

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0805313-8 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2008
(43) Data da Publicação: 17/08/2010
(RPI 2067)



★ B R P I O 8 0 5 3 1 3 A 2 ★

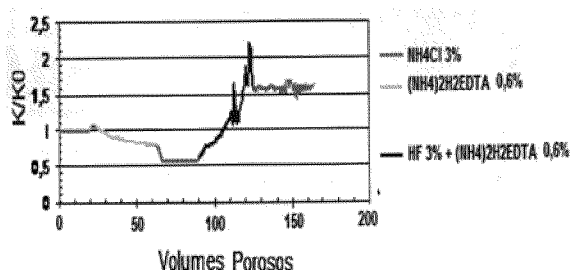
(51) *Int.Cl.:*
C09K 8/72
C09K 8/74

(54) Título: **MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA**

(73) Titular(es): **Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS**

(72) Inventor(es): Alexandre Zacarias Ignácio Pereira, Jacques Coelho Leite, Jorge Claudio de Paula

(57) Resumo: A presente invenção trata de uma mistura entre um ácido inorgânico e um quelante amoniacal para atuar na estimulação em rochas subterrânea produtoras de óleo, gás e água. A invenção descreve uma mistura ácida, alternativa ao Mud Acid, que contém um ácido inorgânico (HF) e um quelante amoniacal $[(NH_4)_2H_2EDTA]$ em diferentes proporções. Mais especificamente, o objetivo da invenção proposta foi substituir o ácido clorídrico (HCl) em uma mistura ácida HCl/HF, por um quelante que, junto com o ácido fluorídrico (HF), forma uma mistura que não promove sérios danos aos equipamentos de aço por corrosão e, desta forma, consegue melhorias significativas da produção de um poço.



**MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS
SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção trata de uma mistura ácida, entre um ácido
5 inorgânico e um quelante, utilizada para a estimulação de rochas
subterrâneas produtoras de óleo, gás e água, como alternativa para as
operações de acidificação.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A indústria petrolífera realiza corriqueiramente operações de
10 acidificação para a otimização e restauração da produção de petróleo.
Nessas operações há grande exposição dos metais ao ácido clorídrico
(HCl) e ácido fluorídrico (HF), dentre outras soluções, o que eleva muito a
taxa de corrosão nas tubulações de aço, mesmo com o uso intensivo de
inibidores de corrosão.

15 Cabe ressaltar, todavia, que a natureza da função do poço, isto é, se
o poço será injetor ou produtor, tem enorme influência sobre a
sensibilidade e o projeto da acidificação. Em poços produtores, os fluidos
de tratamento serão invariavelmente recuperados juntamente com os
fluidos da formação (óleo ou gás), implicando na exposição dos
20 equipamentos ao ácido gasto. Outro fator crítico é a demora no processo
de limpeza, o que aumenta bastante o tempo de residência dos
subprodutos de reação na formação, e a exposição dos equipamentos do
poço à atmosfera composta pelo ácido gasto. Esta demora, associada ao
baixo pH da fase aquosa recuperada provoca intensa corrosão,
25 principalmente se a metalurgia utilizada for sensível.

Foi desenvolvida uma mistura alternativa ao "Mud Acid" (mistura
HCl/HF), com a mesma eficiência que este sistema, porém, menos
corrosivo ao aço, especialmente o aço inox. A invenção propõe substituir o
HCl por um quelante amoniacal, que forma uma mistura que não causa
30 sérios danos aos equipamentos de aço devido a corrosão e, desta forma,

consegue-se melhorias significativas da produção de um poço.

A composição contendo esta mistura como componente principal, dentre outros, não contém concentrações elevadas de minerais corrosivos ou ácidos orgânicos. Além da baixa taxa de corrosão observada, que
5 possibilita o tratamento de poços produtores, a redução significativa da concentração de inibidores de corrosão reduz, também, o impacto ambiental das operações de acidificação.

TÉCNICAS CORRELACIONADAS

O petróleo, normalmente, é encontrado em acumulações sob
10 pressão no subsolo em rochas permo-porosas, conhecidas como rochas reservatórios ou, formações rochosas produtoras. As formações geológicas portadoras de hidrocarbonetos geralmente perdem sua capacidade de produção devido a uma redução na porosidade e permeabilidade da formação rochosa. Isto ocorre devido ao crescimento
15 de depósitos nos poros e canais da rocha produtora, restringindo o livre fluxo de gás e óleo.

