

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO (EOR) COM ASSOCIAÇÕES DE FLUÍDOS DE NATUREZAS QUÍMICAS DIFERENTES

Landson Soares Marques¹; Plinio Rodrigo Cola¹; Lauro Tiago S. Santos¹; Alexandre Kamei Guimarães¹; Cristina M. Quintella¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (land_ubfa@hotmail.com)

Rec.: xx.xx.xxxx. Ace.:xx.xx.xxxx

RESUMO

A contínua produção de petróleo leva a que campos se tornem maduros, ou seja, estejam em estágio avançado de recuperação, tornando-se necessário métodos para retirada do óleo residual através da recuperação avançada (EOR). Uma das soluções é associar fluidos de naturezas químicas diferentes como polímeros para regular a viscosidade do fluido de injeção, surfactantes para promover uma melhor interação entre o fluido injetado e o petróleo. Este trabalho foca EOR com polímeros associados a surfactantes, destacando o poli etileno glicol com surfactantes diversos. Visa o mapeamento patentários sobre desenvolvimento tecnológico. depósito de patentes, tecnologias, métodos e as dificuldades.

Palavras chave: Petróleo. Polímero. Surfactante. Recuperação.

ABSTRACT

The continuous production of oil generates mature fields in advanced stages of recovery, requiring methods to remove through enhanced oil recovery (EOR). One of the solutions is the used of mixed fluids containing fluids with different chemical natures as polymers to regulate the viscosity and surfactants to increase the oil water interaction, among others. This work focuses EOR with polymers associated with surfactants, specially the association of polyethylenoglycol with several surfactants. It aims the technologic assessment of technologic development, patent filing, technologies, methods and the drawbacks.

Key words : Oil. Polymer. Surfactant. Recovery.

Área tecnológica: Recuperação de petróleo.

INTRODUÇÃO

Ao decorrer da história da humanidade, o petróleo esteve sempre presente, desde a Antiguidade Clássica até a atualidade, sendo nesta mais evidente, com a produção em escala industrial iniciada em meados do século XIX.

Durante o período greco-romano, por exemplo, houve uso das propriedades incandescentes do petróleo, para iluminação ou até para fins bélicos, por exemplo, na invasão persa à Atenas. Já no Egito, os egípcios usavam petróleo para embalsamar e, assim, preservar, as múmias.

No ano de 1859, Edwin Drake foi contratado pela “Pennsylvania Rock OilCompany”, que mais tarde seria renomeada “SenecaOilCompany”, para investigar um possível poço de petróleo em Titusville, na Pennsylvania (QUINTELLA et. al., 2005).

Ele foi responsável pela primeira perfuração de um poço de petróleo utilizando máquinas a vapor. Isto marcou o início da produção em larga escala do petróleo e seus derivados, e a crescente descoberta de possíveis utilidades para eles. Atualmente, o petróleo é matéria-prima para uma variedade de bens, desde roupas à combustíveis. Ele se tornou essencial para nosso estilo de vida.

Tornou-se necessário o estudo das técnicas de Recuperação Avançada, em inglês Enhanced Oil Recovery (EOR), com a finalidade de remediar a queda na produção de petróleo que segue após a recuperação secundária. O campo de pesquisa atual de EOR pode ser dividido, grosso modo, em quatro setores.

O primeiro é a injeção de gás no reservatório, como CO₂, podendo aumentar a pressão do gás no reservatório e assim simular um êmbolo, ou liquefazer o gás, e injetá-lo na forma líquida, para que ele se expanda naturalmente dentro do reservatório e empurre o óleo residual (MUSSE, 2009).

O segundo é térmico, com o uso de vapores, e até combustões in situ.

O terceiro é caracterizado pelo uso de microorganismos, os quais têm a finalidade de reagir com os fluidos dentro do reservatório, e assim produzir surfactantes ou polímeros, para auxiliar a recuperação (LU, 2004).

E o quarto, o qual será dado ênfase nesta prospecção, é o uso de agentes químicos, para promover uma melhor interação entre as soluções a serem injetadas e o óleo contido no reservatório (TERRY, 2001). Referente a este quarto setor, os agentes químicos que serão dados maior importância serão os polímeros e os surfactantes.

