



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

(11) PI 0816159-3 B1

(22) Data do Depósito: 10/09/2008

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: PROCESSO PARA RECUPERAÇÃO OTIMIZADA DE ÓLEO

(51) Int.Cl.: C09K 8/584; C09K 8/588; E21B 43/22

(30) Prioridade Unionista: 11/09/2007 FR 0757478

(73) Titular(es): S.P.C.M. SA

(72) Inventor(es): CÉDRIC FAVERO; NICOLAS GAILLARD

PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO OTIMIZADA DE ÓLEO

A presente invenção se refere a um processo aperfeiçoado para a recuperação otimizada de óleo. Mais precisamente, a presente invenção se refere ao uso, em um processo otimizado
5 de recuperação de óleo, de uma solução, salina ou não, de polímero funcional, compreendendo um ou mais tipos de grupos funcionais hidrofóbicos conduzidos, inteira ou parcialmente, por um ou mais monômeros catiônicos, em combinação com um ou mais tensoativos, para aperfeiçoar a taxa de recuperação do
10 dito óleo na produção de uma formação geológica contendo óleo.

A maior parte dos campos de óleo atualmente produtivos ficaram maduros e experimentaram, conseqüentemente, o início do declínio das suas produções ou estão a ponto de
15 experimentar. A taxa de recuperação destes campos é atualmente em torno de uma média de 30 a 35%. Por conseguinte, ainda oferecem um potencial de produção considerável.

O óleo cru, contido no reservatório, é geralmente
20 recuperado em várias etapas.

A produção resulta, primeiramente, da energia natural dos fluidos e da rocha, que são descomprimidos. Seguindo-se a esta fase de esgotamento, a quantidade de óleo recuperada na
25 superfície representa, em média, de 10 a 20% da reserva inicial. É, portanto, necessário, em uma segunda etapa, empregar técnicas elaboradas para aumentar o rendimento de recuperação. Várias técnicas foram propostas.

Injeção de água

O processo mais frequentemente usado consiste em injetar água no reservatório por meio de poços de injeção dedicados. Isto é referido como uma recuperação secundária. Esta segunda
5 fase é interrompida quando o teor de água na mistura produzida pelos poços de produção fica muito alto. Em termos de taxa de recuperação adicional, o ganho aqui é cerca de 20%.

Adição de polímeros solúveis em água

10 À parte do uso de processos térmicos, a eficiência de injeção de água por jorro é geralmente aperfeiçoada por redução da mobilidade da água, obtida por adição de polímeros solúveis em água.

15 Adição de polímeros funcionais

O uso de polímeros compreendendo grupos funcionais, tais como cadeias hidrofóbicas pendentes, para aperfeiçoar a viscosidade da injeção de água, é também bem conhecido. Esta técnica é descrita na introdução ao documento US-A-4 814 096 e
20 serve para ter uma fase aquosa que, devido à sua alta viscosidade, tem o efeito de aperfeiçoar o jorro do reservatório e o deslocamento da fase oleosa. Neste documento, é exposto que a presença do próprio polímero implica, não obstante, em várias desvantagens, particularmente, uma
25 diminuição na viscosidade devido à degradação do polímero, sob o efeito combinado de cisalhamento, temperatura e eletrólitos presentes na água de injeção. Para lidar com este problema, propõe-se combinar o polímero (também chamado associativo, ou de acordo com a sua estrutura, polímero estrela ou polímero

pena) com um tensoativo, usado em uma proporção inferior àquela do polímero, respectivamente, entre 100 e 10.000 ppm de polímero para 1 a 100 ppm de tensoativo, que tem o efeito de aumentar artificialmente a viscosidade aparente da solução.

5 Devido à grande quantidade de polímero necessária, esta técnica tem, não obstante, como a desvantagem principal, o risco de modificar a permeabilidade da rocha, e isto tem até agora limitado o seu desenvolvimento.

10 Como relação a isto, o documento GB-A-2199354 descreve um processo otimizado de recuperação de óleo, no qual um tensoativo é combinado com um polímero compreendendo monômeros não iônicos hidrofóbicos.