As companhias de exploração de petróleo têm investido enormemente no aumento do índice de produtividade e a técnica de estimulação tem sido normalmente empregada com a finalidade de
20 recuperar os níveis originais de produção.

As técnicas de estimulação de poços, introduzidos no início do século XX, têm sido desenvolvidas através da melhor compreensão dos processos envolvidos na produção do petróleo. A estimulação de uma rocha reservatório é uma operação ou intervenção realizada em uma
25 jazida portadora de hidrocarbonetos, de forma a aumentar a sua permeabilidade, facilitando o escoamento do fluido da rocha para o poço.

Modelos de acidificação foram desenvolvidos com a utilização de vários tipos de ácidos que promovem reação com as formações rochosas, no sentido de melhorarem as suas permeabilidades e porosidades. O uso
30 comercial do ácido fluorídrico (HF) ocorreu a partir de 1940, quando a

Dowell investiu na idéia de combiná-lo com o ácido clorídrico (**HCl**), mantendo baixo o pH da solução, e reduzindo a possibilidade de formação de produtos que causassem algum dano a formação. Esta mistura, chamada "Mud Acid" foi inicialmente aplicada no Golfo do México para
5 remover dano causado por reboco de fluido de perfuração.

O ácido clorídrico entre 15% e 28% (p/v) é usualmente empregado quando da presença de rochas carbonáticas, sendo a mistura **HCl** 12% (p/v) e **HF** 3% (p/v) empregada em rochas contendo silicatos. Neste caso, pode ocorrer dissolução da sílica, silicatos, calcita e dolomita. As reações
10 ácidas entre o **HF** e argilas, feldspato e dolomitas podem gerar precipitados que podem causar entupimento da formação. Por esse motivo, os projetos de acidificação, que utilizam misturas **HCl/HF**, são elaborados com o objetivo de prevenir tais reações.

A utilização do ácido clorídrico ou da mistura de **HCl/HF** apresenta,
15 contudo, limitações. A principal é a elevada taxa de corrosão imposta aos diferentes materiais metálicos que compõem a estrutura do poço. Conseqüentemente, para preservação da integridade dos poços, o uso de inibidores de corrosão específicos é essencial, sendo que a natureza e a concentração dos inibidores dependerão do fluido de acidificação usado,
20 da composição dos metais envolvidos e da temperatura na qual é realizada a operação de acidificação. Adicionalmente, o inibidor de corrosão deverá ser eficiente na proteção de todas as ligas com as quais o fluido entrar em contato, garantindo um valor limite de taxa de corrosão que não implique em dano significativo aos componentes metálicos que
25 integram a estrutura do poço.

Os inibidores de corrosão podem ser inorgânicos, como por exemplo, os sais de zinco, de cobre, de arsênico ou de níquel, os quais produzem bons resultados em alta temperatura, porém são tóxicos; ou podem ser orgânicos, tais como compostos complexos de grupos
30 diferentes e longas cadeias lineares ou cíclicas, os quais adsorvem as

superfícies metálicas formando um filme protetor. Contudo, estes produtos possuem um custo elevado e apresentam problemas de degradação com a temperatura.

5 Nas operações de acidificação, parte do inibidor de corrosão utilizado nas misturas ácidas fica funcionais adsorvidas nas paredes das tubulações e equipamentos, e outra parte pode ficar retida na rocha a ser tratada. Como nos poços produtores os fluidos de tratamento são recuperados para a superfície, junto com o óleo ou gás, o ácido gasto já sem inibidor de corrosão, provoca intensa corrosão na metalurgia utilizada,
10 como nos aços de elevado teor de cromo, com o Cr13. Sabe-se que o HF é totalmente consumido nas operações de acidificações, pois reagem com os alumino silicatos e sílica.

Existe a preocupação em se desenvolver composições alternativas que atenuem os problemas causados pela acidificação convencional das
15 matrizes rochosas.

O pedido de invenção **PI 0206071-0** se refere às composições de acidificação para serem usadas em formações subterrâneas de petróleo, de água ou de gás, visando o aumento de permeabilidade das ditas formações. Mais particularmente, a invenção se refere à composições de
20 acidificação contendo uma mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos, as quais possuem uma ação de proteção do inibidor de corrosão.