Os polímeros tem a finalidade de regular a viscosidade da água, aproximando-a ao do petróleo, controlando a mobilidade da água e ao mesmo tempo aumentando a eficiência de varrido. (GRADES, 2004), (QUINTELLA, 2007). Assim, a água não tomará os caminhos preferenciais até os poços de produção, evitando o efeito de “fingering” (MARQUES, 2011).

Já os surfactantes agem como sabonetes, pois moléculas surfactantes têm uma cabeça hidrofílica e cauda lipofílica que confere a propriedade de mover-se para a interface entre petróleo e água, e isso faz com que as tensões interfaciais, entre o petróleo e a água, diminuam em função da criação de micro emulsões no reservatório (QUINTELLA, 2008).

Um exemplo no qual podemos ver a aplicação dessas propriedades é no uso de soluções ASP (alcalino, surfactante e polímero), a qual combina os efeitos do polímero e do surfactante, aliado a um alcalino que terá a função de reduzir a adsorção do surfactante no interior da formação, e poderá também formar sabão in situ, um surfactante aniônico, amplificando a capacidade de obtenção de óleo (ABADLI, 2012).

Segundo Quintella et al, (2009), houve um fator de recuperação de 70% de óleo, quando esse tipo de solução foi utilizada.

METODOLOGIA OU ESCOPO

A metodologia de pesquisa consistiu no uso da palavra-chave Recover*, com o intuito de filtrar as patentes, e agregá-las exclusivamente para o uso métodos de EOR, aliada à combinação de códigos da forma que se segue: E21B43and(C09K8/588 or C09K8/584).

O código E21B43 se refere à métodos de obtenção de óleo, gás ou água de poços. A combinação “or” dos dois códigos C09K8/588 e C09K8/584 teve a finalidade de abranger essa prospecção, pois C09K8/588 representa composições utilizando somente polímeros específicos, e C09K8/584 está atrelado ao uso de surfactantes específicos. Logo, o “or” englobou tanto a utilização de polímeros quanto a de surfactantes para a recuperação avançada.

A base de dados escolhida foi a European Patent Office (EPO) que é uma base mundial de acesso livre usualmente escolhida para varredura de tecnologias.

Tabela 1 - Tabela de escopo de pesquisa

Recover*	E21B43	E21B43/16	C09K8	C09K8/58	C09K8/584	C09K8/588	Result.
	X						99.526
		X					6.043
					X		2.756
						X	2.152
							25.935
	X		X				15.378
	X			X			656
	X				X		1.271
	X					X	638
		X	X				1.079
		X		X			191
		X			X		121
		X				X	102
X	X				X	X	605
		X					5
Total							605

Fonte: Autoria própria, 2013.

C09K8/584 - Compositions for drilling of boreholes or wells; Compositions for treating boreholes or wells, e.g. for completion or for remedial operations, Compositions for enhanced recovery methods for obtaining hydrocarbons, i.e. for improving the mobility of the oil, e.g. displacing fluids, characterized by the use of specific surfactants.

C09K8/588 - Compositions for drilling of boreholes or wells; Compositions for treating boreholes or wells, e.g. for completion or for remedial operations, Compositions for enhanced recovery methods for obtaining hydrocarbons, i.e. for improving the mobility of the oil, e.g. displacing fluids, characterized by the use of specific polymers.

E21B43- Methods or apparatus for obtaining oil, gas, water, soluble or meltable materials or a slurry of minerals from wells.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

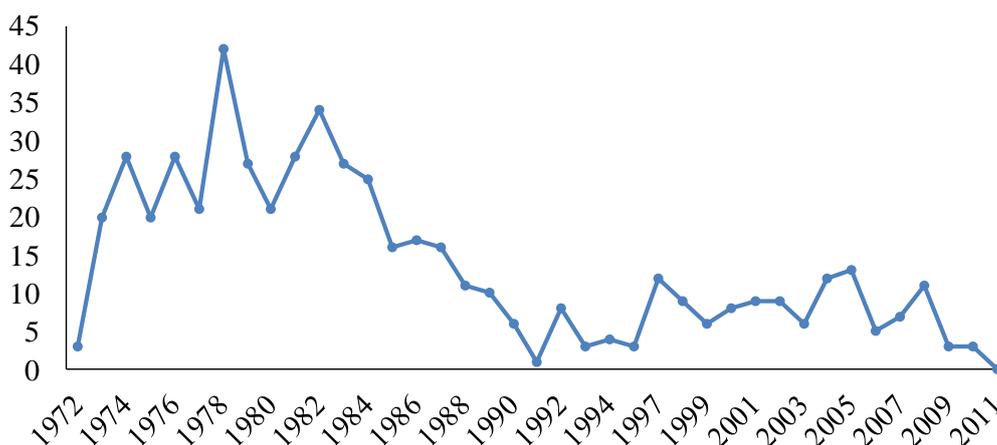
Dentre as patentes analisadas, podemos perceber, através da Figura 1, três momentos distintos na deposição das mesmas.

