



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

(11) PI 0721502-9 B1

(22) Data do Depósito: 30/12/2007

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO FRATURADA

(51) Int.Cl.: C09K 8/588; E21B 21/00; E21B 33/00

(30) Prioridade Unionista: 23/03/2007 US 60/896,888

(73) Titular(es): BOARD OF REAGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM. 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

(72) Inventor(es): GARY A. POPE; JIMMIE R. BARAN, JR.; JOHN SKILDUM; VISHAL BANG; MUKUL M. SHARMA

MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO FRATURADA

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

[001] Várias abordagens foram tentadas para aumentar a produção de hidrocarboneto de poços de baixa permeabilidade (por exemplo, poços de óleo e de gás). Uma abordagem, por exemplo, envolve uma operação de fratura e escoramento (por exemplo, antes de, ou simultaneamente com, uma operação de empacotamento de cascalho) para aumentar a permeabilidade da formação geológica comportando hidrocarboneto adjacente ao furo do poço. A fratura escorada resultante pode ser medida para determinar como os fluidos (por exemplo, óleo e gás) podem facilmente fluir através da fratura escorada (isto é, condutividade).

[002] Em alguns casos, as operações de fratura são realizadas com fluidos de fratura aquosos, frequentemente resultando em água sendo deixada para trás na fratura. Tipicamente, tal água é reduzida ou removida através de uma operação de limpeza.

[003] Enquanto estas abordagens foram descobertas úteis para aumentar a produção de hidrocarboneto, pode ser desejável em alguns casos, por exemplo, aumentar a condutividade de uma fratura escorada, particularmente quando pelo menos um de salmoura ou condensado está presente na fratura.

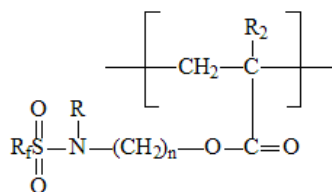
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[004] Em um aspecto, a presente invenção fornece um método de tratamento de uma formação comportando hidrocarboneto tendo pelo menos uma fratura, em que a fratura tem um volume, e em que a fratura tem uma pluralidade de agentes de escoramento na mesma, o método

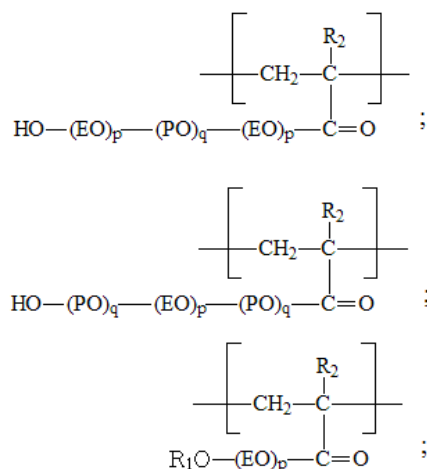
compreendendo:

contatar a fratura com uma quantidade de uma composição, em que a quantidade da composição é baseada pelo menos parcialmente no volume da fratura, em que a composição compreende o solvente e um tensoativo polimérico fluorinado não iônico, e em que o tensoativo polimérico fluorinado não iônico compreende:

pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



e pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



em que R_f representa um grupo perfluoroalquil tendo de 1 a 8 átomos de carbono;

R, R₁, e R₂ são cada um independentemente hidrogênio ou alquil de 1 a 4 átomos de carbono;

n é um inteiro de 2 a 10;

EO representa -CH₂CH₂O-;

cada PO representa independentemente -CH(CH₃)CH₂O- ou -CH₂CH(CH₃)O-;

cada p é independentemente um inteiro de 1 a aproximadamente 128; e

cada q é independentemente um inteiro de 0 a aproximadamente 55; e

permitir o tensoativo fluorinado polimérico não iônico interagir com pelo menos uma porção da pluralidade de agentes de escoramento.

[005] Em algumas modalidades, a fratura tem salmoura na mesma. Em algumas modalidades, a composição está em contato com a fratura, a fratura tem uma temperatura, e o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um ponto de nuvem que está acima da temperatura de fratura. Em algumas modalidades, a composição está em contato com a fratura, e a fratura está substancialmente livre de sal precipitado. Em algumas modalidades, a formação comportando hidrocarboneto é uma formação clástica. Em algumas modalidades, a formação comportando hidrocarboneto é uma formação não clástica. Em algumas modalidades, o solvente compreende pelo menos um de polioliol ou éter de polioliol, em que o polioliol e o éter de polioliol têm independentemente 2 a 25 átomos de carbono; e em que o solvente compreende pelo menos um de um álcool monohidróxi, éter, ou cetona independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o polioliol ou o éter de polioliol são independentemente pelo menos um de 2-butóxietanol, etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, éter de monometil dietileno glicol, éter de monobutil etileno glicol, ou éter de monometil dipropileno glicol. Em algumas modalidades, o solvente compreende pelo menos um álcool monohidróxi

independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

[006] Em algumas modalidades, a composição ainda compreende água. Em algumas modalidades, R_f é perfluorobutil. Em algumas modalidades, o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um número de peso molecular médio na faixa de 1.000 à 30.000, 40.000, 50.000, 75.000 100.000 ou mais gramas/mol. Em algumas modalidades, a pluralidade de agentes de escoramento compreende pelo menos um de areia, bauxita sinterizada, termoplástico, cerâmicas (isto é, vidros, cerâmicas cristalinas, vidro-cerâmicas, e combinações dos mesmos), matéria orgânica ou argila. Em algumas modalidades, o método pode ainda compreender a obtenção de hidrocarbonetos de um furo de poço penetrando a formação comportando hidrocarboneto.

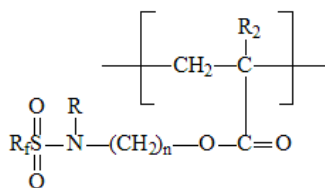
[007] Em algumas modalidades, a formação comportando hidrocarboneto tem pelo menos uma primeira condutividade de gás antes de contatar a fratura com a composição e pelo menos uma segunda condutividade de gás após contatar a fratura com a composição, e em que a segunda condutividade relativa de gás é pelo menos 5% (em algumas modalidades, pelo menos 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125, ou mesmo pelo menos 150 ou mais) mais alta do que a primeira condutividade de gás. Em algumas modalidades, a condutividade de gás é uma condutividade relativa de gás.

[008] Em um aspecto, a presente invenção fornece um método de tratamento de uma formação comportando hidrocarboneto tendo pelo menos uma fratura, em que a fratura tem um volume, e em que a fratura tem uma pluralidade de agentes de escoramento na mesma, o método compreendendo:

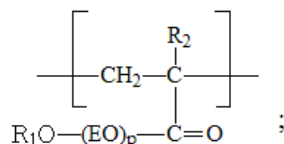
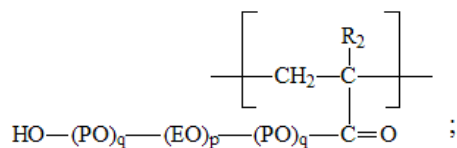
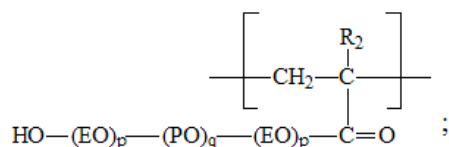
o pré-tratamento da formação comportando hidrocarboneto com um fluido que pelo menos parcialmente solubiliza ou pelo menos parcialmente desloca a salmoura na fratura;

contatar os agentes de escoramento na fratura com uma quantidade de uma composição, em que a quantidade da composição é baseada pelo menos parcialmente no volume da fratura, em que a composição compreende o solvente e um tensoativo polimérico fluorinado não iônico, e em que o tensoativo polimérico fluorinado não iônico compreende:

pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



e pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



em que R_f representa um grupo perfluoroalquil tendo de 1 a 8 átomos de carbono;

R, R₁, e R₂ são cada um independentemente hidrogênio ou alquil de 1 a 4 átomos de carbono;

n é um inteiro de 2 a 10;

EO representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

cada PO representa independentemente $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

cada p é independentemente um inteiro de 1 a aproximadamente 128; e

cada q é independentemente um inteiro de 0 a aproximadamente 55; e

permitir o tensoativo fluorinado polimérico não iônico interagir com pelo menos uma porção dos agentes de escoramento. Em algumas modalidades, a fratura tem uma temperatura, e o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um ponto de nuvem que está acima da temperatura de fratura. Em algumas modalidades, quando a composição está em contato com a fratura, o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um ponto de nuvem que está acima da temperatura na fratura. Em algumas modalidades, a composição está em contato com a fratura, a fratura está substancialmente livre de sal precipitado. Em algumas modalidades, a formação comportando hidrocarboneto é uma formação clástica. Em algumas modalidades, a formação comportando hidrocarboneto é uma formação não clástica. Em algumas modalidades, a pluralidade de agentes de escoramento compreende pelo menos um de areia, vidro, bauxita sinterizada, cerâmica (isto é, vidros, cerâmicas cristalinas, vidro-cerâmicas, e combinações dos mesmos), termoplástico, matéria orgânica ou argila. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um de tolueno, diesel, heptano, octano, ou condensado. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um de poliol ou éter de poliol, em que o poliol e o éter de poliol têm

independentemente 2 a 25 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o poliol ou o éter de poliol são independentemente pelo menos um de 2-butóxietanol, etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, éter de monometil dietileno glicol, o éter de monobutil etileno glicol, ou éter de monometil dipropileno glicol. Em algumas modalidades, o fluido ainda compreende pelo menos um álcool monohidróxi, éter, ou cetona independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um de água, metanol, etanol, ou isopropanol. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um de metano, dióxido de carbono, ou nitrogênio. Em algumas modalidades, a fratura tem pelo menos uma primeira condutividade antes de contatar a fratura com a composição e pelo menos uma segunda condutividade após contatar a fratura com a composição, e em que a segunda condutividade é pelo menos 5% mais alta do que a primeira condutividade. Em algumas modalidades da presente invenção, os métodos da presente invenção frequentemente aumentarão a produtividade do poço como a condutividade da fratura.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] Para uma compreensão mais completa das características e vantagens da presente invenção, referência é agora feita à descrição detalhada da invenção junto com as figuras acompanhantes e em que:

[010] A Fig. 1 é uma ilustração esquemática de uma modalidade de exemplo de uma plataforma em alto mar de óleo e de gás operando um aparelho para tratar uma região próxima do furo do poço de acordo com a presente invenção.

