



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

(21) **PI 1104404-7 A2**

(22) Data de Depósito: 16/09/2011
(43) Data da Publicação: 15/01/2013
(RPI 2193)



(51) *Int.Cl.:*
E21B 43/22
C02F 5/02
C09K 8/584
C09K 8/588

(54) **Título:** PROCESSO DE RECUPERAÇÃO ASSISTIDA DE PETRÓLEO EM UMA JAZIDA

(30) **Prioridade Unionista:** 20/09/2010 FR 1057479

(73) **Titular(es):** S.P.C.M. S.A.

(72) **Inventor(es):** Ludwig Gil, René Pich

(57) **Resumo:** PROCESSO DE RECUPERAÇÃO ASSISTIDA DE PETRÓLEO EM UMA JAZIDA. A presente invenção refere-se a um processo de recuperação assistida de petróleo em uma jazida graças à introdução na jazida de uma solução aquosa alcalina de um polímero hidrossolúvel contendo um agente tensoativo caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de polímero hidrossolúvel introduzida é preparada com uma solução aquosa contendo inicialmente íons Ca^{2+} e Mg^{2+} tratada com um agente alcalino e um agente dispersante, de modo a, previamente à introdução do polímero e do agente tensoativo na solução aquosa, precipitar sob a ação do agente alcalino e de CO_2 eventualmente dissolvido na solução aquosa, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , notadamente sob forma de precipitados de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, e dispersar os referidos precipitados graças ao agente dispersante escolhido para limitar o tamanho dos precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio formados.

“PROCESSO DE RECUPERAÇÃO ASSISTIDA DE PETRÓLEO EM UMA JAZIDA”

A presente invenção refere-se ao domínio técnico da recuperação assistida de petróleo em uma jazida. Mais precisamente, a presente invenção tem por objeto um processo melhorado de recuperação assistida de petróleo utilizando a técnica dita ASP (para “alcalino - tensoativo - polímero”) segundo a qual uma solução alcalina de um polímero hidrossolúvel contendo pelo menos um agente tensoativo é injetada na jazida. O processo de acordo com a invenção permite limitar os riscos devido à presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nas águas utilizadas para a preparação da solução aquosa injetada.

A recuperação assistida de petróleo pode ser feita com processos diversos: injeção de solvente, CO_2 , de vapor, correntes elétricas, ultra-sons... mas no caso de campos de petróleo em temperatura bem baixa, a modificação de mobilidade por injeção de polímero revela-se mais simples e a menos cara.

É conhecido na arte anterior que os polímeros hidrossolúveis sintéticos e, em particular, os polímeros à base de acrilamida são polímeros muito vantajosos para aumentar a viscosidade de soluções aquosas. O aumento da viscosidade da solução aquosa injetada por um polímero hidrossolúvel de peso molecular elevado vai permitir tornar as mobilidades da água e do petróleo no local mais ou menos iguais.

Neste processo, apenas o volume do reservatório tratado entra em jogo por um alargamento do bulbo de varredura, correspondendo à zona varrida pela solução injetada.

Tal processo de recuperação assistida de petróleo apresenta várias variantes que foram desenvolvidas para tentar melhorar a quantidade de petróleo recuperada.

Teorias recentes que se baseiam em viscoelasticidade dos

polímeros de pesos moleculares muito elevados têm implicado em uma melhora da recuperação intrínseca, mas estas teorias só são aplicáveis aos polímeros de laboratório ou os poucos degradados no campo, o que não é o caso na maior parte dos projetos industriais atuais.

- 5 Para mobilizar mais o petróleo no local, foi igualmente visado alterar as tensões interfaciais água - petróleo e emulsificar uma parte do petróleo não mobilizada pelo polímero apenas. Neste caso, a adição de um agente tensoativo (igualmente chamado surfactante) permite reduzir a tensão superficial entre o petróleo bruto aprisionado na formação subterrânea e a
- 10 solução injetada. Esta baixa de tensão superficial permite, assim, à solução injetada penetrar profundamente na formação subterrânea e estar em contato com o petróleo. Tal processo chamado SP (Surfactante - Polímero) é utilizado em vários de projetos limitados porque a quantidade de tensoativo necessária
- 15 pode ser muito grande (frequentemente 5 a 15 vezes a quantidade de polímero) para obter uma tensão interfacial eficaz.