A primeira corresponde à Década de 70 e início da década de 80, na qual se concentra o maior número de patentes produzidas.

A segunda começa nos meados da década de 80 até o ano de 2009, marcada por uma grande queda, de meados da década de 80 até 1990, seguida por uma relativa progressão linear até 2009.

E a terceira caracteriza-se à partir de 2009, na qual há outra queda brusca, que pode ser atribuída a que não esteja sendo um capo ativo tecnologicamente.

Figura 1 - Evolução anual na deposição das patentes (1972-2011)



Fonte: Autoria própria, 2013.

Pressupõe-se que a maior concentração de patentes está na primeira fase devido à crise do petróleo dos anos 1973, com o embargo do óleo por parte dos países árabes membros da OPEC, e de 1979. Durante este período, explicitou-se a dependência que o mundo tinha dos países árabes quando se tratava de petróleo, especialmente os Estados Unidos. Aliado a isso, houve um acréscimo grande de valor no óleo. Possivelmente estes fatores acarretaram numa maior procura por independência energética, que fomentaria maiores investimentos nas áreas de pesquisa de métodos para aumentar a produção.

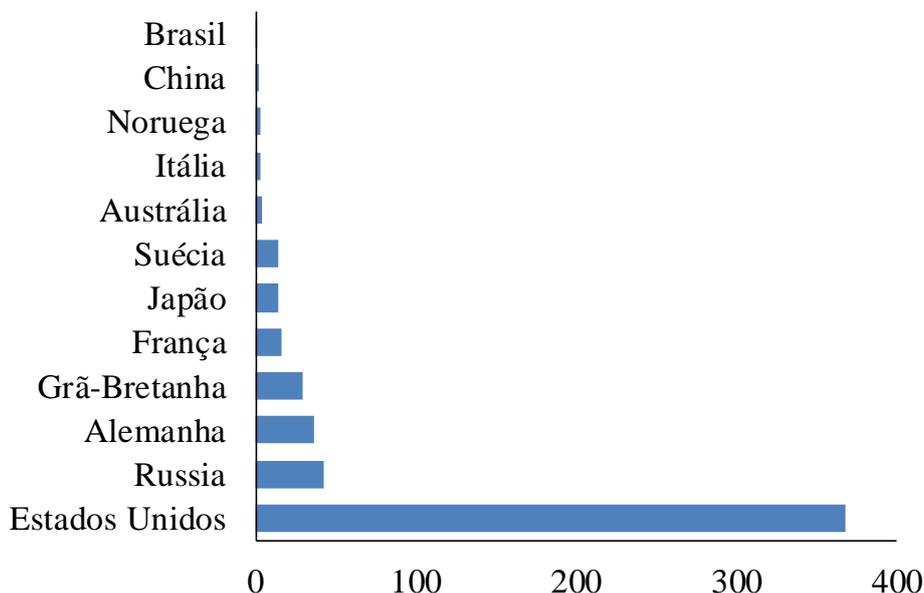
Segundo Maugeri (2006) na revista Forbes, a partir de meados da década de 80, houve uma queda contínua no preço do barril de petróleo, continuando até o começo do século XXI. Nos anos 1986 e 1998/1999 este valor estava inferior à U\$ 10. Percebe-se, pela Figura 1, que a segunda fase é marcada por um declínio na quantidade de patentes depositadas, e após isto, houve um crescimento linear, porém, bem gradual. Há de se levar em conta também o custo-benefício do uso de espécies

químicas para a recuperação, o qual é um dos desafios da respectiva área (ELRAIES et al., 2012). Assume-se que, em consequência da queda de preços do petróleo, e, portanto, do custo-benefício desfavorável, houve uma diminuição de investimentos nesta área, diminuindo em recuperação e na produção de patentes.