[011] A Fig. 2 é uma vista expandida da Fig. 1 que mostra a região próxima do furo do poço em maior detalhe.

[012] A Fig. 3 é uma ilustração esquemática da inundação de núcleo preparada para testar amostras de núcleos e outros materiais usando as composições e métodos da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[013] Enquanto a produção e utilização de várias modalidades da presente invenção forem discutidas em detalhe abaixo, deve-se apreciar que a presente invenção fornece muitos conceitos inventivos aplicáveis que podem ser incorporados em uma grande variedade de contextos específicos. As modalidades específicas discutidas aqui são meramente ilustrativas de maneiras específicas para fazer e usar a invenção e não delimitam o escopo da invenção.

[014] Para facilitar a compreensão desta invenção, vários termos são definidos abaixo. Os termos definidos aqui têm significados como geralmente compreendidos por uma pessoa da habilidade ordinária nas áreas relevantes à presente invenção. Termos tais como "um", "uma" e "a/o" não são pretendidos referir-se somente a uma entidade singular, mas incluem a classe geral da qual um exemplo específico pode ser usado para ilustração. A terminologia aqui é usada para descrever modalidades específicas da invenção, mas seu uso não limita a invenção, exceto de acordo com as reivindicações.

[015] O termo "salmoura" refere-se à água tendo pelo menos um sal de eletrólito dissolvido na mesma (por exemplo, tendo qualquer concentração diferente de zero, e que pode ser, em algumas modalidades, menos do que 1000 partes por

milhão por peso (ppm), ou maior do que 1000 ppm, maior do que 10.000 ppm, maior do que 20.000 ppm, 30.000 ppm, 40.000 ppm, 50.000 ppm, 100.000 ppm, 150.000 ppm, ou mesmo maior do que 200.000 ppm).

[016] O termo "ponto de nuvem" de um tensoativo refere-se à temperatura na qual um tensoativo não iônico se torna não homogêneo em água. Esta temperatura pode depender de muitas variáveis (por exemplo, concentração de tensoativo, concentração de solvente, composição de solvente, concentração de água, composição e concentração de eletrólito, concentração e composição da fase oleosa, e a presença de outros tensoativos).

[017] O termo "condições de fundo de poço" refere-se à temperatura, pressão, umidade, e outras condições que são geralmente encontradas em formações subterrâneas.

[018] O termo "homogêneo" significa macroscopicamente uniforme e não propício a separação de fase macroscópica espontânea.

[019] O termo "formação comportando hidrocarboneto" inclui formações comportando hidrocarboneto no campo (isto é, formações comportando hidrocarboneto subterrâneo) e porções de tais formações comportando hidrocarboneto (por exemplo, amostras de núcleo).

[020] O termo "fratura" refere-se a uma fratura que é artificial. No campo, por exemplo, as fraturas são tipicamente feitas injetando um fluido de fratura em uma formação geológica subterrânea em uma taxa e pressão suficientes para abrir uma fratura na mesma (isto é, excedendo a resistência de rocha).

[021] O termo "grupo silano hidrolizável" refere-se a

um grupo tendo pelo menos uma porção Si-O-Z que sofre hidrólise com água em um pH entre aproximadamente 2 e aproximadamente 12, em que Z é H ou alquil ou aril substituído ou não substituído.

[022] O termo "não iônico" refere-se estar livre de grupos iônicos (por exemplo, sais) ou grupos (por exemplo, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$) que são prontamente substancialmente ionizados em água.

[023] O termo "ponto de ebulição normal" refere-se ao ponto de ebulição em uma pressão de uma atmosfera (100 kPa).

[024] O termo "polímero" refere-se a uma molécula de peso molecular de pelo menos 1000 gramas/mol, a estrutura a qual inclui a repetição múltipla de unidades derivadas, realmente ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa.

[025] O termo "polimérico" refere-se a incluir um polímero.

[026] O termo "solvente" refere-se a um material líquido homogêneo (inclusive de qualquer água com o qual puder ser combinado) que é capaz de pelo menos parcialmente dissolver o(s) tensoativo(s) polimérico(s) fluorinado(s) não iônico(s) com o qual é combinado em 25°C.

[027] O termo "miscível em água" significa solúvel em água em todas as proporções.

[028] O termo "produtividade" como aplicado para um poço refere-se à capacidade de um poço produzir hidrocarbonetos; isto é, a razão da taxa de fluxo de hidrocarboneto para a queda de pressão, onde a queda de pressão é a diferença entre a pressão de reservatório média e a pressão de poço de fluxo de furo fundo (isto é, fluxo

por unidade de força motriz).

[029] Como usado aqui, o termo "substancialmente livre de sal precipitado" refere-se à quantidade de sais encontrados na água sob condições de fundo de poço que precipita. Em um exemplo, substancialmente livre de sal precipitado é uma quantidade de sal que é menos do que 5% maior do que o produto de solubilidade em uma dada temperatura e pressão. Em outro exemplo, uma formação torna-se substancialmente livre de sal precipitado quando a quantidade de sal na formação foi reduzida, dissolvida ou deslocada, tal que os sais não interferem com a ligação do tensoativo com a formação.

[030] Muitos poços de gás natural, especialmente aqueles chamados "impermeáveis" ou formações de muito baixa permeabilidade, são estimulados com fraturas escoradas para aumentar seu índice de produtividade (PI). O aumento no PI frequentemente não é tão grande quanto esperado ou desejado, por exemplo, devido ao dano na fratura, fluxo não Darcy e inércia ou bloqueio de líquido em altas velocidades de gás. Os requerentes descobriram que o uso de composições compreendendo solventes e fluorotensoativos pode ser usado para aumentar a condutividade da fratura tendo agentes de escoramento na mesma. Embora não querendo ser limitado pela teoria é acreditado que os mecanismos incluem um aumento na condutividade relativa de gás e uma redução de efeitos de inércia que diminuem o fluxo de gás em taxas elevadas quando a água e/ou o condensado é removido do meio poroso. Além disso, embora não querendo ser limitado pela teoria, é acreditado que, o tratamento químico pode ser usado em ambas formações clásticas e de carbonato já que é a fratura

hidráulica que está sendo primariamente tratada ao invés da formação. Frequentemente, um volume de tratamento relativamente pequeno pode ser necessário já que o volume de poro na fratura escorada pode ser pequeno. Algum vazamento para a formação pode acontecer e pode fornecer o benefício adicional pelo tratamento da rocha imediatamente em torno da fratura, em alguns casos, mas o alvo de estimulação primário é a própria fratura. O tratamento pode ser usado em fraturas em ambos os poços de gás natural e poços de condensado de gás. Em algumas modalidades, por exemplo, quando a salinidade é elevada, um pré-nivelamento pode ser desejável.

[031] As formações comportando hidrocarboneto que podem ser tratadas de acordo com métodos da presente invenção têm pelo menos uma fratura (em algumas modalidades, pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou mesmo 10 ou mais fraturas). O volume de uma fratura pode ser medido usando métodos que são conhecidos na técnica (por exemplo, pelo teste transiente de pressão de um poço fraturado). Tipicamente, quando uma fratura é criada em uma formação subterrânea comportando hidrocarboneto, o volume da fratura pode ser estimado usando pelo menos um do volume conhecido de fluido de fratura ou a quantidade conhecida de agente de escoramento usado durante a operação de fratura. Exemplos não limitantes de formações que podem ser tratadas usando a presente invenção incluem reservatórios de gás seco, reservatórios de gás molhado, reservatórios de gás condensado retrógrado, reservatórios de gás impermeável, reservatórios de armazenamento de gás e combinações dos mesmos.

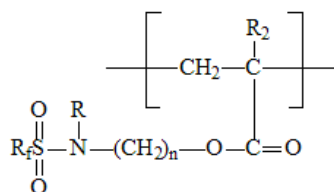
[032] As fraturas nas formações comportando hidrocarboneto que podem ser tratadas de acordo com a presente formação incluem agentes de escoramento. Antes de liberar os agentes de escoramento na fratura, os agentes de escoramento podem compreender menos do que 0,1% por peso de tensoativo polimérico fluorinado não iônico, baseado no peso total da pluralidade de agentes de escoramento. Os agentes de escoramento de exemplo conhecidos na técnica incluem aqueles feitos de areia (por exemplo, areias de Ottawa, Brady ou Colorado, referidas frequentemente como areias brancas e marrons tendo várias razões), areia revestida de resina, bauxita sinterizada, cerâmicas (isto é, vidro, cerâmicas cristalinas, vidro-cerâmicas, e combinações dos mesmos), termoplásticos, materiais orgânicos (por exemplo, casacas de nozes moídas ou esmagadas, cascas de semente, caroços de fruta, e madeira processada), e argila. Os agentes de escoramento de areia estão disponíveis, por exemplo, de Badger Mining Corp., Berlin, WI; Borden Chemical, Columbus, OH; e Fairmont Minerals, Chardon, OH. Os agentes de escoramento termoplásticos estão disponíveis, por exemplo, de Dow Chemical Company, Midland, MI; e BJ Services, Houston, TX. Os agentes de escoramento a base de argila estão disponíveis, por exemplo, de CarboCeramics, Irving, TX; e Saint-Gobain, Courbevoie, France. Os agentes de escoramento de cerâmica sinterizados de bauxita estão disponíveis, por exemplo, de Borovichi Refractories, Borovichi, Rússia; 3M Company, St. Paul, MN; CarboCeramics; e Saint Gobain. Os agentes de escoramento de bolha e grânulo de vidro estão disponíveis, por exemplo, de Diversified Industries, Sidney,

Columbia Britânica, Canadá; e 3M Company. Em algumas modalidades, os agentes de escoramento formam blocos dentro de uma formação e/ou furo de poço. Os agentes de escoramento podem ser selecionados por serem quimicamente compatíveis com os fluidos e composições descritas aqui. Exemplos não limitantes de sólidos particulados incluem materiais de escoramento de fratura introduzíveis na formação como parte de um tratamento de fratura hidráulica e particulado de controle de areia introduzível no furo de poço/formação como parte de um tratamento de controle de areia, tal como um bloco de cascalho ou bloco de fratura.