15 *Uso de tensoativos*

O uso de tensoativos para a recuperação otimizada de óleo foi também descrito abundantemente. Neste caso, o objetivo é diminuir a tensão interfacial entre a água e o óleo e, desse modo, promover a emulsificação do óleo (óleo bruto) na fase aquosa. Por conseguinte, isto está fora do contexto anterior, no qual o óleo é recuperado por aumento da viscosidade da água de injeção, para deslocar a fase aquosa. Vários tipos de tensoativos foram propostos para a recuperação otimizada de óleo. Os tensoativos mais comumente usados, por razões de custo e estabilidade, são dos tipos sulfonato, sulfato e/ou carboxilato. No entanto, as proporções de tensoativo necessárias para efetivamente "solubilizar" o óleo no lugar são muito altas (proporção de 1 a 10% em peso da solução

injetada, ou 1 a 5% do óleo no local), que não é economicamente viável.

Para superar esta grande deficiência, uma técnica chamada
5 ASP (= Álcali / Tensoativo / Polímero) foi desenvolvida. Requer o uso de hidróxidos ou carbonatos de metais alcalino-terrosos, combinados usualmente com poliacrilamidas lineares não associativas, para baixar as concentrações usadas de tensoativo (cerca de 0,1%). Esta técnica requer, não obstante,
10 a purificação da água de injeção, que implica em sérias limitações técnicas, industriais e econômicas. Isto é porque os íons divalentes, presentes nas salmouras de injeção, reagem com os álcalis para formar precipitados e devem, portanto, ser removidos da água de injeção para evitar entupimento do
15 reservatório.

Microemulsificação de óleo

Os experimentos em microemulsificação de óleo por tensoativos são também bem conhecidos. Estes experimentos
20 servem para estabilizar uma ligação direta entre a tensão interfacial e o comportamento da microemulsão. No entanto, para obter esta microemulsão, grandes proporções de tensoativos, cossolventes e cotensoativos são necessárias. A presença de cossolvente é intencionada para impedir a
25 precipitação dos tensoativos em um meio ambiente salino. Nestes experimentos, o teor mais baixo de tensoativo para a obtenção de uma microemulsão é 0,75% em peso, que ainda fica muito alto, comparado com aquele para os processos ASP, nos quais a proporção de tensoativo é cerca de 0,1%.

A presente invenção supera todas as deficiências descritas acima.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

5 Verificou-se, surpreendentemente, que o óleo pode ser emulsificado por uso de pequenas proporções de tensoativo, na prática, cerca de 0,1%, por combinação do dito tensoativo com uma pequena proporção de polímero funcional específico.

10 Mais precisamente, a invenção se refere a um processo para a recuperação otimizada de óleo, na prática por emulsificação do óleo, consistindo em introduzir na água de injeção uma solução contendo pelo menos um polímero solúvel em água, tendo um ou mais grupos funcionais hidrofóbicos e pelo menos um
15 tensoativo, a razão ponderal de tensoativo / polímero sendo entre 1 e 10, vantajosamente, entre 2 e 10, e a concentração de tensoativo na solução sendo mais alta do que 100 ppm (partes por milhão), vantajosamente, mais alta do que 500 ppm, na prática cerca de 1.000 ppm, caracterizado pelo fato de que
20 o um ou mais grupos funcionais hidrofóbicos são na forma de pelo menos um monômero catiônico hidrofóbico.

 Em outras palavras, a invenção se refere a um processo para a recuperação otimizada de óleo, usando um polímero
25 solúvel em água contendo pelo menos um monômero catiônico hidrofóbico combinado com um tensoativo, em uma razão ponderal específica.

Em uma concretização vantajosa, a solução não contém qualquer agente alcalino.

No resto da descrição e nas reivindicações, "agente
5 alcalino" significa hidróxidos ou carbonatos de metais alcalino-terrosos, ou, mais geralmente, agentes alcalinos comumente usados no sistema ASP.

Em uma concretização vantajosa, a razão ponderal de
10 tensoativo / polímero é igual ou superior a 2, e a concentração de tensoativo na solução é igual ou superior a 500 ppm.