Por volta do ano de 2007, a Petrobras anunciou a descoberta do petróleo na camada do pré-sal. Como o volume descoberto foi de grandes dimensões, é provável que isto despertasse o interesse de outros países. Estes iriam começar a prospectar sobre poços offshore em águas profundas e tivessem capacidades semelhantes, e investir mais nesse segmento. Aliado a isso, a competição com combustíveis mais econômicos e novas fontes de energia fizeram o óleo perder mercado globalmente (FINLEY, 2012). Todos esses fatores resultariam numa diminuição de investimentos em estudos de extração onshore, e assim uma diminuição no número de patentes produzidas. Isto estaria de acordo com o terceiro momento percebido no gráfico.

Através da Figura 2, podemos claramente destacar os Estados Unidos da América como maior inventor de patentes na área. Ele produziu aproximadamente 69% das patentes totais depositadas. Em 2011, os Estados Unidos eram o maior consumidor do mundo de petróleo. Para atender essa demanda, faz-se necessário aumentar o rendimento da produção de óleo. Este é um possível fator pelo qual os Estados Unidos lideram no número de patentes feitas.

Figura 2 - Depósito de patentes por países



Fonte: Autoria própria, 2013.

Uma patente interessante, a qual o número de aplicação é EP19900201894, relata o uso de um sal ácido de alkylxylenesulfonato como surfactante primário e o uso de polyethyleneglycol, de peso molecular variando entre 200 e 1200 (idealmente 400), atuando como agente de sacrifício para preservar as propriedades surfactantes do sal ácido. O polyethyleneglycol pode atuar como polímero, mas nesta patente é dado ênfase ao seu caráter de agente superficial.

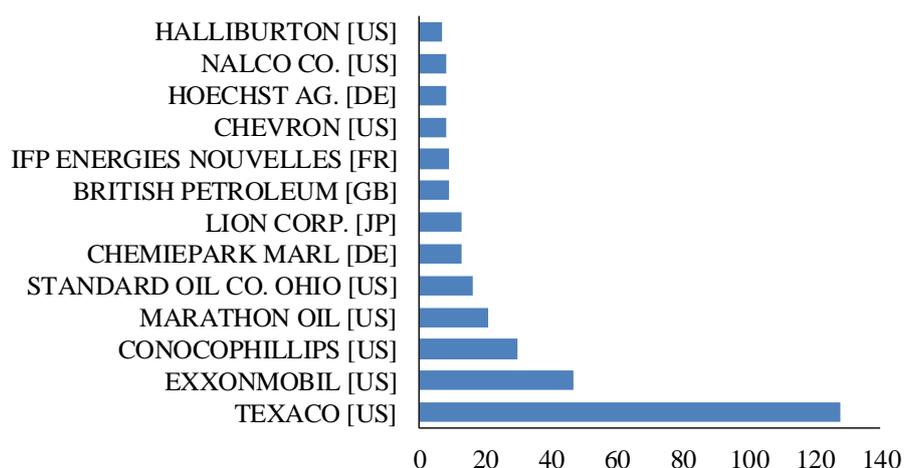
A Rússia está na segunda posição e segundo o Energy Information Administration (EIA, 2011), ela se destaca como segunda maior produtora de óleo e detentora da nona maior reserva de petróleo do mundo. A economia da Rússia, que é fortemente energética, depende da comercialização dessas fontes energéticas, como óleo e gás natural. Isso poderia ser correlacionado à sua colocação como segunda maior depositante, pois ela necessita manter um nível de produção de óleo elevado para poder manter essa posição de liderança no mercado.

Um fato interessante é a presença do Japão nesta sexta colocação. Esse país se encontra em região de colisão de placas tectônicas na qual a placa do pacífico entra em subsidência com relação a placa eurásiana. Com isso lhe conferindo uma área restrita, e dividida ainda com a Coreia pelos acordos de zonas econômicas exclusiva (ZEE), formação de rochas permoporosa carbonárias. Mas isso não impediu que o Japão se desenvolvesse tecnologicamente e em pesquisa na área de extração e EOR em parceria com outros países como a China, Malásia e até países o leste africano (Quênia) em blocos exploratórios da JX Nippon e pesquisas da Lion Corporation. Minimizando assim sua dependência de fontes energéticas como o carvão mineral e nuclear.