Outro método é utilizar a salificação da acidez do petróleo por uma base para atingir tensões interfaciais muito baixas com a ajuda de um tensoativo ($< 0,01 \text{ mN/m}$) a um custo compatível com o preço do petróleo. Em tal processo, chamado ASP para “alcalino – surfactante - polímero”, uma

20 baixa quantidade de agente tensoativo está presente em uma solução aquosa alcalina de polímero hidrossolúvel que é injetada no poço. O agente alcalino reage, então, com os compostos ácidos presentes no petróleo bruto, para formar *in situ* tensoativos suplementares que participam na baixa da tensão superficial. Em geral, é necessário utilizar em média:

- 25 - mais de 2000 ppm de polímero,
- mais de 2000 ppm de tensoativo,
- 5 a 10.000 ppm de base (carbonato de sódio, soda, potassa, borato de sódio, bicarbonato de sódio...).

Evidentemente, a eficácia depende da taxa de acidez de

petróleo que vai alterar a o seu equilíbrio hidrofílico- hidrofóbico em função da taxa de neutralização.

A injeção de uma solução alcalina no seio de um reservatório ou jazida de petróleo não é sem dificuldade, devido à presença de cátions metálicos divalentes como Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Ba^{2+} na água injetada ou na água já presente na jazida, tendo tendência a precipitar, quer nas zonas de injeção e assim obstruir as passagens para a solução injetada reduzindo drasticamente sua injetividade, quer no interior da jazida. Em geral, as águas servindo à preparação das soluções aquosas injetadas contêm entre 100 e 2000 ppm de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Quando se utiliza soda como base em um processo ASP, o cálcio precipitado sob a forma de cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é bastante solúvel e o carbonato de cálcio proveniente da carga em CO_2 das águas utilizadas na solução injetada encontra-se em baixa quantidade habitualmente. Constatase que a injetividade nos poços mantém-se normalmente quando a taxa de CO_2 não é muito elevada. Contudo, o aumento muito grande do pH, devido à utilização da soda como agente alcalino para obter o efeito desejado sobre a dispersão do petróleo, conduz a uma dissolução da sílica formando silicato de sódio solúvel. Este silicato de sódio precipitado sozinho ou com os sais de magnésio perto do poço produtor formando incrustações extremamente duras nas bombas elevadoras, conduzindo a rupturas muito frequentes (8 dias em 2-3 meses) impede qualquer produção contínua. É este método que tinha sido desenvolvido, por exemplo, no campo petrolífero de Daqing (China) de maneira maciça e abandonado por questão de manutenção das bombas.

O carbonato de sódio é a base mais utilizada para neutralizar a acidez do petróleo e permitir ao mesmo dispersar na água de injeção com a ajuda de um tensoativo sintética injetado. Contudo, como indicado previamente, na maioria dos casos, as águas de injeção ou as salmouras produzidas pelos poços produtores e tratadas para serem injetados, contêm

quantidades de Ca^{2+} e Mg^{2+} elevadas, (100 a 2 000 ppm em média) que precipitam sob a forma de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio. Este último sendo coloidal, ele pode ser injetado sem muito dano para o campo. Em contrapartida, o carbonato de cálcio tem tendência a cristalizar nas zonas de injeção diminuindo muito rapidamente a injetividade até bloquear as mesmas.

A solução utilizada atualmente para minimizar estes problemas de precipitação devido à presença de íons metálicos divalentes é um abrandamento das águas a injetar, em particular com resinas trocadoras sulfônicas ou carboxílicas de acordo com a salinidade da água. Mas, o abrandamento necessita de um intenso tratamento do petróleo que se encontra com as águas de produção e regenerações por salmouras para as resinas sulfônicas ou por um ácido e uma base para as resinas carboxílicas no caso de águas com forte salinidade.

Outra solução consiste em complexar os metais divalentes para evitar a sua precipitação, mas o custo da operação é proibitivo.

Quando se utiliza o carbonato de sódio como base nas operações de ASP, pode parecer natural injetar certa quantidade de dispersante para evitar a cristalização no campo do carbonato de cálcio formado. Percebe-se, contudo, que nas doses normais de dispersante (10 a 20 ppm) que permitem dispersar este carbonato sob forma fina, o resultado obtido sobre campo é negativo. A injetividade baixa progressivamente.