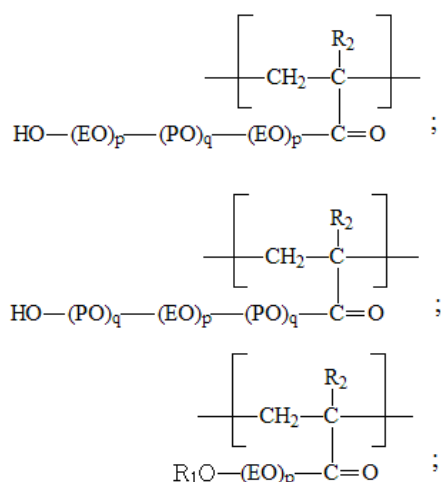
[033] As composições úteis em praticar a presente invenção compreendem um tensoativo polimérico fluorinado não iônico e solvente.

[034] Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos úteis compreendem:

pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



e pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



R_f representa um grupo perfluoroalquil tendo de 1 a 8 átomos de carbono. Os grupos de exemplo de R_f incluem perfluorometil, perfluoroetil, perfluoropropil, perfluorobutil (por exemplo, perfluoro-n-butil ou perfluoro-sec-butil), perfluoropentil, perfluorohexil, perfluoroheptil, e perfluorooctil;

R , R_1 , e R_2 são cada um independentemente hidrogênio ou alquil de 1 a 4 átomos de carbono (por exemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, butil, isobutil, ou t-butil).

n é um inteiro de 2 a 10;

EO representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

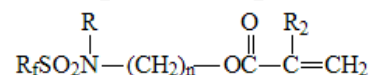
cada PO representa independentemente $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

cada p é independentemente um inteiro de 1 a aproximadamente 128;

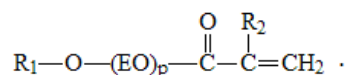
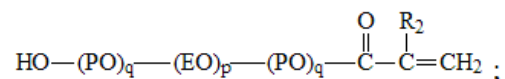
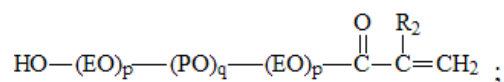
cada q é independentemente um inteiro de 0 a aproximadamente 55. Em algumas modalidades, q pode estar em uma faixa de 1 a 55 e a relação p/q tem um valor de pelo menos 0,5, 0,75, 1 ou 1,5 a 2,5, 2,7, 3, 4, 5, ou mais.

[035] Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos descritos acima são tipicamente preparáveis por copolimerização de:

pelo menos um composto representado pela fórmula



e pelo menos um composto representado pela fórmula:



[036] Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos descritos acima podem ser preparados, por exemplo, pelas técnicas conhecidas na técnica (por exemplo, por copolimerização iniciada por radical livre de um acrilato contendo grupo nonafluorobutanossulfonamido com um acrilato de poli(alquilenóxi) (por exemplo, monoacrilato ou diacrilato) ou misturas dos mesmos). Ajustando a concentração e a atividade do iniciador, a concentração de monômeros, a temperatura, e os agentes de transferência de cadeia podem controlar o peso molecular do copolímero de poliacrilato. A descrição da preparação de tais poliacrilatos é descrita, por exemplo, na Pat US N°. 3.787.351 (Olson), a divulgação que é incorporada aqui por referência. A preparação de monômeros de acrilato de nonafluorobutanossulfonamido é descrita, por exemplo, na Pat US N°. 2.803.615 (Ahlbrecht e col.), a divulgação da qual é incorporada aqui por referência. Os exemplos de ésteres poliméricos fluoroalifáticos e sua preparação são descritos, por exemplo, na Pat US N°. 6.664.354 (Savu e col.), a divulgação da qual é incorporada aqui por referência.

[037] Os métodos descritos acima para fazer estruturas contendo o grupo nonafluorobutilsulfonamido podem ser usados para fazer grupos de heptafluoropropilsulfonamido começando com fluoreto de heptafluoropropilsulfonil, que pode ser feito, por exemplo, pelos métodos descritos nos Exemplos 2 e 3 da Pat US N°. 2.732.398 (Brice e col.), a divulgação da qual é incorporada aqui por referência.

[038] Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos úteis têm tipicamente um número de peso molecular

médio na faixa de 1.000 a 10.000 gramas/mol, de 20.000 gramas/mol, de 30.000 gramas/mol, de 40.000 gramas/mol, de 50.000 gramas/mol ou mesmo de 100.000 gramas/mol embora pesos moleculares mais elevados e mais baixos possam também ser úteis. Está também dentro do escopo da presente invenção usar misturas de tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos.

[039] Em algumas modalidades, o tensoativo polimérico fluorinado não iônico está livre de grupos silano hidrolizáveis. Isto pode ser vantajoso, por exemplo, por prolongar a vida de armazenamento da composição.

[040] Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos úteis em praticar a presente invenção interagem com pelo menos uma porção da pluralidade de agentes de escoramento, (isto é, muda a molhabilidade dos agentes de escoramento). Os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos podem interagir com a pluralidade de agentes de escoramento, por exemplo, se adsorvendo às superfícies dos agentes de escoramento (em formações clásticas ou não-clásticas). Os métodos para determinar a interação de tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos com agentes de escoramento incluem a medida da condutividade da fratura.

[041] Em algumas modalidades, (por exemplo, em formações clásticas comportando hidrocarboneto), os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos úteis em praticar a presente invenção modificam as propriedades de umidade da rocha em uma região próxima do furo do poço de uma formação comportando hidrocarboneto (por exemplo, na fratura). Embora não querendo ser limitado pela teoria, acredita-se que os tensoativos poliméricos fluorinados não

iônicos geralmente se adsorvem às formações clásticas sob condições de fundo de poço.

[042] Novamente, não querendo ser limitado pela teoria, acredita-se que os tensoativos poliméricos fluorinados não iônicos geralmente se adsorvem às superfícies de agentes de escoramento e à superfície de rocha na formação clástica comportando hidrocarboneto fraturada e tipicamente permanecem no local alvo para a duração de uma extração (por exemplo, 1 semana, 2 semanas, 1 mês, ou mais longo).

[043] Em algumas modalidades, os métodos de acordo com a presente invenção usam um fluido. Os fluidos (incluindo líquidos e gases) úteis em praticar a presente invenção pelo menos um parcialmente pelo menos solubiliza ou parcialmente pelo menos desloca a salmoura na formação clástica comportando hidrocarboneto. Em algumas modalidades, o fluido pelo menos parcialmente desloca a salmoura na formação clástica comportando hidrocarboneto. Em algumas modalidades, o fluido pelo menos parcialmente solubiliza a salmoura na formação clástica comportando hidrocarboneto. Os exemplos de fluidos úteis incluem polar e/ou solventes miscíveis em água, tais como álcoois monohidróxi tendo de 1 a 4 ou mais átomos de carbono (por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, propanol, ou butanol); polióis, tais como glicóis (por exemplo, etileno glicol ou propileno glicol), alcanodióis terminais (por exemplo, 1,3-propanediol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ou 1,8-octanodiol), poliglicóis (por exemplo, dietileno glicol, trietileno glicol, ou dipropileno glicol) e trióis (por exemplo, glicerol, trimetilolpropano); éteres (por exemplo, dietil éter, metil t-butil éter, tetrahydrofurano, p-dioxano); éteres de

poliol, tais como éteres de glicol (por exemplo, éter de monobutil etileno glicol, éter de monometil dietileno glicol, éter de monometil dipropileno glicol, éter de monometil propileno glicol, ou aqueles éteres de glicol disponíveis sob a designação comercial "DOWANOL" de Dow Chemical Co., Midland, MI); e cetonas (por exemplo, acetona ou 2-butanona). Os fluidos úteis também incluem hidrocarbonetos líquidos ou gasosos (por exemplo, tolueno, diesel, heptano, octano, condensado, metano, e solventes isoparafínicos obtidos de Total Fina, Paris, França, sob a designação comercial "ISANE" e de Exxon Mobil Chemicals, Houston, TX, sob a designação comercial "ISOPAR") e outros gases (por exemplo, nitrogênio e dióxido de carbono).

[044] O solvente pode ser um único componente ou uma mistura de componentes. Os solventes úteis em praticar a presente invenção são solventes polares, tais como álcoois (por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, propanol, e butanol), glicóis (por exemplo, etileno glicol e propileno glicol), e éteres de glicol (por exemplo, éter de monobutil etileno glicol e éteres de glicol disponíveis de Dow Chemical Co., Midland, MI, sob a designação comercial "DOWANOL"); fluidos facilmente gasificados (por exemplo, amônia, hidrocarbonetos de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos substituídos, condensado, e dióxido de carbono supercrítico ou líquido), e misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, o solvente é miscível em água.

[045] Em algumas modalidades, o solvente compreende pelo menos um de poliol ou éter de poliol e pelo menos um álcool monohidróxi, éter, ou cetona independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono, ou uma mistura dos mesmos. Caso

um componente de solvente seja um membro de duas classes funcionais, pode ser usado como uma ou outra classe, mas não ambas. Por exemplo, éter metílico de etileno glicol pode ser um éter de poliol ou um álcool monohidróxi, mas não como ambos simultaneamente.