Na pesquisa feita, encontrou-se uma patente brasileira da Petróleo Brasileiro S.A, a qual foi depositada em 2010, trata da recuperação de óleo pesado através de uma composição de micro emulsões, na qual interagem óleo e água pelo uso de surfactantes, pertencentes ao grupo dos ELA e dos SLES, e co-surfactantes. O surfactante tem a função de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, e o co-surfactante reduz ainda mais essa tensão. Em seguida injeta-se água salina para deslocar o óleo. Para otimizar ainda mais o uso dessa composição, injeta-se uma solução de polímeros com peso molecular entre 500 e 1.000.000, antes da injeção da água salina. Isto irá proteger a composição contendo micro emulsões e criará maior eficácia para a água salina fazer a drenagem do óleo.

Na Figura 3, percebe-se que as empresas estadunidenses lideram a produção de patentes. Dentre estas, há uma discrepância muito grande entre a Texaco e as outras.

Figura 3 - Depósito de patentes por empresas



Fonte Autoria própria, 2013.

A Texaco lidera com 128 patentes, enquanto todas as outras empresas possuem menos de 50 cada uma.

A necessidade energética dos Estados Unidos pode ter promovido essa intensiva busca por métodos de recuperação avançada.

Porém, apesar da liderança dos Estados Unidos, observa-se uma heterogeneidade das empresas que se destacaram, contendo empresas dinamarquesas (ChemieparkMarl e Hoecht AG.), japonesas (Lion Corp.) e britânicas (British Petroleum).

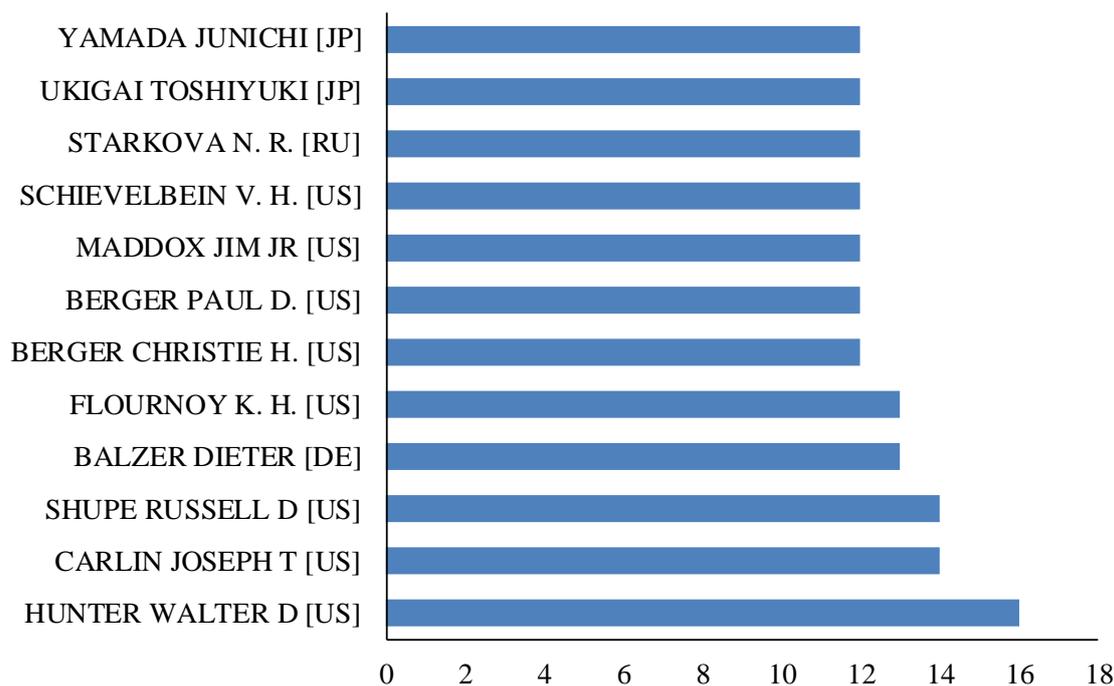
O destaque da empresa japonesa Lion Corp. reforça a idéia de que o Japão, apesar de não ter locais adequados para extração de óleo, está produzindo tecnologias para extração e pesquisa em EOR.

É perceptível na Figura 4, que a maioria é dos Estados Unidos, com 92 patentes das 532 analisadas, sendo responsável por 18%. Hunter Walter D. se destaca com 16 patentes, seguido por outros dois autores estadunidenses, Carlin Joseph T. e Shupe Russell D., empatados com 14 cada.

O número elevado de autores que têm como aplicante a Texaco, como foi o caso dos citados anteriormente, foi o que concebeu a disparidade entre ela e as outras empresas, visto na Figura 3.