O pedido de invenção **PI 0800448-0** trata de composições ácidas utilizadas para estimulação de rochas produtoras de petróleo, que é compreendida pela mistura de um ácido inorgânico e um ácido orgânico,
25 como ácido fluorídrico (**HF**) e ácido metano sulfônico (**MSA**). Sabe-se que o **MSA** é menos corrosivo que o ácido clorídrico, porém forte o suficiente para manter as características físico-químicas da mistura.

A patente **US 6,772,847** descreve processos e substâncias para melhorar quimicamente a perfuração. Fluidos contendo ácidos, tais como,
30 ácido clorídrico, ácido fórmico, ácido acético ou combinações destes são

úteis especialmente na perfuração química de formações contendo minerais, tais como, carbonato de cálcio.

A patente **US 7,380,602 B2** descreve uma composição e processo de tratamento de uma formação subterrânea de carbonato em que o processo inclui contatar a formação com uma mistura ácida, um agente
5 quelante e um surfactante em que o agente quelante utilizado é o **HEDTA**.

A publicação de patente **WO 2007/007025** apresenta um inibidor de corrosão ou intensificador para uso em fluidos de tratamento de formações subterrâneas atravessadas por um poço. A composição tem aplicação em
10 tratamentos de acidificação, a qual, quando combinada com um fluido corrosivo, inibe a corrosão de superfícies metálicas, especialmente aços com alto teor de cromo. A composição compreende o ácido 3-hidróxi-
propionico e um ácido ou precursor ácido, diferente do ácido 3-hidróxi-
propionico, selecionado entre ácido clorídrico, ácido fórmico, ácido
15 acético, ácido cítrico, ácido fluorídrico, ácido glicólico, ácido etileno-
diamino-tetra-acético, ácido sulfâmico, ácido carbônico, precursores de
quaisquer deles e suas misturas.

Assim, nesta invenção, a idéia foi substituir o ácido clorídrico por um
quelante amoniacal que, junto com o ácido fluorídrico, forma uma mistura
20 que não causa sérios danos aos equipamentos de aço devido à corrosão
e, desta forma, consegue-se melhorias significativas da produção de um
poço.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata da obtenção de uma mistura ácida, que
25 contém um ácido inorgânico e um quelante amoniacal, para a utilização
em operações de acidificação em formações subterrâneas, produtoras de
óleo, gás e água. O objetivo é substituir o ácido clorídrico, em uma mistura
ácida **HCl/HF**, por um quelante que, junto com o ácido fluorídrico, forma
uma mistura que não promove sérios danos aos equipamentos de aço por
30 corrosão e, desta forma, consegue melhorias significativas da produção de

um poço.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 ilustra a curva de resposta da permeabilidade ao teste de estimulação do arenito Berea Sandstone, com uma composição contendo
5 a mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,6% e HF 3%.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para que a invenção possa ser mais bem compreendida e avaliada, sua descrição será feita com referência a uma curva de resposta de permeabilidade e ao exemplo citado que acompanha este relatório, entre
10 outras referências possíveis.

Os ensaios típicos para avaliação da influência de fluidos de tratamento em matrizes de poços consistem em medir a permeabilidade a um fluido padrão, de corpos de prova (plugs) de um material poroso cujas propriedades são conhecidas, injetando-se o referido fluido no material a
15 ser ensaiado no sentido do fluxo de produção ou de injeção. Dependendo da mineralogia da rocha e do fluido ácido utilizado, o tratamento com ácido pode até causar um dano, ou restaurar a permeabilidade inicial, ou até mesmo estimular a produção de óleo devido a alterações provocadas pela permeabilidade.

20 Os ensaios para avaliação das composições, contendo a mistura, entre o ácido inorgânico e o quelante amoniacal, foram realizados em um Aparelho de Simulação Física de Acidificação (SFA) e emprega-se um plug de arenito Berea Sandstone medindo 25,4mm de diâmetro e 45,5mm de comprimento, temperatura de 80°C e vazão de injeção de 2,0 mL/min.

25 As leituras das permeabilidades iniciais, após o tratamento inicial (preflush), e após o tratamento principal (overflush), foram feitas injetando-se solução de NH_4Cl 3% (p/v). Numa etapa inicial obtém-se um gráfico em que são comparadas as permeabilidades antes e após o tratamento com o fluido que está sendo testado, e que representa a curva de resposta do
30 material ao tratamento. Para estabelecer a faixa inicial de permeabilidade

dos plugs, antes do ensaio, fazem-se medições com nitrogênio, preservando-se, desta forma, as características do corpo de prova. São lançados em gráfico os valores da relação entre a permeabilidade calculada pelo simulador (K) e a permeabilidade do plug limpo (K_0) com uma solução padrão de NH_4Cl 3% (p/v) *versus* volume de poros.