É assim que tal método é utilizado na patente US 4.714.113 em nome de PPG Industries para operações consistindo em tampar, no interior de uma jazida, as zonas de forte permeabilidade nas quais a solução injetada infiltra-se preferivelmente (chamadas em inglês “water-shut-off”). O dispersante é injetado com uma solução aquosa alcalina no campo para tampar por precipitação as canalizações que tem tendência a diminuir a eficácia da injeção. A quantidade de agente dispersante é ajustada para evitar

uma precipitação prematura, já que esta precipitação deve produzir-se no interior do poço (como mencionado na coluna 5 linhas 23-25).

Existe, portanto, uma necessidade para novas soluções permitindo reduzir os riscos de precipitação de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , sob forma de precipitados que correriam o risco de se depositar na zona de injeção ou no interior da jazida. Neste contexto, a presente invenção propõe-se a fornecer um novo processo do tipo ASP de recuperação assistida de petróleo que permite obter uma injetividade satisfatória da solução alcalina de polímero no reservatório de petróleo. Para maiores detalhes sobre os processos do tipo ASP, pode-se fazer referência notadamente ao artigo SPE 78711.

Também, a invenção refere-se a um processo de recuperação assistida de petróleo em uma jazida graças à introdução na jazida de uma solução aquosa alcalina de um polímero hidrossolúvel contendo um agente tensoativo caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de polímero hidrossolúvel introduzida é preparada com uma solução aquosa contendo inicialmente íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que é tratada, previamente à introdução do polímero e do agente tensoativo na solução aquosa, com um agente alcalino e um agente dispersante. Tal pré-tratamento é realizado de modo a precipitar sob a ação do agente alcalino e do CO_2 eventualmente dissolvido na solução aquosa, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , notadamente sob a forma de precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio, e dispersar os referidos precipitados graças ao agente dispersante cuja natureza e a quantidade são escolhidas para limitar o tamanho dos precipitados formados e notadamente dos precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio formados.

De acordo com um modo de realização particular, a solução aquosa é preparada por tratamento prévio de uma solução aquosa contendo íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com pelo menos um agente dispersante e pelo menos um agente alcalino, agitação da solução aquosa alcalina assim obtida durante um tempo suficiente de modo que o tamanho médio dos 10%, em volume, dos

precipitados maiores presentes na solução aquosa seja inferior a 5 μ , (fala-se então de precipitação ótima), depois introdução de pelo menos um polímero hidrossolúvel e pelo menos um agente tensoativo. No quadro da invenção, o tamanho dos precipitados, por exemplo, é determinado com a ajuda do aparelho Mastersizer 2000 da empresa MALVERN com um modelo matemático baseado na teoria da difusão de Mie.

Com maior frequência, a solução polimérica injetada é preparada diretamente sobre sítio, na proximidade da jazida de petróleo na qual vai ser utilizada. A água purificada, mas também a água de mar, de rio, de barragem ou de aquífero diretamente disponível sobre o sítio pode diretamente ser utilizada. Antes de incorporação do agente dispersante e do agente alcalino, a solução aquosa contém geralmente de 50 a 2000 ppm de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . O tempo de colocação em contato prévio é dependente da composição das águas utilizadas para a preparação da solução aquosa de polímero a injetar. A ordem de adição do agente dispersante e do agente alcalino não é importante. Eles poderão, por exemplo, ser introduzidos ao mesmo tempo ou o agente dispersante antes do agente alcalino. O tempo de agitação da solução aquosa alcalina, permitindo obter uma precipitação ótima sob forma dispersada dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , varia, por exemplo, de cerca de algumas dezenas de minutos a algumas horas e é, preferivelmente, superior ou igual a 1 hora. Parece nos casos testados que um tempo de contato separado de uma hora seja, com maior frequência, suficiente após uma agitação rápida, seja dinâmica, seja estática, no momento da mistura. É igualmente possível realizar um primeiro tratamento sob agitação rápida, depois prolongar o tratamento sob uma agitação mais moderada. O processo de acordo com a invenção pode ser realizado facilmente com material, geralmente existente, de armazenamento de água notadamente.