[046] Em algumas modalidades, o solvente consiste essencialmente de (isto é, não contém quaisquer componentes que materialmente afetam as propriedades de solubilização ou deslocamento em água da composição sob condições de fundo de poço) pelo menos um de poliol independentemente tendo de 2 a 25 (em alguns modalidades, 2 a 10) átomos de carbono ou éter de poliol independentemente tendo de 2 a 25 (em alguns modalidades, 2 a 10) átomos de carbono, e pelo menos um álcool monohidróxi independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono, éter independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono, ou cetona tendo de 1 a 4 átomos de carbono, ou uma mistura dos mesmos.

[047] Em algumas modalidades, o solvente compreende pelo menos um poliol e/ou éter de poliol tendo independentemente de 2 a 25 (em algumas modalidades de 2 a 20 ou mesmo de 2 a 10) átomos de carbono.

[048] Como usado aqui em referência ao solvente, o termo "poliol" refere-se a uma molécula orgânica consistindo de átomos de C, H, e O conectados um ao outro por ligações simples de C-H, C-C, C-O, O-H, e tendo pelo menos dois grupos C-O-H. Por exemplo, os polióis úteis podem ter independentemente de 2 a 8 átomos de carbono ou independentemente de 2 a 6 átomos de carbono, e éteres de poliol úteis podem independentemente ter de 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo, independentemente de 3 a 8 átomos

de carbono ou independentemente de 5 a 8 átomos de carbono. Os polióis úteis de exemplo incluem etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, e 1,8-octanodiol.

[049] Como usado aqui em referência ao solvente, o termo "éter de polioliol" refere-se a uma molécula orgânica consistindo de átomos de C, H, e O conectados um ao outro por ligações simples C-H, C-C, C-O, O-H, e que é pelo menos teoricamente derivável por pelo menos eterificação parcial de um polioliol. Os éteres de polioliol úteis de exemplo incluem éter de monometil dietileno glicol, éter de monobutil etileno glicol, e éter de monometil dipropileno glicol. O polioliol e/ou éter de polioliol pode ter um ponto de ebulição normal de menos do que 450°F (232°C); por exemplo, para facilitar a remoção do polioliol e/ou éter de polioliol de um poço após tratamento.

[050] Em algumas modalidades, o polioliol ou éter de polioliol é independentemente pelo menos um de 2-butóxietanol, etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, éter de monometil dietileno glicol, éter de monobutil etileno glicol, ou éter de monometil dipropileno glicol.

[051] Em algumas modalidades, o solvente ainda compreende pelo menos um álcool monohidróxi, éter, e/ou cetona que pode independentemente ter até (e incluindo) 4 átomos de carbono. Reconhece-se que, por definição, os éteres devem ter pelo menos 2 átomos de carbono, e as cetonas devem ter pelo menos 3 átomos de carbono.

[052] Como usado aqui em referência ao solvente, o

termo "álcool monohidróxi" refere-se a uma molécula orgânica formada inteiramente de átomos de C, H, e O conectados um ao outro por ligações simples de C-H, C-C, C-O, O-H, e ter exatamente um grupo C-O-H. Os álcoois monohidróxi de exemplo tendo de 1 a 4 átomos de carbono incluem metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, e t-butanol.

[053] Como usado aqui em referência ao solvente, o termo "éter" refere-se a uma molécula orgânica formada inteiramente átomos de C, H, e O conectados um ao outro por ligações simples de C-H, C-C, C-O, O-H, e ter pelo menos um grupo C-O-C. Os éteres de exemplo tendo de 2 a 4 átomos de carbono incluem dietil éter, éter metílico de etileno glicol, tetrahidrofurano, p-dioxano, e éter de dimetil etileno glicol.

[054] Como usado aqui em referência ao solvente, o termo "cetona" refere uma molécula orgânica formada inteiramente átomos de C, H, e O conectados um ao outro por ligações simples de C-H, C-C, C-O, O-H e ligações duplas de C=O, e tendo pelo menos um grupo C-C(=O)-C. As cetonas de exemplo tendo de 3 a 4 átomos de carbono incluem acetona, 1-metóxi-2-propanona, e 2-butanona.

[055] Em algumas modalidades, o solvente é geralmente capaz de solubilizar e/ou deslocar a salmoura e/ou o condensado na fratura. Os exemplos de salmoura incluem água conata ou não conata, água móvel ou imóvel e similares. Por exemplo, o solvente pode ser capaz de pelo menos solubilizar ou deslocar a salmoura na fratura. Do mesmo modo, o solvente pode ser, por exemplo, capaz de pelo menos de solubilizar ou deslocar o condensado na fratura. Em

algumas modalidades, os métodos de acordo com a presente invenção são tipicamente úteis para tratar fraturas em formações comportando hidrocarboneto contendo a salmoura e/ou o condensado.

[056] Embora não querendo ser limitado pela teoria acredita-se que a eficácia de composições descritas aqui para melhorar a condutividade de uma fratura particular tendo salmoura (e/ou condensado) na mesma será tipicamente determinada pela habilidade da composição de dissolver a quantidade de salmoura presente (e/ou condensado) na fratura. Portanto, em uma dada temperatura quantidades maiores de composições tendo solubilidade de salmoura menor (e/ou condensado) (isto é, composições que podem dissolver uma quantidade relativamente menor de salmoura ou condensado) serão tipicamente necessárias do que no caso de composições tendo solubilidade de salmoura maior (e/ou condensado) e contendo o mesmo tensoativo na mesma concentração.

[057] Tipicamente, as composições úteis em praticar a presente invenção incluem pelo menos 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03, 0,035, 0,04, 0,045, 0,05, 0,055, 0,06, 0,065, 0,07, 0,075, 0,08, 0,085, 0,09, 0,095, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, ou 5 por cento por peso, até 5, 6, 7, 8, 9, ou 10 por cento por peso do tensoativo polimérico fluorinado não iônico, baseado no peso total da composição. Por exemplo, a quantidade do tensoativo polimérico fluorinado não iônico nas composições pode estar em uma faixa de 0,01 a 10; 0,1 a 10, 0,1 a 5, 1 a 10, ou mesmo em uma faixa de 1 a 5 por cento por peso do tensoativo polimérico fluorinado não iônico, baseado no peso total da

composição. Quantidades menores e maiores do tensoativo polimérico fluorinado não iônico nas composições podem também ser usadas, e podem ser desejáveis para algumas aplicações.

[058] A quantidade de solvente na composição varia tipicamente inversamente com a quantidade de componentes nas composições úteis em praticar a presente invenção. Por exemplo, baseado no peso total da composição o solvente pode estar presente na composição em uma quantidade de pelo menos 10, 20, 30, 40, ou 50 por cento por peso ou mais até 60, 70, 80, 90, 95, 98, ou mesmo 99 por cento por peso, ou mais.

[059] Em algumas modalidades, as composições úteis em praticar a presente invenção podem ainda incluir água (por exemplo, no solvente). Em algumas modalidades, as composições de acordo com a presente invenção estão essencialmente livres de água (isto é, contém menos de 0,1 por cento por peso de água baseado no peso total da composição).

[060] Os ingredientes para composições descritas aqui incluindo o tensoativo polimérico fluorinado não iônico e o solvente podem ser combinados usando técnicas conhecidas na técnica para combinar estes tipos de materiais, incluindo usar peixinhos magnéticos convencionais ou misturador mecânico (por exemplo, misturador estático em linha e bomba de recirculação).

[061] Geralmente, a quantidade do tensoativo polimérico fluorinado não iônico e solvente (e tipo de solvente) é dependente da aplicação particular já que as condições variam tipicamente entre fraturas em formações comportando

hidrocarboneto, por exemplo, fraturas em profundidades diferentes na formação, e mesmo com o tempo em uma dada fratura. Vantajosamente, os métodos de acordo com a presente invenção podem ser personalizados para fraturas e condições individuais.

[062] Sem desejar ser limitado pela teoria, acredita-se que resultados de tratamento de fratura mais desejáveis são obtidos quando a composição usada em uma fratura comportando hidrocarboneto particular é homogênea nas condições (por exemplo, temperatura(s) e composição de salmoura) encontradas na formação. Consequentemente, a quantidade e o tipo de fluido são selecionados de modo que pelo menos um solubiliza ou desloca uma quantidade suficiente de salmoura na formação, tal que quando a composição é adicionada à fratura, o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um ponto de nuvem que está acima de pelo menos uma temperatura encontrada na fratura. Em algumas modalidades, a quantidade e o tipo de fluido são selecionados de modo que pelo menos um solubiliza ou desloca uma quantidade suficiente de salmoura na formação, tal que quando a composição está em contato com a fratura, a fratura está substancialmente livre de sal precipitado.

[063] Os métodos de acordo com a presente invenção podem ser úteis, por exemplo, para recuperar hidrocarbonetos (por exemplo, pelo menos um de metano, etano, propano, butano, hexano, heptano, ou octano) das formações clásticas subterrâneas comportando hidrocarboneto (em algumas modalidades, predominante grês) ou das formações não clásticas subterrâneas comportando hidrocarboneto (em algumas modalidades, predominante pedra

calcária).

[064] Referindo-se à Fig. 1, uma plataforma de óleo e gás em mar aberto de exemplo é esquematicamente ilustrada e geralmente designada 10. A plataforma semi-submersível 12 está centrada sobre a formação comportando hidrocarboneto submersa 14 situada abaixo do leito do mar 16. A tubulação submarina 18 se estende do deque 20 de plataforma 12 à instalação de boca do poço 22 incluindo dispositivo de prevenção de *blowout* 24. A plataforma 12 é mostrada com aparelho de elevação 26 e grua 28 para levantar e abaixar os cabos de tubulação, tais como cabo de operação 30.