A curva de resposta vai indicar se o fluido em questão está causando um dano, restaurando ou estimulando a formação. Resumidamente o método de ensaio e o tratamento se constituem das seguintes etapas:

- 10 -corte e limpeza do corpo de prova (plug).
- determinação da permeabilidade e do diâmetro do plug.
- seleção dos corpos de prova.
- seleção dos fluidos a serem testados.
- determinação da solubilidade da rocha ao ácido.
- 15 -obtenção das curvas de resposta ao ácido.
- análise dos efluentes

O exemplo apresentado a seguir visa unicamente ilustrar a invenção, contudo sem representar qualquer restrição ou limitação às condições de teste.

- 20 A idéia foi substituir o ácido clorídrico utilizado na mistura do Mud Acid inorgânico convencional, pelo quelante amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}]$. Uma troca catiônica entre os íons sódio e potássio existentes na rocha, pelo íon amônio do quelante, diminui a possibilidade da formação de subprodutos indesejáveis daqueles cátions com o ácido fluorídrico, durante
- 25 sua injeção.

- Nos ensaios de acidificação, utilizou-se um tratamento inicial (preflush) do quelante $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,6% (p/v) e no tratamento principal (overflush) as misturas $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,6% (p/v) e HF 3% (p/v). A utilização do quelante $((\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA})$ foi de 0,012% a 0,6% (p/v) e do HF
- 30 de 0,5% a 8% (p/v).

Quelantes são preferencialmente utilizados nas operações de remoção e inibição de incrustações, em temperaturas abaixo de 200°F (93,3°C). Utiliza-se nas misturas ácidas para quelar íons metálicos.

5 Neste trabalho, misturado ao ácido fluorídrico, ele é utilizado não só para controlar reações de íons metálicos indesejáveis, como na estimulação da rocha de arenito.

Vários quelantes foram utilizados, mas o **EDTA** diamoniacal [(NH₄)₂H₂EDTA] foi o que apresentou melhor resultado. Até porque os subprodutos do ácido fluorídrico com o íon amônio são mais solúveis que
10 os subprodutos com os íons sódio e potássio.

Sabe-se também que este quelante é fraco e retardado e estimula os carbonatos de alta temperatura, sem danificar as formações de arenitos. Além disto, é menos tóxico para mamíferos, tais como os organismos aquáticos, do que os ácidos minerais como o ácido fluorídrico
15 e o ácido clorídrico. Retorna à superfície com valores de pH entre 5 e 7. Apresenta pequenas taxas de corrosão em ligas resistentes, contendo baixa concentração de níquel (Ni) e Cromo (Cr), comparado quando se utiliza ácido clorídrico, que pode conter antimônio como inibidor de corrosão.

20 Agentes quelantes são minerais usados para controlar reações indesejáveis de íons metálicos.

No tratamento químico de campos de petróleo, agentes quelantes são freqüentemente adicionados aos fluidos ácidos como preventor de precipitação de sólidos. Esses precipitados incluem hidróxido e sulfeto de
25 ferro. Agentes quelantes são utilizados também como preventor e removedor de incrustações. Sabe-se pela literatura que as moléculas de quelantes não contêm altas concentrações de minerais corrosivos ou ácidos orgânicos. No caso da mistura proposta, a mistura de ácido fluorídrico com o quelante vai reagir com a sílica e os argilominerais da
30 rocha.

EXEMPLO

Inicialmente, o corpo de prova, saturado em solução de NH_4Cl 3% (p/v), foi colocado dentro de uma camisa de borracha de viton e instalado na célula de confinamento do Simulador Físico de Acidificação (**SFA**).

- 5 Através de uma bomba hidráulica aplicou-se 1000 psi e 2000 psi de contrapressão e pressão de confinamento, respectivamente. Estas pressões permaneceram durante todo o teste a 80°C.

- 10 Em seguida, os fluidos de tratamento contidos nos tanques foram injetados no plug, por deslocamento. Utilizou-se uma bomba cromatográfica à vazão constante, que injetou óleo mineral pela parte superior dos tanques.