No quando da invenção, foi destacado que o processo de dispersão do carbonato de cálcio formado pode ser eficaz, no caso de um

processo ASP, para evitar que os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} formem precipitados e mesmo depositar-se na zona de introdução ou nas zonas mais profundas no interior da jazida e limitar a injetividade da solução aquosa de polímero hidrossolúvel, na condição de o carbonato de cálcio seja precipitado e dispersado antes da injeção da solução aquosa de polímero hidrossolúvel no interior da jazida, mas igualmente ante da introdução do polímero hidrossolúvel e do agente tensoativo na solução aquosa. Isto parece ligado ao fato de que carbonato de cálcio tem uma tendência a precipitar lentamente e a permanecer certo tempo em super-saturação. Neste caso, a precipitação pode se concentrar em núcleos pré-existentes e as partículas crescer, mesmo na presença de dispersante, em zonas em velocidade muito baixa e com cisalhamento muito fraco. Nota-se então uma heterogeneidade muito grande das partículas que bloqueiam rapidamente a injetividade.

De modo preferido, a quantidade de dispersante precisa ser suficientemente elevada para que exista uma quantidade de dispersante livre na solução aquosa contendo o polímero hidrossolúvel que vai ser injetado na jazida. Preferivelmente, esta quantidade precisa ser elevada suficientemente de modo que permaneça igualmente agente dispersante sob forma livre nas águas de produção, ou seja, nas soluções aquosas que são recuperadas em saída da jazida.

Os dispersantes utilizáveis são descritos amplamente na literatura. Os principais são os seguintes:

- poli(met)acrilatos e os copolímeros com a acrilamida, acrilamido metil propano sulfonato de sódio, o hidroxipropil metacrilato...
- polímeros vinílicos, notadamente de vinil sulfonato de sódio, metil sulfonato de sódio, ou os seus derivados,
- homopolímeros ou copolímeros de ácido maleico ou de um de seus derivados,
- fosfonatos como o ácido fosfonobutano tricarboxílico

(Dequest 7000), o ácido aminotrimetileno-fosfônico (ATMP) o ácido hidroxietilideno-difosfônico (HEDPA) ou seu sal de sódio (HEDP Na₂), o ácido dietileno triamina penta metileno fosfônico (DTPMPA)...

- lignossulfatos.

5 Os agentes dispersantes, de natureza polimérica, acima mencionados apresentam, em geral, um peso molecular inferior ou igual a 100.000 g/mol, notadamente na gama indo de 200 a 50.000 g/mol.

Até o presente dia, dispersantes tem sido utilizados, por exemplo, para dispersar o sulfato de bário precipitado por mistura de água de mar e água de produção antes de injeção, mas as quantidades acrescentadas eram limitadas muito e da ordem de 5 a 20 ppm. Mas neste caso, o precipitado é instantâneo sob a forma de partículas extrafinas. Nos casos de um tratamento ASP, estas quantidades são insuficientes para estabilizar o carbonato de cálcio e impedir a sua cristalização progressiva. Isto parece
10 devido às evoluções de solubilidade ao longo de toda a sua presença nos campos. Sua solubilidade evolui durante o passar do tempo devido:

- a reação com os funções ácidos de petróleo que faz evoluir o pH,

- a colocação em equilíbrio com os compostos inorgânicos (areia, argilas, sais minerais...),

20 - o equilíbrio CO₂ em função das temperaturas e das pressões.

- a pressão do campo.

O fator principal de bom funcionamento é a precipitação do carbonato de cálcio com um tamanho de partícula suficientemente baixo de maneira a evitar a diminuição de injetividade constatada com a adição de um
25 agente alcalino como o carbonato de sódio. A quantidade de dispersante suficiente para manter esta dispersão no campo situa-se, com maior frequência, na gama indo de 20 a 500 ppm em condições normais de ASP e mais particularmente na gama indo de 30 a 200 ppm (1 ppm correspondendo a 1 mg/L).

A seleção do agente dispersante ótimo, no quadro da invenção,

- faz-se em função da água utilizada na solução aquosa que será injetada no campo, por exemplo, graças a testes de laboratório com a solução alcalina utilizada contendo o dispersante, avaliando, notadamente, o tamanho das partículas de carbonato de cálcio formadas. Tais testes podem ser realizados a
- 5 partir de uma amostra do campo, da água (ou salmoura) utilizada para a preparação da solução aquosa que será injetada e consiste em uma adição do dispersante na solução aquosa contendo o agente alcalino, então uma agitação moderada (cerca de 500 rpm com uma pá de 5 cm) durante 24 h a 50°C. Mede-se, então, o tamanho das partículas obtidas com um aparelho tipo
- 10 Mastersizer de Malvern e pode-se classificar os produtos de acordo com a sua eficácia. De modo vantajoso, a natureza e a quantidade de agente dispersante são selecionadas de modo que o tamanho médio dos 10%, em volume, dos precipitados maiores seja inferior a 5 μ . A quantidade de dispersante utilizada, corresponde, por exemplo, ao valor determinado pelo teste de laboratório que
- 15 permite ter um tamanho médio dos precipitados formados maiores correspondendo a 10% em volume da totalidade dos precipitados formados inferior ou igual a 5 μ aumentado de 30%.