Além da emulsificação do óleo, que é aperfeiçoada, a
15 seleção deste tipo de composição também serve para obter tempos de dissolução curtos para o polímero tendo grupos funcionais da invenção. Deve-se também observar que uma pessoa versada na técnica sabe que o uso conjunto de uma composição antiespumante com este tipo de polímero tem o efeito de
20 facilitar o uso deles, em particular por limitação da formação de espuma.

Polímeros funcionais compreendendo um ou mais tipos de grupos hidrofóbicos

25 Estes polímeros solúveis em água compreendem uma minoria de características hidrofóbicas e uma grande parte de características hidrofílicas. Têm também um alto peso molecular e são caracterizados pelo fato de que, durante a

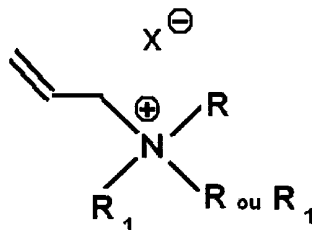
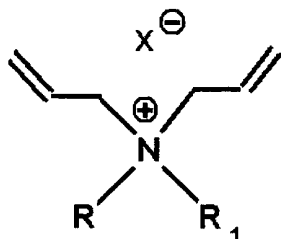
dissolução deles, os seus grupos hidrofóbicos são estruturados de modo a limitar as interações com a água.

Os polímeros da invenção não necessitam do desenvolvimento de um processo de polimerização particular. Podem ser obtidos por todas as técnicas de polimerização bem conhecidas daqueles versados na técnica (polimerização em solução, polimerização em gel, polimerização por precipitação, polimerização em emulsão (aquosa ou reversa) seguida ou não por uma etapa de secagem por aspersão, polimerização em suspensão, polimerização micélica seguida ou não por uma etapa de precipitação. São obtidos, de preferência, por polimerização em gel.

Os monômeros funcionais hidrofóbicos, usados para a preparação dos polímeros da invenção, devem ser inteira ou parcialmente catiônicos. Na prática, representam entre 0,005 e 10 mol %, de preferência, menos do que 1 mol % do polímero.

Entre os monômeros catiônicos hidrofóbicos funcionais, os seguintes podem ser mencionados como exemplos:

- os derivados de alila catiônicos tendo a fórmula geral:



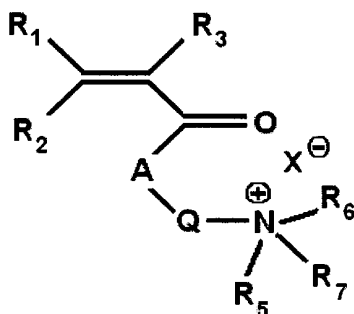
na qual:

R: independentemente uma cadeia de alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono;

R1: uma cadeia de alquila ou arilalquila compreendendo de 5 a 30 átomos de carbono; e

X: um halogeneto que pode ser um brometo, um cloreto, um iodeto, um fluoreto, ou qualquer contraíon carregado negativamente; e

10 - de preferência, os derivados catiônicos hidrofóbicos do tipo metacriloíla tendo a fórmula geral:



na qual:

15 A: O ou N-R4 (de preferência, A = N-R4);

R1, R2, R3, R4, R5, R6: independentemente um hidrogênio ou uma cadeia de alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono;

20 Q: uma cadeia de alquila compreendendo de 1 a 8 átomos de carbono;

R7: uma cadeia de alquila ou arilalquila compreendendo de 8 a 30 átomos de carbono; e

X: um halogeneto, que pode ser um brometo, um cloreto, um iodeto, um fluoreto ou qualquer contração carregado negativamente.

5 Estes monômeros hidrofóbicos funcionais são geralmente copolimerizados com monômeros não iônicos e/ou, opcionalmente, monômeros aniônicos e/ou outros monômeros hidrofóbicos selecionados do grupo compreendendo ésteres de ácido metacrílico tendo uma cadeia de alquila, arilalquila ou
10 etoxilada disponíveis industrialmente, derivados de metacrilamida tendo uma cadeia de alquila, arilalquila ou dialquila, monômeros aniônicos derivados de metacrilamida tendo uma cadeia hidrofóbica.