- 15 Nos ensaios realizou-se o monitoramento da variação da permeabilidade resultante durante a injeção dos fluidos de tratamento. As curvas de resposta à mistura ácida foram levantadas através das planilhas de dados geradas pelo sistema de aquisição do **SFA**. Essas curvas indicam como o fluido de tratamento afetou a permeabilidade da rocha, auxiliando no estudo o qual se procura obter um aumento de permeabilidade considerável.

- 20 Foi utilizado um plug cuja permeabilidade ao nitrogênio foi de 197,15 mD [N_2] a temperatura ambiente. Os ensaios de permeabilidade foram realizados com um tratamento inicial (preflush) injetando uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,6% (p/v) e um tratamento principal (overflush) injetando uma mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,6% (p/v) e HF 3% (p/v) a uma temperatura de 80°C.

- 25 Conforme mostrado na Figura 1, verifica-se que ocorreu estimulação da formação com o tratamento durante o overflush com a mistura ácida proposta nesta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, caracterizada por compreender a mistura de um ácido inorgânico e um quelante.

2. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o ácido inorgânico ser o ácido fluorídrico (HF).

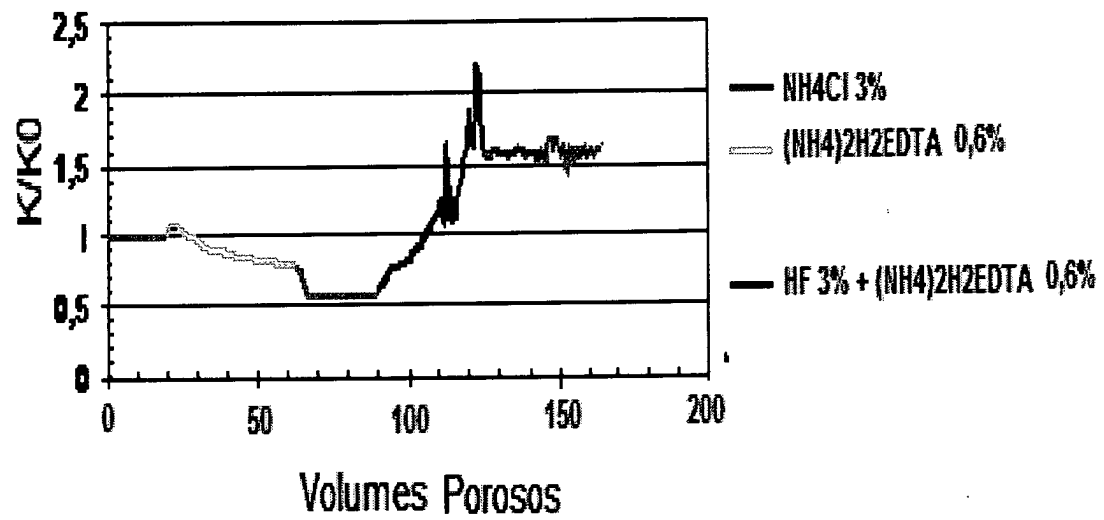
3. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o quelante ser um quelante amoniacal, preferencialmente o $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

4. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o ácido inorgânico (HF) ser utilizado na proporção de 0,5% a 8% (p/v).

5. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o ácido inorgânico (HF) ser utilizado, preferencialmente, na proporção de 1,5% a 5% (p/v).

6. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o quelante amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}]$ ser utilizado na proporção de 0,012% a 0,6% (p/v).

7. MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o quelante amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}]$ ser utilizado, preferencialmente, na proporção de 0,12% a 0,6% (p/v).

**Figura 1**

RESUMO

MISTURA ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO EM ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE ÓLEO, GÁS E ÁGUA

A presente invenção trata de uma mistura entre um ácido inorgânico
5 e um quelante amoniacal para atuar na estimulação em rochas
subterrânea produtoras de óleo, gás e água. A invenção descreve uma
mistura ácida, alternativa ao Mud Acid, que contém um ácido inorgânico
(HF) e um quelante amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}]$ em diferentes proporções.
Mais especificamente, o objetivo da invenção proposta foi substituir o
10 ácido clorídrico (HCl) em uma mistura ácida HCl/HF, por um quelante que,
junto com o ácido fluorídrico (HF), forma uma mistura que não promove
sérios danos aos equipamentos de aço por corrosão e, desta forma,
consegue melhorias significativas da produção de um poço.