- Em seguida, durante o processo de recuperação do petróleo, é possível ajustar a quantidade de dispersante introduzida na solução aquosa.
- 20 Por exemplo, se a pressão de injeção permanece constante, então é possível diminuir a quantidade de dispersante. Se a pressão de injeção aumenta (*plugging*), então é preferível aumentar a quantidade de dispersante. Tais ajustes das composições das soluções injetadas, durante o tempo, são muito correntes para os versados em petróleo.

- 25 O processo de acordo com a invenção é adaptado a qualquer tipo de polímeros hidrossolúveis, conhecidos como tendo um papel de espessantes e/ou classicamente utilizados nos processos de recuperação do petróleo.

Em particular, o ou os polímero (s) hidrossolúvel (s) presente (s) na solução aquosa pode(m), notadamente, ser de qualquer tipo de

polímeros orgânicos sintéticos ou naturais solúveis em água. Notadamente, os polímeros hidrossolúveis descritos pelo requerente no pedido de patente FR 2.932.470 poderão estar presentes na solução aquosa injetada. Cita-se, por exemplo, os polímeros à base de acrilamida. Com maior frequência, o

5 polímero hidrossolúvel utilizado apresenta um peso molecular superior ou igual a 1 milhão g/mol, notadamente pertencendo à gama indo de 1 a 25 milhões g/mol. Prefere-se polímeros à base de acrilamida (representando, preferivelmente, pelo menos 10% em mols) copolimerizado com a escolha do ácido acrílico, do ácido 2-acrilamido-2- metilpropano sulfônico ou a N-vinil

10 pirrolidona.

A solução aquosa poderá conter, por exemplo, uma concentração em polímero hidrossolúvel de no máximo 10 g/l, e preferivelmente, no máximo 5g/l de solução aquosa na qual é injetada. Ao final, de modo vantajoso, solução aquosa de polímero hidrossolúvel obtida

15 apresenta uma viscosidade ótima pertencendo à gama indo de 20 a 60 cps (centipoises), (medições de viscosidade a 20°C com viscosímetro Brookfield com um módulo UL e velocidade 6 rpm).

A solução aquosa injetada contém, igualmente, um ou vários tensoativos. Os tensoativos podem, por exemplo, ser escolhidos entre

20 tensoativos aniônicos e seus zwitteríons escolhidos no grupo compreendendo os derivados de alquilsulfatos, alquilétersulfatos, arilalquilsulfatos, arilalquilétersulfatos, alquilsulfonatos, alquilétersulfonatos, arilalquilsulfonatos, arilalquiletersulfonatos, alquilfosfatos, alquileterfosfatos, arilalquilfosfatos, arilalquileterfosfatos, alquilfosfonatos, alquileterfosfonatos, arilalquilfosfonatos,

25 arilalquileterfosfonatos, alquilcarboxilatos, alquiletercarboxilatos, arilalquilcarboxilatos, arilalquiletercarboxilatos, poliéteres alquilas, e poliéteres arilalquilas. No quadro da invenção, entende-se por “alquila”, um grupamento hidrocarboneto, saturado ou insaturado, de 6 a 24 carbonos, ramificado ou não, linear ou eventualmente comportando um

ou vários motivos cíclicos, podendo eventualmente comportar um ou vários heteroátomos (O, N, S). Define-se por grupamento arilalquila, um grupamento alquila como previamente definido, comportando um ou vários núcleos aromáticos, os referidos núcleos aromáticos podendo eventualmente

5 comportar um ou vários heteroátomos (O, N, S).

A solução aquosa injetada é alcalina, com um pH, notadamente, pertencendo à gama 8 a 12. Esta solução contém um ou vários agentes alcalinos, por exemplo, escolhidos entre os hidróxidos, os carbonatos e os bicarbonatos de metal alcalino ou de amônio, como o carbonato de sódio.

