulsão promoveu uma recuperação adicional de 59%. Valores estes considerados excelentes, obtidos com apenas 0,10 VP, pois geralmente os métodos de
30 recuperação conhecidos no estado da técnica usam volumes de tratamen-

to acima de 1 VP.

5 Cabe ressaltar que o efluente produzido neste processo é água e óleo não emulsionados. Os fluidos eluídos mostram que o óleo residual produzido apresenta baixa tensão interfacial, demonstrando que o banco da solução polimérica cumpre sua função de proteger o banco de microemulsão.

10 A rápida mobilização do óleo, alta eficiência, estabilidade e possibilidade de ajuste de viscosidade pela alteração da concentração dos tensoativos/co-tensoativos são as vantagens da utilização desta composição de microemulsão na recuperação avançada de petróleo pesado.

15 A descrição que se fez até aqui da composição de microemulsão e método para recuperação avançada de petróleo pesado, ou seja, na faixa de valores inferiores a 22,3° API, objetos da presente invenção, deve ser considerada apenas como possíveis concretizações, e quaisquer características particulares nelas introduzidas devem ser entendidas apenas como algo que foi descrito para facilitar a compreensão. Desta forma, não podem de forma alguma ser consideradas como limitantes da invenção, a qual está limitada ao escopo das reivindicações que seguem.

REIVINDICAÇÕES

1- COMPOSIÇÃO DE MICROEMULSÃO, QUE COMPREENDE UMA MISTURA DE:

- uma combinação de tensoativos e co-tensoativos;
- 5 - uma fase oleosa; e
- uma fase aquosa;

caracterizada por:

- 10 - a combinação de tensoativos e co-tensoativos, compreender, pelo menos, um tensoativo selecionado entre um álcool láurico etoxilado (**ALE**) e um lauril éter sulfato de sódio (**LSS**) e, pelo menos, um co-tensoativo selecionado entre n-butanol e sec-butanol, ter porcentagem em volume em relação ao volume total da microemulsão compreendida numa faixa de valores entre 15% e 30%, e apresentar uma relação entre os ditos co-tensoativos e os ditos tensoativos variando entre 0,5 e 1,0;
- 15 - a fase oleosa compreender hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa do querosene e diesel e ter porcentagem em volume em relação ao volume total da microemulsão compreendida em uma faixa de valores entre 10% e 30%;
- 20 - a fase aquosa compreender, pelo menos, uma fonte selecionada entre água do mar e água industrial e ser suficiente para completar 100% em volume da microemulsão;
- o diâmetro das gotas da microemulsão estar compreendido na faixa de 10 nm a 100 nm.

2- Método para recuperação avançada de petróleo pesado, utilizando a microemulsão da reivindicação 1, **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

- 5 a) promover o contato entre um petróleo pesado, com valores inferiores a 22,3°API, contido num reservatório, com uma microemulsão, com composição conforme reivindicação 1, por meio de injeção em poços injetores perfurados, no dito reservatório, de um banco contendo a dita microemulsão;
- 10 b) deslocar o banco contendo a microemulsão por meio de subsequente injeção de um banco de uma solução polimérica;
- c) deslocar o banco de solução polimérica por meio de subsequente injeção de água;
- d) recuperar o petróleo pesado por meio de poços produtores perfurados no dito reservatório.
- 15 3- Método de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** o banco contendo a microemulsão ser injetado na faixa de 0,10 a 1 volume de poro.
- 4- Método de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** o banco de solução polimérica ser injetado até 0,10 volume de poro.
- 20 5- Método de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** a solução polimérica compreender um polissacarídeo de peso molecular elevado

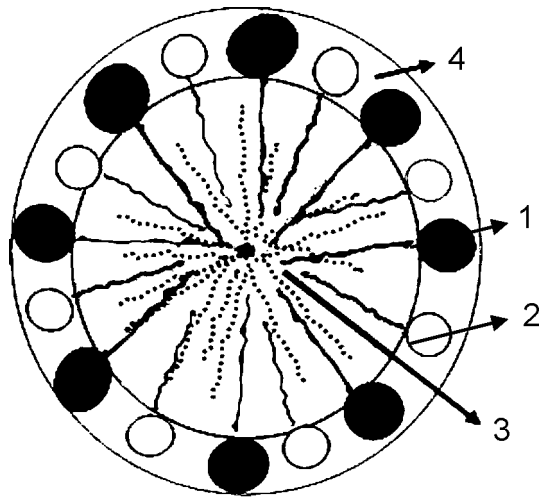


FIG. 1