[065] O furo de poço 32 se estende através de vários estratos da terra incluindo a formação comportando hidrocarboneto 14. O revestimento de poço 34 é cimentado dentro do furo de poço 32 pelo cimento 36. O cabo de operação 30 pode incluir várias ferramentas incluindo, por exemplo, conjunto de tela de controle de areia 38 que é posicionado dentro do furo de poço 32 adjacente à formação comportando hidrocarboneto 14. Também se estendendo da plataforma 12 através do furo de poço 32 está o tubo de liberação de fluido 40 tendo a seção de descarga de fluido ou gás 42 posicionada adjacente à formação comportando hidrocarboneto 14, mostrada com a zona de produção 48 entre empacotadores 44, 46. Quando é desejado tratar a região próxima do furo de poço da formação comportando hidrocarboneto 14 adjacente à zona de produção 48, o cabo de operação 30 e tubo de liberação de fluido 40 são abaixados através do revestimento de poço 34 até o conjunto de tela de controle de areia 38 e a seção de descarga de fluido 42 são posicionados adjacentes à região próxima do

furo de poço da formação comportando hidrocarboneto 14 incluindo perfurações 50. Depois disso, uma composição descrita aqui é bombeada para baixo do tubo de liberação 40 para progressivamente tratar a região próxima do furo de poço da formação comportando hidrocarboneto 14.

[066] Também mostrado na Fig. 2, uma zona de tratamento é descrita próxima ao revestimento de poço 34, o cimento 36 dentro da perfuração 50. Na vista expandida, a fratura 57 é mostrada em que o agente de escoramento 60 foram adicionados. A fratura 57 é mostrada em relação à "zona esmagada" 62 e regiões cercando a região de furo de poço 32 mostrando a formação comportando hidrocarboneto virgem 14. A zona danificada 64 tem uma permeabilidade menor e é mostrada entre a formação de hidrocarboneto virgem 14 e o revestimento de poço 34.

[067] Enquanto o desenho descreve uma operação em mar aberto, o técnico hábil reconhecerá que as composições e métodos para tratar uma zona de produção de um furo de poço podem também ser apropriados para uso em operações litorâneas. Também, enquanto o desenho descreve um poço vertical, o técnico hábil também reconhecerá que os métodos da presente invenção podem também ser úteis, por exemplo, para uso em poços afastados, poços inclinados ou poços horizontais.

[068] Um diagrama esquemático de aparelho de inundação de núcleo 100 usado para determinar a permeabilidade relativa de amostra de substrato é mostrado na Fig. 3. O aparelho de inundação de núcleo 100 incluiu as bombas de deslocamento positivo 102 (modelo n°. 1458; obtida de General Electric Sensing, Billerica, MA) para injetar o

fluido 103 em taxa constante aos acumuladores de fluido 116. As aberturas de pressão múltiplas 112 no suporte de núcleo 108 foram usadas para medir a queda de pressão através de quatro seções (2 polegadas (5,1 cm) de comprimento cada uma) de núcleo 109. A abertura de pressão 111 foi usada para medir a queda de pressão através do núcleo inteiro. Dois reguladores de contrapressão (modelo n°. BPR-50; obtido de Temco, Tulsa, OK) 104, 106 foram usados para controlar a pressão de fluxo a jusante e a montante, respectivamente, de núcleo 109. O fluxo de fluido foi através de um núcleo vertical para evitar a segregação de gravidade do gás. O suporte de núcleo de alta pressão (modelo UTPT-1x8-3K- 13 tipo Hassler obtido de Phoenix, Houston, TX) 108, os reguladores de contrapressão 106, os acumuladores fluidos 116, e a tubulação foram colocados dentro do forno de temperatura e pressão controladas (modelo DC 1406F; potência de temperatura máxima de 650°F (343°C) obtido de SPX Corporation, Williamsport, PA) nas temperaturas testadas.

[069] Tipicamente, acredita-se ser desejável permitir um tempo de reclusão após as fraturas nas formações comportando hidrocarboneto serem contatadas com as composições descritas aqui. O exemplo de tempo estabelecido inclui algumas horas (por exemplo, 1 a 12 horas), aproximadamente 24 horas, ou mesmo alguns dias (por exemplo, 2 a 10).

[070] O técnico hábil, após ter revisto a divulgação instantânea, reconhecerá que vários fatores podem ser levados em consideração na prática da presente invenção incluindo, por exemplo, a força iônica da composição, pH

(por exemplo, uma faixa de um pH de aproximadamente 4 a aproximadamente 10), e o estresse radial no furo de poço (por exemplo, aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 1000 bar (100 MPa)).

[071] Tipicamente, após o tratamento de acordo com a presente invenção são então obtidos os hidrocarbonetos do furo de poço em uma taxa aumentada, quando comparado à taxa antes do tratamento. Em algumas modalidades, a fratura tem pelo menos uma primeira condutividade antes de contatar a formação com a composição e pelo menos uma condutividade após contatar a formação com a composição, e em que a segunda condutividade é pelo menos 5% (em algumas modalidades, pelo menos 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, ou mesmo 150 ou mais) mais alta do que a primeira condutividade.

[072] Os métodos de acordo com a presente invenção podem ser praticados, por exemplo, em um ambiente de laboratório (por exemplo, em uma amostra de núcleo (isto é, uma porção) de uma formação comportando hidrocarboneto) ou no campo (por exemplo, em uma formação comportando hidrocarboneto subterrânea situada no fundo em um poço). Tipicamente, os métodos de acordo com a presente invenção são aplicáveis às condições de fundo de poço tendo uma pressão em uma faixa de aproximadamente 1 bar (100 kPa) a aproximadamente 1000 bar (100 MPa) e uma temperatura em uma faixa de aproximadamente 100°F (37,8°C) a 400°F (204°C), embora possam também ser usados para tratar formações comportando hidrocarboneto sob outras condições.

[073] Além da salmoura e/ou condensado, outros materiais (por exemplo, asfalteno ou água) podem estar

presentes na formação comportando hidrocarboneto. Os métodos de acordo com a presente invenção podem também ser usados nesses casos.

[074] Vários métodos (por exemplo, bombeamento sob pressão) conhecidos aos hábeis na técnica de óleo e gás podem ser usados de acordo com a presente invenção para contatar fraturas em formações subterrâneas comportando hidrocarboneto com composições compreendendo o tensoativo polimérico fluorinado não iônico e solvente. A tubulação em bobina, por exemplo, pode ser usada para liberar a composição de tratamento a uma fratura particular. Em algumas modalidades, ao praticar a presente invenção pode ser desejável isolar a fratura (por exemplo, com empacotadores convencionais) a ser contatada com a composição de tratamento.

[075] As vantagens e modalidades desta invenção são ainda ilustradas pelos seguintes exemplos, mas os materiais e quantidades particulares dos mesmos relatados nestes exemplos, bem como outras condições e detalhes, não devem ser interpretados para limitar impropriamente esta invenção. A menos que notado de outra maneira, todas as partes, porcentagens, razões, etc. nos exemplos e no resto do relatório descritivo são por peso.

EXEMPLO 1

[076] Preparação da composição A. Um tensoativo polimérico fluorinado não iônico ("Tensoativo Polimérico Fluorinado Não iônico A") foi essencialmente preparado como no Exemplo 4 da Pat US N^o. 6.664.354 (Savu), exceto usando 15,6 gramas (g) 50/50 de álcoois minerais/iniciador de peróxido orgânico (peróxi-2-etilhexanoato de terc-butil

obtido de Akzo Nobel, Arnhem, Holanda, sob a designação comercial "TRIGONOX-21-C50") no lugar de 2,2'-azobisisobutironitrila, e com 9,9 g de 1-metil-2-pirrolidinona adicionado às cargas.

[077] O Tensoativo Polimérico Fluorinado Não Iônico A (2% por peso) foi combinado com propileno glicol (69% por peso) e isopropanol (29% por peso). Os componentes foram misturados juntos usando um agitador magnético e um peixinho magnético.

Avaliação de inundação de núcleo fraturado

[078] Um núcleo com as dimensões especificadas abaixo foi cortado de um bloco de rocha. O núcleo foi seco em um forno a 100°C por 24 h e então pesado. O núcleo foi então envolvido com politetrafluoroetileno (PTFE), folha de alumínio e envolvido com plástico termoretrátil com a tubulação termoretrátil (obtida sob a designação comercial "TEFLON HEAT SHRINK TUBING" de Zeus, Inc., Orangeburg, SC). O núcleo envolvido foi colocado em um suporte de núcleo dentro do forno na temperatura experimental.

[079] Instalação de inundação de núcleo. Um diagrama esquemático de um aparelho de inundação de núcleo 100 usado para determinar a permeabilidade relativa de uma amostra de carcaça (isto é, núcleo) é mostrado no figo. 3. O aparelho de inundação de núcleo 100 incluiu bombas de deslocamento positivo (modelo no. 1458; obtido de General Electric Sensing, Billerica, MA) 102 para injetar o fluido 103 na taxa constante nos acumuladores de fluido 116. As aberturas de pressão 112 múltiplas no suporte de núcleo de alta pressão 108 (modelo UTPT-1x8-3K-13 tipo Hassler obtido de Phoenix, Houston, TX) foram usados para medir a queda de

pressão através de quatro seções (2 polegadas (5,1 cm) de comprimento cada uma) do núcleo 109. Uma abertura de pressão adicional 111 no suporte de núcleo foi 108 usada para medir a queda de pressão através do comprimento inteiro (8 polegadas (20,4 cm)) do núcleo 109. Dois reguladores de contrapressão (Modelo N° BPR-50; obtido de Temco, Tulsa, OK) 104, 106 foram usados para controlar a pressão do fluxo a jusante e a montante, respectivamente, do núcleo 109.