10 As quantidades de agente alcalino introduzidas na solução aquosa correspondem geralmente de 0,5 a 15 vezes a massa total de polímero hidrossolúvel posteriormente introduzido na solução aquosa.

No quadro da invenção, a solução aquosa final contendo o ou os polímeros desejados é em seguida injetada em uma jazida de petróleo, de acordo com qualquer técnica conhecida do versado da arte nos processos de

15 recuperação assistida de petróleo igualmente chamados “EOR”. Em saída da jazida, águas de produção são recuperadas, com o petróleo extraído. A preparação da solução aquosa injetada é, com maior frequência, realizada sobre sítio, exatamente a montante da sua injeção na jazida. O tratamento

20 prévio da solução aquosa com o agente alcalino e o agente dispersante poderá ser realizada, notadamente em um tanque de armazenamento, com o modo de agitação selecionado, geralmente com um agitador mecânico. Depois, o polímero e o agente tensoativo poderão ser adicionados, juntos ou separadamente, na solução aquosa, por exemplo, sobre uma linha de

25 circulação da solução aquosa e, por exemplo, para o polímero, por meio de uma unidade tal como foi descrita no pedido de patente WO 2008/107492, e comercializado pela requerente sob a referência PSU “Polimer Slicing Unit”.

O processo de acordo com a invenção é aplicável aos campos de permeabilidade média superior ou igual a 500 milidarcies. No entanto,

cada campo reinjetando as águas de produção contendo certa quantidade de sólidos possui suas próprias regras. A permeabilidade média é medida utilizando a lei de Darcy e notadamente o procedimento descrito no documento “Recommended Practice for determining permeability of porous media”, documento RP27 do “American Petroleum Institut”. Ela caracteriza a aptidão de um fluido a atravessar uma formação rochosa.

O processo de acordo com a invenção é igualmente adaptado perfeitamente aos poços de temperatura baixa e média, com, por exemplo, copolímeros acrilamida/ácido acrílico até cerca de a 75°C, copolímeros acrilamida/monômeros sulfonado até 105°C, e copolímeros contendo polivinilpirrolidona até 120°C.

O processo de acordo com a invenção permite manter uma injetividade satisfatória da solução aquosa no poço de petróleo, evitando a formação de precipitados de tamanho grande de carbonato de cálcio no interior da jazida que correriam o risco de obstruir certas passagens. De modo vantajoso, o processo de acordo com a invenção não compreende etapa de complexação dos íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} , nem etapa de abrandamento, como descrito na arte anterior.

Os testes de laboratório abaixo permitem melhor compreender os mecanismos empregados nesta invenção.

A) Tamanho das partículas

Tomando como exemplo uma salmoura de um campo de petróleo tendo a composição seguinte:

Na⁺: 1872,4 mg/l
 Cl⁻: 2799,6 mg/l
 Ca²⁺: 46,8 mg/l
 Mg²⁺: 14 mg/l
 K⁺: 26,2 mg/l
 NCO₃⁻: 409,6 mg/l

Determinou-se ao laboratório, por testes de injeção sobre amostras (retiradas do campo de petróleo cuja permeabilidade média é de 1000 milidarcies e a porosidade média de 26%), uma composição de ASP potencial. Esta composição é a seguinte:

- 5 - Polímero 36305 (copolímero ácido acrílico/acrilamida 30/70% em mols, de peso molecular 20 milhões g/mol) da empresa SNF: 2200 ppm,
- Tensoativo Petrostep®A - 1 (tensoativo aniônico alquila benzeno sulfonato) fornecido por Stepan: 4000 ppm,
- 10 - Carbonato de sódio: 4000 ppm para levar o pH a 0,5.

A porosidade, expressa em percentagem, é o volume dos vazios (pores) na rocha em relação ao volume total da rocha.

- 1°) Em um primeiro procedimento, acrescenta-se diversos dispersantes a uma quantidade de 100 ppm e mede-se, com o aparelho
- 15 Mastersizer 2000 de Malvern, o tamanho médio das partículas de carbonato de cálcio e as partículas de hidróxido de magnésio precipitadas, bem como o tamanho dos 10%, em volume, de partículas maiores e isto após 24 horas a 50°C sob agitação.

