



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0908063-5 B1



(22) Data do Depósito: 05/02/2009

(45) Data de Concessão: 28/05/2019

(54) Título: MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO CONTENDO HIDROCARBONETOS, E, COMPOSIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

(51) Int.Cl.: C09K 8/584; B01F 17/00.

(30) Prioridade Unionista: 07/02/2008 US 61/026933; 07/02/2008 US 61/026944; 18/06/2008 US 61/073600; 21/04/2008 US 61/046695.

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V..

(72) Inventor(es): JULIAN RICHARD BARNES; KIRK HERBERT RANEY; THOMAS CARL SEMPLE; PAUL GREGORY SHPAKOFF.

(86) Pedido PCT: PCT US2009033232 de 05/02/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/100228 de 13/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/08/2010

(57) Resumo: MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO CONTENDO HIDROCARBONETOS, E, COMPOSIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS É descrito um método para tratar uma formação contendo hidrocarbonetos. O método inclui (a) fornecer uma composição de hidrocarbonetos a pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos, sendo que (i) quando a salinidade da salmoura é de 2% em peso a 4% em peso, a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C2024 e um sulfonato de olefina interna C24.28 sendo que a razão em peso do sulfonato DE olefina interna C2024 para o sulfonato de olefina interna C2428 é de 90:1 O a 70:3 O e (ii) quando a salinidade da salmoura é maior do que 4% em peso até 13% em peso a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C20_24 e um sulfonato de olefina interna C15. 18 sendo que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C20-24 para o sulfonato de olefina interna c15-18 é de 90:1 o a 70:30; e (b) permitir que a composição interaja com os hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

“MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO CONTENDO HIDROCARBONETOS, E, COMPOSIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS”

Campo da invenção

5 A presente invenção geralmente se refere aos métodos para recuperação de hidrocarbonetos de formações de hidrocarbonetos. Mais particularmente, modalidades aqui descritas referem-se aos métodos de recuperação aumentada de hidrocarbonetos e às composições úteis nos mesmos que são especificamente planejadas para uso em formações de hidrocarbonetos nas quais condições de reservatório, i.e., salinidade e dureza, são relativamente severas.

Fundamentos da invenção

15 Hidrocarbonetos podem ser recuperados de formações contendo hidrocarbonetos por penetração da formação com um ou mais poços. Hidrocarbonetos podem fluir para a superfície através dos poços. Condições (e.g., permeabilidade, concentração de hidrocarbonetos, porosidade, temperatura, pressão) da formação contendo hidrocarbonetos podem afetar a viabilidade econômica da produção de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Uma formação contendo hidrocarbonetos pode ter energia natural (e.g., gás, água) para auxiliar na mobilização dos hidrocarbonetos para a superfície da formação contendo hidrocarbonetos. Energia natural pode estar na forma de água. Água pode exercer pressão para mobilizar hidrocarbonetos para um ou mais poços de produção. Gás pode estar presente na formação (reservatório) contendo hidrocarbonetos em pressões suficientes para mobilizar os hidrocarbonetos para um ou mais poços de produção. A fonte de energia natural pode se tornar esgotada no decorrer do tempo. Processos de recuperação suplementares podem ser usados para continuar a recuperação de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Exemplos de processos suplementares

incluem inundação com água, inundação com polímero, inundação com álcali, processos térmicos, inundação com solução ou suas combinações.

Em Recuperação de Óleo Aumentada (EOR) química a mobilização de saturação de óleo residual é realizada através de tensoativos que geram uma tensão interfacial (IFT) de água/óleo cru suficientemente (ultra) baixa para dar um índice de capilaridade suficientemente grande para suplantarem as forças de capilaridade e permitir o fluxo de óleo (I. Chatzis e N. R. Morrow, "Correlation of capillary number relationship for sandstone". SPE Journal, Vol 29, pp 555-562, 1989). Contudo, reservatórios têm características diferentes (tipo de óleo cru, temperatura e a composição da água - salinidade, dureza) e é desejável que as estruturas do(s) tensoativo(s) adicionado(s) sejam adaptadas para estas condições para se alcançar uma IFT baixa. Em adição, um tensoativo promissor precisa atender completamente a outros critérios importantes incluindo baixa retenção em rocha, compatibilidade com polímero, estabilidade térmica e hidrolítica e custo aceitável.

Composições e métodos para recuperação de hidrocarbonetos aumentada utilizando um componente tensoativo contendo sulfato de alfa-olefina são conhecidas. Patentes U.S. 4.488.976 e 4.537.253 descrevem composições de recuperação ou de óleo aumentadas contendo um tal componente. Composições e métodos para recuperação de hidrocarbonetos aumentada utilizando sulfonatos de olefina interna também são conhecidos. Uma tal composição de tensoativo é descrita em Patente U.S. 4.597.879. As composições descritas nas patentes anteriormente citadas têm as desvantagens de que solubilidade em salmoura e tolerância a íons divalentes são insuficientes em certas condições de reservatório. Ademais, seria vantajoso se a IFT que pode ser alcançada em condições de dureza e salinidade relativamente severas pudesse ser melhorada.