[080] O aparelho inteiro, com a exceção das bombas de deslocamento positivo 102, foi preso dentro do forno 110 de pressão e temperatura controladas (Modelo DC 1406F; potência de temperatura máxima de 650°F (343°C); obtido de SPX Corporation, Williamsport, PA) em 279°F (137°C). A taxa de fluxo máxima do fluido foi 5.500 mL/h. O fluxo de fluido passou através de um núcleo vertical para evitar a segregação de gravidade do gás.

[081] Preparação de núcleo fraturado. Um tampão de núcleo de reservatório de 1 polegada (2,5 cm) de diâmetro foi cerrado ao meio longitudinalmente e então colocado em um forno padrão de laboratório para secar durante a noite em 150°C. Uma metade da rocha foi deixada na bancada de laboratório e dois espaçadores longos foram colocados sobre ela com as extremidades se projetando além de uma extremidade do núcleo e nivelada com a outra. A outra metade foi colocada na parte superior. O núcleo foi então envolvido com a fita de politetrafluoroetileno (PTFE). O espaço de fratura resultante era a largura dos espaçadores (0,22 cm). O espaço vazio foi então enchido com areia (obtida de US Silica, sob a designação comercial "OTTAWA

F35") tendo um tamanho de malha médio de aproximadamente 35 correspondendo a um diâmetro de grão médio na ordem de 0,04 cm. O núcleo foi levemente batido para distribuir a areia através de todo espaço da fratura e os espaçadores foram então lentamente retirados enquanto a areia encheu o espaço vazio. A rocha fraturada foi envolvida com folha de alumínio e envolvida com plástico termoretrátil com a tubulação termoretrátil (obtida sob a designação comercial "TEFLON HEAT SHRINK TUBING" de Zeus, Inc., Orangeburg, SC) e então carregada no suporte de núcleo 108 com uma luva de 1 polegada (2,5 cm).

[082] A porosidade foi medida da massa de areia usada e da densidade de grão. O volume de poro é o produto do volume de massa e da porosidade. As propriedades de fratura são dadas na tabela 1, abaixo.

Tabela 1

Abertura	0,22 cm
Largura	2,47 cm
Comprimento	4,66 cm
Porosidade	36%
Volume de poro	0,91 cm ³

[083] A tabela 2 (abaixo) resume a composição de salmoura usada na composição.

Tabela 2

Químico	g/L
NaCl	225,2
CaCl ₂	1,5
KCl	3,1

[084] A permeabilidade inicial da fratura foi medida usando nitrogênio. As medidas foram feitas em taxas de

fluxo elevadas para conseguir dados de pressão mais exatos, que resultaram na contribuição de fluxo não Darcy nas medidas de queda de pressão. A permeabilidade medida variou de 7,8 a 3,6 Darcy para taxas de fluxo entre 2750 cm³/h a 5502 cm³/h. A diminuição na permeabilidade com taxa de fluxo crescente significa o efeito de fluxo não Darcy. A permeabilidade real da fratura foi medida depois usando líquido (Composição A) que pode ser fluído em taxas baixas para evitar o fluxo não Darcy e ainda obter dados de queda de alta pressão por causa da viscosidade elevada. A saturação de salmoura inicial foi estabelecida inundando a salmoura através da fratura seguido por nitrogênio para reduzir sua saturação à residual.

[085] Composição condensada sintética. Uma mistura de hidrocarboneto sintética com uma pequena quantidade de H₂O foi preparada que exhibe o comportamento de condensado de gás retrógrado. A composição da mistura de fluido é dada na tabela 3, abaixo.

Tabela 3

Químico	Percentual Molar	Massa (gramas)
n-Pentadecano	1,47	42,9
n-Decano	1,23	24,0
n-Heptano	1,23	16,9
Propano	0,98	5,9
Metano	93,14	205,4
Água	1,96	4,9

[086] Procedimento de inundação de núcleo. Referindo-se novamente à Fig. 3, uma inundação bifásica com a mistura

fluida foi realizada usando o método de expansão dinâmica, que é também conhecido como o método de estado pseudo-estacionário, expandindo o fluido através do regulador de contrapressão a montante 106 estabelecido acima ponto de condensação em 5500 psig ($3,79 \times 10^7$ Pa) para a pressão de núcleo ajustada abaixo da pressão de ponto de condensação pelo regulador de contrapressão a jusante 104. Este procedimento foi feito em uma pressão de núcleo de 1500 psig ($1,03 \times 10^7$ Pa). O estresse de confinamento líquido na fratura foi 1500 psig ($1,03 \times 10^7$ Pa). O procedimento foi conduzido em 279°F (137,2°C).

[087] O fluxo bifásico inicial foi seguido com pré-nivelamento de fluido contendo 30% de propileno glicol por peso (PG) e 70% por peso de isopropanol (IPA) para reduzir a saturação de líquido na fratura. Isto foi seguido com a inundação bifásica de gás e condensado sob as mesmas condições como descrito acima. Novamente as medidas foram feitas em taxas de fluxo elevadas para ter uma queda de pressão suficiente. Os resultados são apresentados na tabela 4 (abaixo).

Tabela 4

Taxa de Fluxo de Núcleo (cm ³ /h)	Queda de Pressão psi, (kPa)	Nc	Permeabilidade Relativa do Gás
514	0,19 (1,31)	1,84E-4	0,243
815	0,26 (1,79)	1,51E-4	0,281
1631	0,55 (3,79)	5,32E-4	0,266
2899	1,2 (8,27)	1,16E-3	0,217

[088] Os valores da permeabilidade relativa são

elevados por causa do número de capilaridade elevado nestas taxas de fluxo. Enquanto a taxa de fluxo aumenta, o fluxo não Darcy faz a permeabilidade relativa diminuir mais do que o aumento no número de capilaridade faz aumentar.

[089] A fratura foi então tratada com a Composição A. 40 volumes de poro foram injetados no núcleo em uma taxa de fluxo de 40 ml/h. A quantidade de volumes de poro em fluxo através do núcleo será aparente ao técnico hábil. A inundação de núcleo como medida com esta invenção imita ou iguala aos primeiros centímetros da formação e/ou fratura. Por exemplo, o técnico hábil poderá igualar o número de volumes de poro fluindo através do núcleo ao volume de fluido fluindo através dos primeiros poucos centímetros da formação ou fratura próximo ao furo do poço. Perto do final da inundação de tratamento a taxa de fluxo foi aumentada a 903 ml/h para ter uma queda de pressão maior, que deu uma permeabilidade de aproximadamente 14 Darcy. Não desejando ser limitado pela teoria, acredita-se que o fluxo não Darcy não afeta a permeabilidade de líquido devido ao baixo número de Reynolds usando líquido ao invés de gás, assim o valor de permeabilidade de 14 Darcy é uma medida de permeabilidade verdadeira da fratura. O fluxo fluido foi então parado por 15 horas com a Composição A na fratura.

[090] O fluxo bifásico de condensado de gás pós-tratamento foi então feito sob as mesmas condições que o fluxo bifásico de pré-tratamento. Os resultados são apresentados na tabela 5 (abaixo) junto com o fator de melhora, que foi calculado como a razão de permeabilidade relativa de gás após o tratamento à permeabilidade relativa de gás seguindo o pré-nivelamento sob as mesmas condições.

Novamente, não desejando ser limitado pela teoria, acredita-se que o fator de melhora varia de 1,41 a 1,72 para taxas de fluxo diferentes por causa dos efeitos de competência de número de capilaridade e fluxo não Darcy. Os dados podem também ser interpretados em termos da condutividade da fratura, que é uma medida mais convencional de sua habilidade para conduzir o fluido. Relativo à condutividade inicial antes da pré-lavagem quando a fratura ainda tem a salmoura na mesma, o aumento na condutividade de fratura variou de 2,35 a 2,87.

Tabela 5

Taxa de Fluxo de Núcleo (cm ³ /h)	Queda de Pressão psi, (kPa)	Nc	Permeabilidade Relativa do Gás	Fator de Melhora
514	0,11 (0,76)	1,06E-4	0,419	1,72
815	0,17 (1,17)	1,64E-4	0,434	1,54
1631	0,37 (2,55)	3,58E-4	0,395	1,48
2899	0,84 (5,79)	8,22E-4	0,306	1,41

EXEMPLO 2

[091] Preparação de núcleo. Um núcleo Berea de 1 polegada (2,5 cm) de diâmetro foi cerrado ao meio longitudinalmente seco enquanto a preparação para empacotar uma fratura artificial com areia ("OTTAWA F35") foi selecionada como a areia a ser usada para encher o espaço vazio de fratura. Esta areia tem um tamanho de malha médio de aproximadamente 35 correspondendo a um diâmetro de grão médio na ordem de 0,04 cm.

[092] Uma metade da rocha foi deixada na bancada de

laboratório e dois espaçadores longos foram colocados sobre ela com as extremidades se projetando além de uma extremidade do núcleo e nivelada com a outra. A outra metade foi colocada na parte superior. O núcleo foi então envolvido com fita de politetrafluoroetileno (PTFE). O espaço de fratura resultante era da largura dos espaçadores. O espaço vazio foi então enchido com areia, os espaçadores foram lentamente retirados enquanto a areia encheu o espaço vazio. O núcleo foi levemente batido para distribuir a areia através de todo espaço de fratura e então os espaçadores foram removidos. A rocha fraturada foi envolvida com folha de alumínio e envolvida com plástico termoretrátil com tubo de plástico termoretrátil ("TEFLON") e então carregada em um suporte de núcleo com uma luva de 1 polegada (2,54 cm). Os dados de fratura são dados na tabela 6, abaixo.