Os resultados são os seguintes:

	Peso molecular (PM em g/mol)	Tamanho Médio (μ)	Tamanho médio dos 10% maiores (μ)
Poliacrilato Na	PM 3000	1,90	3,38
Poliacrilato Na	PM 5000	2,17	4,80
Poliacrilato Na	PM 1000	1,68	6,90
Copolímero ácido maleico ácido acrílico	PM 2000	2,73	8,87
Copolímero Ácido Acrílico ATBS (acriloildimetil taurato de sódio) (70 30% mol)	PM 2000	2,14	4,42
Copolímero Ácido acrílico hidroxi propilacrilato (80 /0% mols	PM 2000	3,57	7,55
Polianidrido maleico	PM 400	6,08	11,20
ATMP		1,53	2,55
HEDPA		2,52	4,71
DTPMPA		1,77	5,65
Mistura Poliacrilato ATMP (50 /0% em peso)	PM 3000	1,42	2,10

É possível efetuar uma seleção sobre o conjunto dos dispersantes disponíveis no mercado levando em conta sua estabilidade térmica em função da temperatura.

- 5 Percebe-se, por exemplo, que a mistura poliacrilato PM 3000 – ATMP conserva o tamanho de partículas após 6 meses sob agitação baixa.

B) Distribuição de tamanho de partículas

Para verificar a necessidade de pré-precipitar o carbonato de cálcio, o teste seguinte foi realizado:

- 10 Sobre um tubo de diâmetro de 1,27 cm 300 metros de comprimento, uma composição ASP tal como foi definida ao parágrafo A) contendo 100 ppm de mistura poliacrilato 3000 - ATMP (50/50) foi injetada (em uma única passagem no tubo em serpentina que simula a injeção) a uma velocidade de 3m/segundo nas condições seguintes:

- 15 1º) a salmoura foi bombeada diretamente no tubo com adição de uma mistura polímero - tensoativo - carbonato de sódio - dispersante. Depois, a solução é recuperada e agitada ao laboratório a 500 rpm (diâmetro de pá: 5 cm) durante 24h a 50°C, depois, o tamanho das partículas foi medido.

- 20 2º) a salmoura foi tratada pelo carbonato de sódio na presença de dispersante durante duas horas (30 minutos a 500 rpm, depois 90 minutos a 100 rpm), depois adicionada a soluções de polímero e tensoativo e por último bombeada no mesmo tubo. Do mesmo modo, o tamanho de partícula foi medida após 24 horas de agitação a 500 rpm a 50°C.

No caso n°1:

- 25 - o tamanho médio das partículas é de 5,84 μm ,
- o tamanho médio dos 10%, em volume, de partículas maiores é de 15,12 μm .

No caso n°2:

- o tamanho médio das partículas é de 1,89 μm ,
- o tamanho médio dos 10%, em volume, de partículas maiores

é de 3,38 μm .

Nota-se, portanto, bem uma diferença de comportamento e cristalização do carbonato de cálcio entre uma precipitação prévia separada e uma precipitação na presença de polímero e tensoativo.

5 Além disso, testes mostraram que se podia prosseguir durante 6 meses, a mistura no caso 2) sem, no entanto, que as partículas aumentassem.

Um teste de injetividade foi igualmente realizado durante uma curta duração sobre um poço do campo de petróleo (cuja permeabilidade média é de 1000 milidarcies e a porosidade média de 26%) correspondendo à
10 salmoura testada.

A vazão de injeção de água em Water- Flooding era de $27\text{M}^3/\text{h}$ com uma pressão de 77 bars (variável de 70-81 bars). A pressão de fraturamento considerada era de 85 bars.

A salmoura e o dispersante e o carbonato de sódio (4000 ppm)
15 foram misturados em um primeiro reservatório de 2m^3 sob forte agitação (pás de 0,60 metros a 1000 rpm), depois armazenados em um reservatório sob baixa agitação durante 12 horas.

O polímero foi dissolvido a uma concentração de 10.000 ppm nesta salmoura precipitada e tensoativo diluído duas vezes com esta mesma
20 salmoura para ser dosado em cabeça de poços e misturado através de misturadores estáticos alta eficácia nas taxas determinadas pelos testes de laboratório.