15 Na prática, os monômeros aniônicos, não iônicos e outros monômeros hidrofóbicos listados acima em conjunto representam entre 90 e 99,995 mol % do polímero.

Os monômeros aniônicos, úteis na presente invenção, podem
20 ser selecionados de um grupo amplo. Estes monômeros podem ter funcionalidades acrílica, vinílica, maleicas, fumáricas e alílicas e contêm um grupo carbóxi, fosfonato, sulfonato ou outro grupo tendo uma carga aniônica, ou o sal de amônio ou de metal alcalino-terroso correspondente deste monômero. Os
25 exemplos de monômeros adequados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido maléico, ácido fumárico e monômeros do tipo de ácido forte, tendo, por exemplo, uma função de ácido sulfônico ou uma função de ácido fosfônico, tais como ácido 2-acrilamido-2-metilpropano

sulfônico, ácido vinilsulfônico, ácido vinilfosfônico, ácido alilsulfônico, ácido alilfosfônico, ácido estirenosulfônico e os seus sais solúveis em água de um metal alcalino, um metal alcalino-terroso e amônio.

5

Os monômeros não iônicos, úteis na invenção, podem ser selecionados de monômeros de vinila solúveis em água. Os monômeros preferidos pertencentes a esta classe incluem acrilamida e metacrilamida, N-isopropilacrilamida, 10 N,N-dimetilacrilamida e N-metilolacrilamida. Também são úteis N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina, N-vinilimidazol e/ou N-vinilpirrolidona. A acrilamida é um monômero não iônico preferido.

15 O polímero funcional pode ter uma estrutura linear, ramificada e reticulada ou uma arquitetura de estrela e/ou pente. O peso molecular do polímero é geralmente entre 250.000 e 30 milhões de gramas por mol.

20 **Tipos de tensoativos para emulsificação do óleo**

O tensoativo (ou mistura) é adicionado à solução polimérica antes, durante ou depois da sua preparação.

De acordo com a invenção, a natureza química do um ou mais 25 compostos tensoativos não é crítica. Podem ser aniônicos, não iônicos, anfotéricos, zwitteriônicos e/ou catiônicos. De preferência, o um ou mais tensoativos da invenção conduzem cargas aniônicas.

De preferência, os tensoativos usados são selecionados de tensoativos aniônicos e os zwitteríons selecionados do grupo compreendendo derivados de alquilsulfatos, alquiletersulfatos, arilalquilsulfatos, arilalquiletersulfatos, alquilsulfonatos, 5 aliletersulfonatos, arilalquilsulfonatos, arilalquiletersulfonatos, alquilfosfatos, alquileterfosfatos, arilalquilfosfatos, arilalquileterfosfatos, alquilfosfonatos, alquileterfosfonatos, arilalquilfosfonatos, arilalquileterfosfonatos, alquilcarboxilatos, 10 alquiletercarboxilatos, arilalquilcarboxilatos, arilalquiletercarboxilatos, poli (éteres de alquila) e poli (éteres de arilalquila).

Uma cadeia de alquila é definida como uma cadeia tendo 6 a 15 24 átomos de carbono, ramificados ou não, com uma pluralidade de características ou não, compreendendo opcionalmente um ou mais heteroátomos (O, N, S). Uma cadeia de arilalquila é definida como uma cadeia tendo 6 a 24 átomos de carbono, ramificados ou não, compreendendo um ou mais anéis aromáticos 20 e compreendendo opcionalmente um ou mais heteroátomos (O, N, S).

Os tensoativos mais comumente usados, por razões de custo, estabilidade e disponibilidade, são do tipo sulfonato ou 25 sulfato, disponíveis na forma de sais de metais alcalinos ou de amônio.

De acordo com outra característica, a concentração de uso da solução de polímero / tensoativo, na água de injeção, é pelo menos de 200 ppm, vantajosamente superior a 1.000 ppm.

A invenção vai ser ilustrada a seguir mais completamente com a ajuda dos exemplos não limitantes apresentados a seguir, que não podem ser considerados, em particular, como sendo
5 limitados às composições e às formas dos polímeros.