Tabela 6

Abertura	0.24 cm
Largura	2.48 cm
Comprimento	20.3 cm
Porosidade	36.6%
Volume de poro	4,43 cm ³

[093] Resultados de inundação de núcleo - Permeabilidade inicial de gás. A permeabilidade inicial do núcleo foi medida usando nitrogênio em 80°F (26,7°C). As medidas foram feitas em duas pressões de núcleo e três taxas de fluxo em cada pressão de núcleo. As medidas foram feitas em taxas de fluxo elevadas para ter dados de pressão mais exatos, que resultaram no número de Reynolds muito mais alto do que 1 e assim a contribuição de fluxo não

Darcy nas medidas de queda de pressão. A permeabilidade medida variou de 19 a 12 Darcy com aumento de número de Reynolds. A diminuição na permeabilidade com aumento do número de Reynolds significa o efeito de fluxo não Darcy. Assim a permeabilidade real da fratura é mais elevada do que estes valores e foi medida depois usando o fluxo líquido sob condições de fluxo laminar. A permeabilidade real da fratura foi medida depois com líquido e sendo 22 Darcy.

[094] A saturação de salmoura inicial foi estabelecida injetando uma quantidade medida de salmoura na fratura sem pressão. A composição de salmoura era 30 g/l de NaCl.

[095] Permeabilidade de gás na saturação de água inicial. A permeabilidade relativa de gás de valor limite na saturação de água inicial foi medida usando nitrogênio em 80°F (26,7°C). Os valores variaram de 16,1 Darcy em baixa taxa de fluxo para 11,4 Darcy em alta taxa de fluxo. Os valores nas taxas mais elevadas são mais baixos devido ao fluxo não Darcy.

[096] Condensado inicial. Uma mistura de hidrocarboneto sintética com uma pequena quantidade de H₂O foi preparada para exibir o comportamento de condensado de gás retrógrado. A composição da mistura fluida é dada na tabela 7, abaixo.

Tabela 7

Químico	Mol %
n-Pentadecano	1,47
n-Decano	1,23
n-Heptano	1,23
Propano	0,98
Metano	93,14

Água	1,96
------	------

[097] Uma inundação bifásica com esta mistura fluida foi feita usando o método de expansão dinâmica, que é também conhecido como o método de estado pseudo-estacionário, expandindo o gás através de um regular de contrapressão estabelecido acima da pressão de ponto de condensação em 5500 psig (37,91 MPa) para a pressão de núcleo estabelecida abaixo da pressão de ponto de condensação pelo regulador de contrapressão a jusante. Este procedimento foi feito em uma pressão de núcleo de 1420 psig (9,79 MPa). Novamente as medidas foram feitas em taxas de fluxo elevadas para conseguir uma queda de pressão suficiente para ter uma queda de pressão suficiente. Os resultados são apresentados na tabela 8, abaixo. Além disso, não desejando ser limitado pela teoria, acredita-se que os valores da permeabilidade relativa mostram uma tendência de aumento com as taxas de fluxo devido ao número de capilaridade crescente, exceto na taxa de fluxo mais elevada onde o dano devido ao fluxo não Darcy é mais significativo do que a melhora devido ao número de capilaridade. Assim, os valores são realmente valores aparentes já que nenhuma correção foi feita para o efeito de fluxo não Darcy. Embora não querendo ser limitado pela teoria, acredita-se que a condutividade da fratura é o que diretamente afeta a produtividade de um poço de gás, e a condutividade é diretamente proporcional aos valores de permeabilidade relativos de gás aparentes.

Tabela 8

Taxa de Fluxo de	Queda de Pressão psi	Nc	Permeabilidade e Relativa do	Permeabilidade Relativa
------------------	----------------------	----	------------------------------	-------------------------

Núcleo (cm ³ /h)	(kPa)		Gás	Condensada
206	0,23 (1,59)	3,14E-5	0,089	0,038
412	0,30 (2,07)	4,04E-5	0,139	0,058
824	0,45 (3,1)	6,04E-5	0,186	0,078
1674	0,96 (6,62)	1,29E-04	0,174	0,073
2883	2,53 (17,4)	3,42E-04	0,115	0,048

[098] Tratamento. A fratura foi então tratada com o Tensoativo Polimérico Fluorinado Não iônico A (2% por peso) combinado com propileno glicol (79% por peso) e isopropanol (19% por peso). Os componentes foram misturados juntos usando um agitador magnético e um peixinho magnético. A composição da solução de tratamento é dada na tabela 9, abaixo. 40 volumes de poro da solução de tratamento foram injetados na fratura. A queda de pressão de estado estacionário durante o tratamento deu uma permeabilidade de 22 Darcy. O fluxo não Darcy não afeta a permeabilidade de líquido devido ao baixo número de Reynolds ao usar líquido ao invés de gás, então o valor de 22 Darcy é a permeabilidade verdadeira da fratura. O fluxo fluido foi então parado por 15 horas com o tratamento na fratura.

Tabela 9

Componente	peso %
Tensoativo Polimérico Fluorinado não iônico A	2
Propileno Glicol	79
IPA	19

[099] Condensado pós-tratamento. O fluxo de condensado de gás bifásico pós-tratamento foi então feito sob as

mesmas condições que o fluxo de condensado de gás bifásico de pré-tratamento. Os resultados são apresentados na tabela 10 (abaixo) junto com o fator de melhora, que foi calculado como a razão de permeabilidade relativa de gás após o tratamento para a permeabilidade relativa de gás antes do tratamento sob as mesmas condições. Os resultados mostram que o tratamento melhorou a permeabilidade relativa de condensado e de gás por um fator de 2,54 na taxa de fluxo mais baixa de 206 cm³/h onde o efeito de fluxo não Darcy é insignificante. Na taxa de fluxo mais alta, correspondendo ao número de capilaridade mais elevado e ao efeito mais elevado de fluxo não Darcy, o fator de melhora foi 2,04. Embora não desejando ser limitado pela teoria, acredita-se que a permeabilidade relativa de gás aumenta primeiramente com a taxa de fluxo devido ao efeito favorável de números de capilaridade mais elevados e então diminui mesmo com a taxa de fluxo mais elevada devido ao efeito desfavorável de fluxo não Darcy.

Tabela 10

Taxa de Fluxo de Núcleo (cm ³ /hr)	Queda de Pressão psi (kPa)	Permeabilidade e Relativa do Gás	Permeabilidade Relativa Condensada	Fator de Melhora
206	0,09 (0,62)	0,227	0,096	2,54
412	0,13 (0,89)	0,313	0,132	2,25
824	0,24 (1,65)	0,347	0,146	1,87
1674	0,55 (3,79)	0,303	0,128	1,74
2883	1,24 (8,55)	0,235	0,099	2,04

[0100]Será compreendido que as modalidades particulares descritas aqui são mostradas por modo de ilustração e não como limitações da invenção. As características principais desta invenção podem ser empregadas em várias modalidades sem sair do escopo da invenção. Aqueles hábeis na técnica reconhecerão, ou são capazes de verificar usando não mais do que a experimentação rotineira, numerosos equivalentes aos procedimentos específicos descritos aqui. Tais equivalentes são considerados estar dentro do escopo desta invenção e são cobertos pelas reivindicações.

[0101]O uso da palavra "um" ou "uma" quando usado conjuntamente com o termo "compreendendo" nas reivindicações e/ou relatório descritivo pode significar "um", mas é também consistente com o significado de "um ou mais", "pelo menos um", e "um ou mais do que um". O uso do termo "ou" nas reivindicações é usado para significar "e/ou" a menos que explicitamente indicado para referir-se somente às alternativas ou as alternativas são mutuamente exclusivas, embora a divulgação suporte uma definição que se refere somente às alternativas e "e/ou". Através deste pedido, O termo "aproximadamente" é usado para indicar que um valor inclui a variação inerente de erro para o dispositivo, o método sendo empregado para determinar o valor.

[0102]O termo "ou combinações dos mesmos" como usado aqui se refere a todas as permutações e combinações dos itens listados precedendo do termo. Por exemplo, "A, B, C, ou combinações dos mesmos" são pretendidos incluir pelo menos um de: A, B, C, AB, AC, BC, ou ABC, e se a ordem é importante em um contexto particular, também BA, CA, CB,

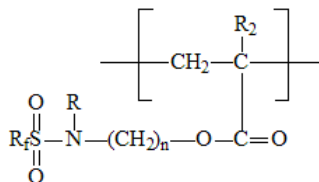
CBA, BCA, ACB, CCB, ou CAB. Continuando com este exemplo, expressamente incluído estão as combinações contendo repetições de um ou mais itens ou termos, tal como BB, AAA, MB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB, e assim por diante. O técnico hábil compreenderá que tipicamente não há nenhum limite no número de itens ou termos em qualquer combinação, a menos que de outra maneira aparente do contexto.

REIVINDICAÇÕES

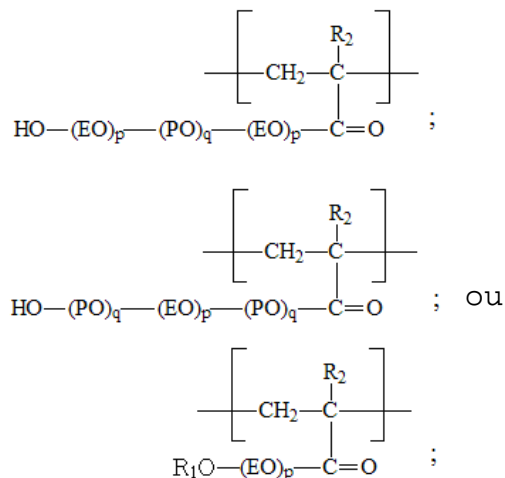
1. Método de tratamento de uma formação comportando hidrocarboneto tendo pelo menos uma fratura, onde a fratura tem um volume, e onde a fratura tem uma pluralidade de agentes de escoramento na mesma, o método caracterizado pelo fato de que compreende:

contatar a fratura com uma quantidade de uma composição, em que a fratura tem salmoura na mesma, em que a quantidade da composição é baseada pelo menos parcialmente no volume da fratura, em que a composição compreende o solvente e um tensoativo polimérico fluorinado não iônico, e em que o tensoativo polimérico fluorinado não iônico compreende:

pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



e pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



em que

R_f representa um grupo perfluoroalquil tendo de 1 a 8

átomos de carbono;

R, R₁, e R₂ são cada um independentemente hidrogênio ou alquil de 1 a 4 átomos de carbono;

n é um número inteiro de 2 a 10;

EO representa -CH₂CH₂O-;

cada PO representa independentemente -CH(CH₃)CH₂O- ou -CH₂CH(CH₃)O-;

cada p é independentemente um número inteiro de 1 a 128; e

cada q é independentemente um número inteiro de 0 a 55;
e

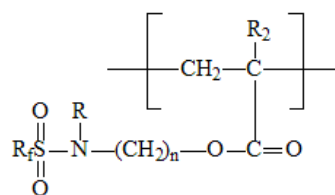
permitir que o tensoativo fluorinado polimérico não iônico interaja com pelo menos uma porção da pluralidade de agentes de escoramento.