Apesar da maioria estadunidense, têm-se um autor dinamarquês (Balzer Dieter), um russo (Starkova N. R.) e dois japoneses, Yamada Junichi e Ukigai Toshiyuki.

Figura 4 - Depósito de patentes por inventores



Fonte: Autoria própria, 2013.

A Figura 5 apresenta as conexões entre os autores das patentes estudadas.

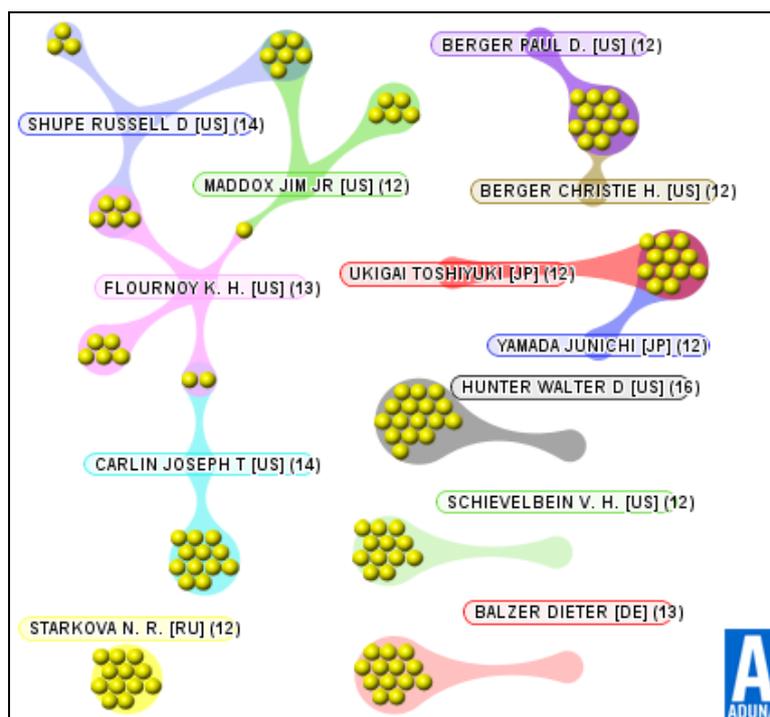
Merece destaque Hunter Walter D. por possuir o maior número de patentes e ter produzido tudo por conta própria.

Nos trabalhos realizados em conjunto, percebe-se uma interconexão, no canto superior direito da Figura 4, entre Shupe Russell D., Maddox Jim Jr., Flournoy K. H. e Carlin Joseph T.

Pode-se inferir que, como todos produziram trabalhos tendo como aplicante a Texaco, essas interconexões foram resultado de pesquisas desenvolvidas dentro da empresa, na qual houve a possibilidade de trabalho e pesquisa em conjunto.

As 12 patentes, as quais foram depositadas pelos autores Yamada Junichie UkigaiToshiyuki, foram produzidas em conjunto, em situação semelhante à anterior, sendo que neste caso, a empresa é a Lion Corp.

Figura 5 - Correlação entre grupos de inventores



Fonte: Autoria própria, 2013.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, concluiu-se que as deposições de patentes estão sujeitas às condições da economia global. A relação custo-benefício impera e influencia nos métodos a serem escolhidos para o EOR. Os Estados Unidos lideraram, em todos os gráficos, a produção de patentes. Isto demonstra uma procura por independência energética, tratando-se do petróleo. Isto pode ser associado ao fato de que os Estados- Unidos possuem um grande consumo, e assim são bastante afetados por qualquer variação no preço do óleo. O Brasil aparece timidamente, tendo apenas uma patente. Possivelmente, como ele é pioneiro na exploração offshore, esta área recebe mais ênfase, com o intuito de manter a liderança na produção de tecnologias da mesma.

As técnicas utilizadas são diversas. Algumas patentes relatam a injeção separada de cada uma das substâncias químicas (polímero e surfactante) em uma determinada ordem, para poder maximizar as suas propriedades e o fator de recuperação. Já outras utilizam soluções contendo todos essas substâncias, injetando-as, assim, ao mesmo tempo. E percebeu-se também que substâncias usualmente utilizadas para fins específicos devido as suas características, podem possuir outras

características, quando aliadas à outros agentes químicos, como observado na associação do polyethylenoglycol ao sal ácido de alkylxylenesulfonato.