EXEMPLOS

O experimento de emulsificação consiste em dissolver um tensoativo, na presença ou não do polímero (associativo ou
10 não), tendo diferentes teores de sal, misturar um volume da solução aquosa, obtida com um volume equivalente de óleo, e deixar a mistura em repouso em um tubo de ensaio.

A formação ou não de uma emulsão (fase opaca) na
15 interface, do mesmo modo que com a solubilização do óleo, é então observada.

Os polímeros testados

Polímero A (invenção)

20 Este é um polímero funcional preparado de acordo com o ensinamento do pedido de patente internacional WO 05/100423, mais particularmente, o exemplo Ag5, que é um copolímero preparado por polimerização em gel (acrilamida - 74,6 mol %, acrilato de sódio - 25 mol %, e monômero catiônico hidrofóbico
25 derivado de acrilamida - 0,4 mol %).

Polímero B

Para comparação, um polímero não funcional (isto é, não contendo monômero hidrofóbico) do tipo de poliacrilamida pós-

hidrolisada, tendo um peso molecular equivalente ao polímero A e as mesmas características aniônicas foram usadas.

Polímero C

5 Para comparação, um polímero funcional do tipo poliacrilamida-co-AMPS[®]-co-n-octilacrilamida foi sintetizado de acordo com o Exemplo 41 da patente GB21199354. O monômero hidrofóbico é não iônico neste caso.

10 Polímero D

 Para comparação, o polímero funcional foi sintetizado nas mesmas condições que aquelas para o polímero A com uma composição (acrilamida - 74,6 mol %, acrilato de sódio - 25 mol %, e 0,4 mol % de um 2-acrilamido-dodecano sulfonato de
15 sódio).

Procedimento

 O tensoativo de sulfonato ("ORS HF[®]", vendido pela OilChem) é disperso em água deionizada para obter uma solução a 2%. Ao
20 mesmo tempo, 1 g de polímero é dissolvido em 200 mL de água deionizada. Uma solução contendo 20% de cloreto de anidrido é também preparada.

 As três soluções são misturadas para obter 6 diferentes
25 soluções de tensoativos / polímero, tendo diferentes teores de sal.

Resultados

Tabela: Observação da formação da emulsão na interface fase aquosa / dodecano.

-: sem emulsão na interface

+: emulsão na interface

++: emulsão na interface tendo um maior volume do que o volume

5 da fase de dodecano remanescente.

Composição das soluções	Salinidade em NaCl (g/L)								
	0	2	4	7	10	15	20	30	40
0.1% de tensoativo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1% de tensoativo	-	-	-	-	-	+	+	+	++
500 ppm de Polímero A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500 ppm de Polímero B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500 ppm de Polímero C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500 ppm de Polímero D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.1% de tensoativo + 500 ppm de Polímero A	-	-	-	+	+	+	++	++	++
0.1% de tensoativo + 500 ppm de Polímero B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.1% de tensoativo + 500 ppm de Polímero C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.1% de tensoativo + 500 ppm de Polímero D	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Para informação, verificou-se que, como do conhecimento de uma pessoa versada na técnica, o uso conjunto de um polímero

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a recuperação otimizada de óleo, na prática pela emulsificação do óleo, consistindo em:

- introduzir na água de injeção uma solução contendo pelo menos um polímero e pelo menos um tensoativo com cargas aniônicas, a razão ponderal de tensoativo / polímero sendo entre 1 e 10, e a concentração de tensoativo na solução sendo superior a 100 ppm (partes por milhão) e menor ou igual a 5.000 ppm;

- introduzir em uma formação geológica a solução de injeção resultante, salina ou não;

- recuperar o óleo bruto através da emulsificação do óleo, caracterizado pelo fato de que o dito polímero contém pelo menos um monômero catiônico hidrofóbico.