As constatações foram as seguintes:

- A pressão abaixou progressivamente durante 18 horas a 72
25 bars provavelmente devido ao efeito de redução dos atritos do fluido no poço (em inglês “*drag reduction*”),

- depois ela subiu em 10 dias a 78 bars e flutuou entre 74 e 80 bars durante os 60 dias que durou a injeção com 25 a $28\text{m}^3/\text{h}$ de vazão. Não ocorreu perda de filtrabilidade constatada durante este período.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de recuperação assistida de petróleo em uma jazida graças à introdução na jazida de uma solução aquosa alcalina de um polímero hidrossolúvel contendo um agente tensoativo, caracterizado pelo fato de que a
5 solução aquosa de polímero hidrossolúvel introduzida é preparada com uma solução aquosa contendo inicialmente íons Ca^{2+} e Mg^{2+} que é tratada, previamente à introdução do polímero e do agente tensoativo na solução aquosa, com um agente alcalino e um agente dispersante.

2. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo
10 com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pré-tratamento com o agente dispersante e o agente alcalino é realizado de modo a precipitar sob a ação do agente alcalino e do CO_2 eventualmente dissolvido na solução aquosa, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , notadamente sob a forma de precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio, e dispersar os referidos
15 precipitados graças ao agente dispersante cuja natureza e quantidade são escolhidas para limitar o tamanho dos precipitados formados e notadamente dos precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio formados.

3. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa é
20 preparada por tratamento prévio de uma solução aquosa contendo íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com pelo menos um agente dispersante e pelo menos um agente alcalino, agitação da solução aquosa alcalina assim obtida durante um tempo suficiente para que o tamanho médio dos 10% em volume dos precipitados maiores presentes na solução aquosa seja inferior a 5 μ , (precipitação ótima),
25 depois introdução de pelo menos um polímero hidrossolúvel e de pelo menos um agente tensoativo.

4. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o tempo de agitação da solução aquosa alcalina é superior ou igual a 1 hora.

5. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa alcalina de polímero hidrossolúvel introduzida na jazida contém agente dispersante sob forma livre.

5 6. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que as águas de produção recuperadas em saída da jazida contém agente dispersante sob forma livre.

7. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a
10 jazida apresenta uma permeabilidade média superior ou igual a 500 milidarcies.

8. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de polímero hidrossolúvel introduzida é previamente tratada
15 com uma quantidade de agente dispersante pertencendo à gama indo de 20 a 500 ppm, e mais particularmente a gama indo de 30 a 200 ppm.

9. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o agente dispersante é escolhido entre:

- 20
- poli (met)acrilatos e os copolímeros com a acrilamida, acrilamido metil propano sulfonato de sódio, o hidroxí propil metacrilato,
 - polímeros vinílicos, notadamente de vinila sulfonato de sódio, de metalil sulfonato de sódio, ou os seus derivados,
 - homopolímeros ou copolímeros de ácido maleico ou um dos
25 seus derivados,
 - fosfonatos como o ácido fosfonobutano tricarboxílico (Dequest 7000), o ácido aminotrimetileno-fosfônico (ATMP) o ácido hidroxietilideno-difosfônico (HEDPA) ou o seu sal de sódio (HEDP Na₂), o dietileno triamina penta metileno fosfônico ácido (DTPMPA),

- lignossulfatos.

10. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o agente alcalino é escolhido entre os hidróxidos, os carbonatos e os bicarbonatos de metal alcalino ou de amônio.
- 5

11. Processo de recuperação assistida de petróleo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o agente alcalino é o carbonato de sódio.

RESUMO

“PROCESSO DE RECUPERAÇÃO ASSISTIDA DE PETRÓLEO EM UMA JAZIDA”

A presente invenção refere-se a um processo de recuperação assistida de petróleo em uma jazida graças à introdução na jazida de uma solução aquosa alcalina de um polímero hidrossolúvel contendo um agente tensoativo caracterizado pelo fato de que a solução aquosa de polímero hidrossolúvel introduzida é preparada com uma solução aquosa contendo inicialmente íons Ca^{2+} e Mg^{2+} tratada com um agente alcalino e um agente dispersante, de modo a, previamente à introdução do polímero e do agente tensoativo na solução aquosa, precipitar sob a ação do agente alcalino e de CO_2 eventualmente dissolvido na solução aquosa, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , notadamente sob forma de precipitados de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio, e dispersar os referidos precipitados graças ao agente dispersante escolhido para limitar o tamanho dos precipitados de carbonato de cálcio e de hidróxido de magnésio formados.