2. Método de tratamento de uma formação comportando hidrocarboneto tendo pelo menos uma fratura, onde a fratura tem um volume, onde a fratura tem salmoura na mesma, e onde a fratura tem uma pluralidade de agentes de escoramento na mesma, o método **caracterizado** pelo fato de que compreende:

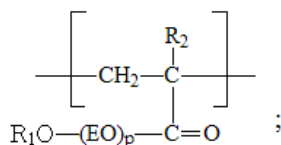
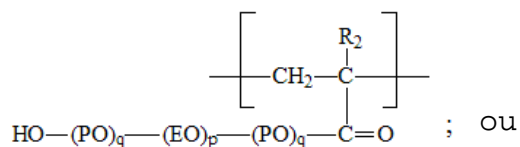
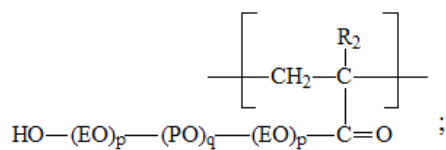
pré-tratamento da formação comportando hidrocarboneto com um fluido que pelo menos parcialmente solubiliza ou pelo menos parcialmente desloca a salmoura na fratura;

contatar os agentes de escoramento na fratura com uma quantidade de uma composição, em que a quantidade da composição é baseada pelo menos parcialmente no volume da fratura, em que a composição compreende o solvente e um tensoativo polimérico fluorinado não iônico, e em que o tensoativo polimérico fluorinado não iônico compreende:

pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



e pelo menos uma unidade divalente representada pela fórmula:



em que

R_f representa um grupo perfluoroalquil tendo de 1 a 8 átomos de carbono;

R , R_1 , e R_2 são cada um independentemente hidrogênio ou alquil de 1 a 4 átomos de carbono;

n é um número inteiro de 2 a 10;

EO representa $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

cada PO representa independentemente $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

cada p é independentemente um inteiro de 1 a 128; e

cada q é independentemente um inteiro de 0 a 55; e

permitir que o tensoativo fluorinado polimérico não iônico interaja com pelo menos uma porção dos agentes de escoramento.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2,

caracterizado pelo fato de que o fluido compreende pelo menos um de tolueno, diesel, heptano, octano, ou condensado ou em que o fluido compreende pelo menos um de metano, dióxido de carbono, ou nitrogênio.

4. Método, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que o fluido compreende pelo menos um de poliol ou éter de poliol, em que o poliol e o éter de poliol têm independentemente de 2 a 25 átomos de carbono.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o fluido ainda compreende pelo menos um álcool monohidróxi, éter, ou cetona independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono ou água.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que quando a composição está em contato com a fratura, a fratura tem uma temperatura, e o tensoativo polimérico fluorinado não iônico tem um ponto de nuvem que está acima da temperatura na fratura.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que quando a composição está em contato com a fratura, a fratura está livre de sal precipitado, ou em que quando a composição está em contato com a fratura, a quantidade de sal precipitado na fratura é tal que o sal precipitado não interfere na interação do tensoativo com a formação, fratura ou agente de escoramento.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que a

formação comportando hidrocarboneto é uma formação clástica.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que a formação comportando hidrocarboneto é uma formação não clástica.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que a pluralidade de agentes de escoramento compreende pelo menos um de areia, bauxita sinterizada, cerâmica, termoplástico, matéria orgânica, ou argila.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que a fratura tem pelo menos uma primeira condutividade antes de contatar a fratura com a composição e pelo menos uma segunda condutividade após contatar a fratura com a composição, e em que a segunda condutividade é pelo menos 5 por cento mais elevada do que a primeira condutividade.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o solvente compreende pelo menos um de poliol ou éter de poliol, em que o poliol e o éter de poliol têm independentemente de 2 a 25 átomos de carbono; e em que o solvente compreende pelo menos um de álcool monohidróxi, éter, ou cetona independentemente tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a composição ainda compreende água.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que ainda compreende obter

hidrocarbonetos de um furo de poço penetrando a formação comportando hidrocarboneto.

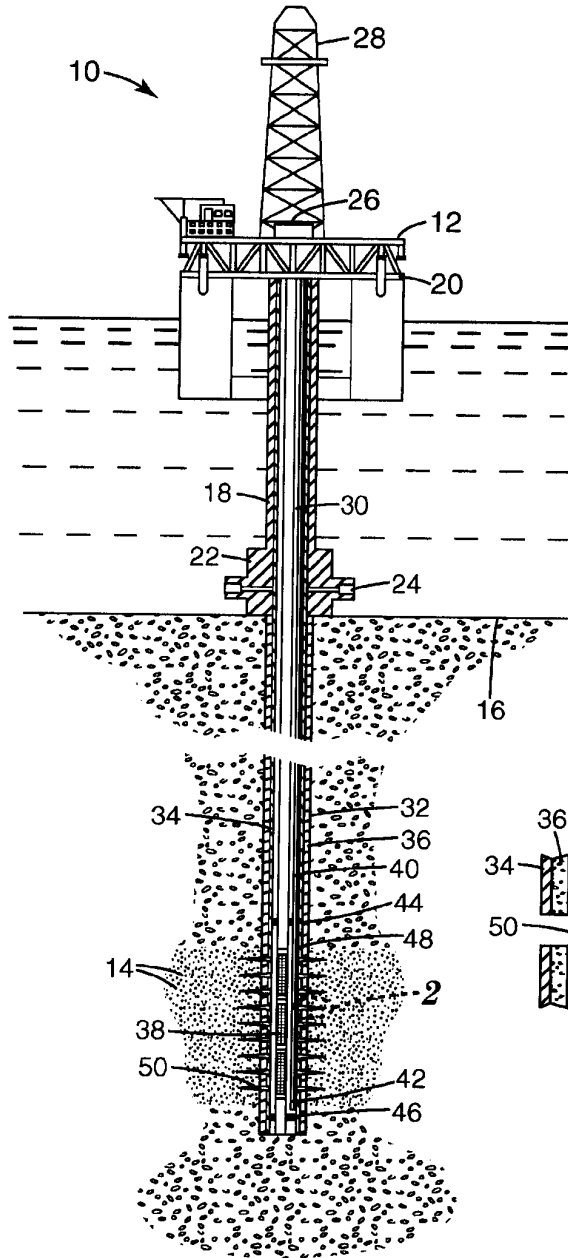


Fig. 1

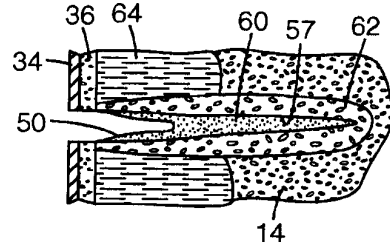


Fig. 2

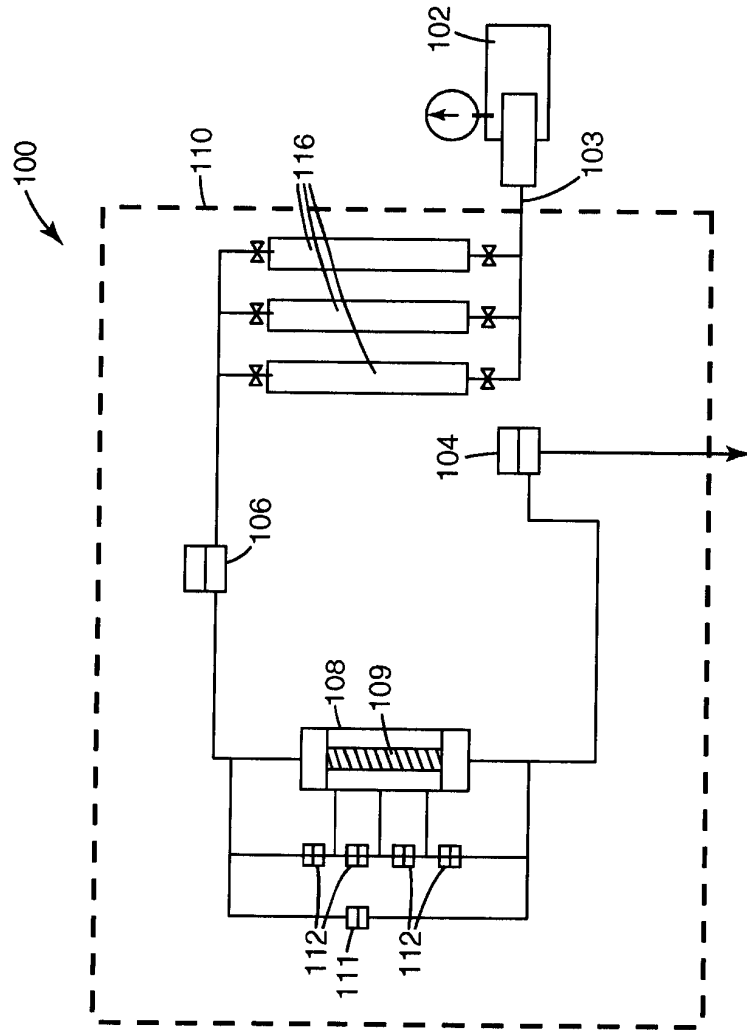


Fig. 3