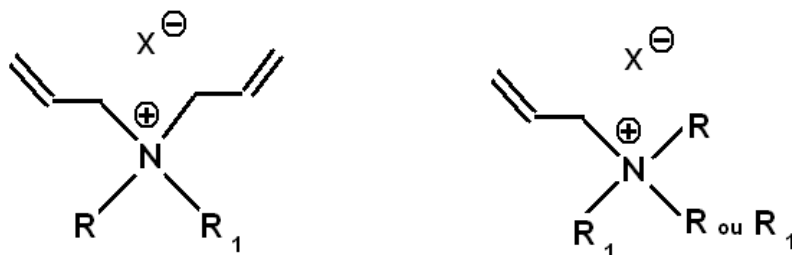
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de tensoativo na solução é de 1.000 a 5.000 ppm.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão ponderal de tensoativo / polímero é igual ou superior a 2, e a concentração de tensoativo na solução é igual ou superior a 500 ppm.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os monômeros catiônicos hidrofóbicos representam entre 0,005 e 10 mol % do polímero.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os monômeros catiônicos são selecionados de:

- derivados de alila catiônicos tendo a fórmula geral:



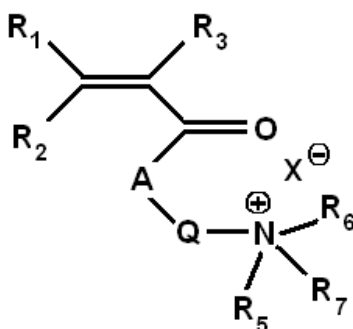
na qual:

R: independentemente uma cadeia de alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono;

R1: uma cadeia de alquila ou arilalquila compreendendo de 8 a 30 átomos de carbono; e

X: um halogeneto que pode ser um brometo, um cloreto, um iodeto, um fluoreto, ou qualquer contraion carregado negativamente; e

- de preferência, os derivados catiônicos hidrofóbicos do tipo metacrililoíla tendo a fórmula geral:



na qual:

A: O ou N-R4 (de preferência, A = N-R4);

R1, R2, R3, R4, R5, R6: independentemente um hidrogênio ou uma cadeia de alquila contendo de 1 a 4 átomos de carbono;

Q: uma cadeia de alquila compreendendo de 1 a 8 átomos de carbono;

R7: uma cadeia de alquila ou arilalquila compreendendo de 8 a 30 átomos de carbono; e

X: um halogeneto, que pode ser um brometo, um cloreto, um iodeto, um fluoreto ou qualquer contraíon carregado negativamente.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os monômeros catiônicos hidrofóbicos são copolimerizados com monômeros não iônicos e/ou, opcionalmente, monômeros aniônicos e/ou outros monômeros hidrofóbicos selecionados do grupo compreendendo ésteres de ácido metacrílico tendo uma cadeia de alquila, arilalquila ou etoxilada, derivados de metacrilamida tendo uma cadeia de alquila, arilalquila ou dialquila, monômeros aniônicos derivados de metacrilamida tendo uma cadeia hidrofóbica.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os monômeros não iônicos são selecionados do grupo compreendendo acrilamida e metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpiridina, N-vinilimidazol e/ou N-vinilpirrolidona.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os monômeros aniônicos são selecionados do grupo compreendendo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfônico, ácido vinilsulfônico, ácido vinilfosfônico, ácido alilsulfônico, ácido alilfosfônico e ácido estirenosulfônico.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o tensoativo é, de preferência, aniônico, anfotérico ou zwitteriônico, e é selecionado do grupo compreendendo derivados de alquilsulfatos, alquiletersulfatos, arilalquilsulfatos, arilalquiletersulfatos, alquilsulfonatos, aliletersulfonatos, arilalquilsulfonatos, arilalquiletersulfonatos, alquilfosfatos, alquileterfosfatos, arilalquilfosfatos, arilalquileterfosfatos, alquilfosfonatos, alquileterfosfonatos, arilalquilfosfonatos, arilalquileterfosfonatos, alquilcarboxilatos, alquiletercarboxilatos, arilalquilcarboxilatos, arilalquiletercarboxilatos, poli (éteres de alquila) e poli (éteres de arilalquila).

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de solução de polímero - tensoativo na água de injeção é pelo menos 200 ppm, de preferência, superior a 1.000 ppm.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a solução não contém um agente

alcalino do tipo hidróxido ou carbonato de metal alcalino-terroso.