O EOR utilizando agentes químicos, especificamente polímeros e surfactantes, perdeu bastante espaço, como demonstrado na evolução anual das patentes. Métodos como injeção de gás ou térmicos têm ganhado preferência devido, entre outros fatores, ao seu menor custo em comparação à aquele. Portanto, faz-se necessário a busca por surfactantes e polímeros de preços mais acessíveis, que melhorem a relação custo-benefício para os produtores. Por exemplo, surfactantes à base de vegetais, os quais não entrassem em conflito com a indústria alimentícia, podem ser uma alternativa viável. O uso de subprodutos de cadeias industriais também é uma alternativa viável e sustentável, pois redireciona materiais que seriam tratados como resíduos a outros fins, agregando valores a eles e retirando o seu custo de despejo. Como exemplo, segundo Quintella et al., (2009), houve um fator de recuperação em torno de 85% de todo o óleo contido no reservatório, ao utilizar a GB, glicerina bruta, subproduto da cadeia de biodiesel.

REFERÊNCIAS

TERRY, R. E. Enhanced Oil Recovery, Encyclopedia of Physical Science and Technology 3rd Edition, ed. Academic Press, v. 18, p. 503-518, 2001.

LU, H. Improving Oil Recovery(IOR) with Polymer Flooding in A Heavy-Oil River-Channel Sandstone Reservoir. Technischen Universit ät Bergakademie Freiberg. 2004.

ABDALI, F. **Simulation Study of Enhanced Oil Recovery by ASP (Alkaline, Surfactant and Polymer) Flooding for Norne Field C-segment.** 2012. 88f. Dissertação (Mestrado em Petroleum Engineering and Applied Geophysics) - Norwegian University of Science and Technology, 2012.

MAUGERI, L. **Oil, Oil everywhere.** International Investing Guide – Forbes. 2006.

ELRAIES, A. K.; TAN, M. I. The Application of a New Polymeric Surfactant for Chemical EOR. **Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites**, p 45-70, 2012.

MUIJINS, H. M.; VAN, S. J. **Composition containing an alkylxylensulfonate and a glycol and its use for enhanced oil recovery.** EP19900201894, 1991.

FINLEY, M. The Oil Market to 2030 – Implications for Investment and Policy, **Economics of Energy & Environmental Policy**, v. 1, n. 1, 2012.

MARQUES, L. S. **Aplicação em escala de bancada do método de recuperação secundária de petróleo no Campo de Quiambina, utilizando a água produzida.** 2011. 40f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia de Minas) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo pela injeção de glicerina bruta e integração do teor à captura de CO2 para armazenamento geológico em campos maduros.** 2009. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2009.

QUINTELLA, C. M.; LIMA, A. M. V.; MUSSE, A. P. A.; BORGES, S. M. S.; ALMEIDA, P. M. M.; TORRES, E. A. Patente tipo PI nacional em fase de exame – PI 0506358-2 recuperação

secundária ou produção de petróleo, com uso de glicerina bruta ou glicerol co-produto da produção de biodiesel, em injeção e extração ou lavagem. 2005

QUINTELLA, C. M.; BORGES, S. M. S.; MUSSE, A. P. S.; LIMA, A. M. V.; ALMEIDA, P. M. M. Recuperação secundária de óleo pesado e completação de reservatórios de campos maduros utilizando o subproduto (glicerina bruta) da produção do biodiesel. **Boletim técnico da Produção de Petróleo**, v. 2, n. 1, p. 131-152, 1986.

QUINTELLA, C. M.; BORGES, S. M. S.; ALMEIDA, P. M. M.; TAMASINE, A. R. Influência do teor parafínico na recuperação de petróleo por injeção de glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel de mamona, Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2007, 1-1p.

QUINTELLA, C. M.; MARQUES, L. S.; RIBEIRO, V. C. Redução Viscosimétrica do Petróleo Morto pela Glicerina Bruta, co-produto do biodiesel, Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 2008, 1-1p.

QUINTELLA, C. M.; RIBEIRO, V. C.; RODRIGUES, P. D.; CARVALHO, C. T.; ARAGÃO, L. S.; GONÇALVES, O.; CERQUEIRA, G. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de glicerina bruta (GB) e de solução de alcalino-surfactante-polímero (ASP) em recuperação avançada de petróleo (EOR). **In...** SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 32. Fortaleza, CE, 2009.