Patente U.S. 4.979.564 descreve o uso de sulfonatos de olefina

interna em um método para recuperação de óleo aumentada usando inundação de água viscosa de tensão baixa. Um exemplo de um material comercialmente disponível como sendo útil foi ENORDET IOS 1720, um produto da Shell Oil Company identificado como um sal de sódio de olefina interna C_{17-20} sulfonada. Este material tem um grau baixo de ramificação. Patente U.S. 5.068.043 descreve um sistema tensoativo contendo sabão de ácido de petróleo para inundação com água no qual foi usado um cotensoativo compreendendo um sulfonato de olefina interna C_{17-20} ou C_{20-24} . Em "Field Test of Cosurfactant-enhanced Alkaline Flooding" de Falls *et al.*, Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering, 1994, os autores descrevem o uso de um sulfonato de olefina interna C_{17-20} ou C_{20-24} em uma composição de inundação com água com um tensoativo de alcoxilato de álcool para manter a composição como uma fase única em temperatura ambiente sem afetar significativamente o desempenho na temperatura do reservatório. A água tinha uma salinidade de cerca de 0,4% em peso de cloreto de sódio. Estes materiais, usados individualmente, também têm desvantagens sob condições relativamente severas de salinidade e dureza.

Sumário da invenção

Em uma modalidade, hidrocarbonetos podem ser produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos tendo salinidade e dureza relativamente altas, tal como é o caso do Mar do Norte, por um método que inclui tratar pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos com uma composição de recuperação de hidrocarbonetos que está compreendida de uma mistura de sulfonatos de olefina interna de peso molecular alto. A salmoura da formação contendo hidrocarbonetos que é reinjetada na formação pode ser alta em salinidade e dureza. Como aqui usada "salinidade" refere-se a uma quantidade de sólidos dissolvidos de cloreto de sódio, de potássio, de cálcio e de magnésio em água. "Dureza da água", como aqui usada, refere-se a uma concentração de íons divalentes (e.g., cálcio,

magnésio) na água. Como aqui usada, salinidade alta significa que a salmoura tem 2% em peso ou mais de cloreto de sódio e dureza alta significa que a concentração de cálcio mais magnésio na salmoura é maior do que 0,01% em peso.

5 A presente invenção fornece um método para tratar estas formações contendo hidrocarbonetos que compreende (a) fornecer uma composição de recuperação de hidrocarbonetos a pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos, sendo que (i) quando a salinidade da salmoura é de 2% em peso a 4% em peso, a composição compreende uma
10 mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{24-28} sendo que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C_{20-24} para o sulfonato de olefina interna C_{24-28} é de 90:10 a 70:30 e (ii) quando a salinidade da salmoura é maior do que 4% em peso até 13% em peso a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{15-18} sendo que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C_{20-24} para o sulfonato de olefina interna C_{15-18} é de 90:10 a 70:30; e (b) permitir que a composição interaja com os hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de
20 hidrocarbonetos pode compreender de 1 a 75% em peso da mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{24-28} ou um sulfonato de olefina interna C_{15-18} , preferivelmente de 10 a 40% em peso e mais preferivelmente de 20 a 30% em peso. Em uma modalidade, a composição contendo hidrocarbonetos pode ser produzida de uma formação
25 contendo hidrocarbonetos. A composição contendo hidrocarbonetos pode incluir qualquer combinação de hidrocarbonetos, a mistura descrita acima, um agente de solubilização, metano, água, asfaltenos, monóxido de carbono e amônia.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de

hidrocarbonetos é fornecida à formação contendo hidrocarbonetos pela mistura dela com água e/ou salmoura da formação.

Preferivelmente, a composição de recuperação de hidrocarbonetos compreende de 0,01 a 0,75% em peso da mistura de composição de recuperação de hidrocarbonetos/salmoura e/ou água total (o fluido injetável). O mais importante é a quantidade de matéria ativa real que está presente no fluido injetável (matéria ativa é o tensoativo, aqui a mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{24-28} ou um sulfonato de olefina interna C_{15-18}). Assim, a quantidade da mistura no fluido injetável pode ser de 0,01 a 0,1% em peso, preferivelmente de 0,04 a 0,05% em peso. O fluido injetável pode ser então injetado na formação contendo hidrocarbonetos.

Um agente de solubilização pode ser adicionado na mistura de composição/salmoura para mantê-la como uma fase única antes de ela ser injetada na formação. O agente de solubilização pode ser um álcool etoxilado sendo que o álcool antes da etoxilação tinha um peso molecular médio de pelo menos 220. O agente de solubilização pode ter de 5 a 9 mols de óxido de etileno por mol de álcool. Em uma modalidade, o agente de solubilização pode ter de 5 a 7 mols de óxido de etileno por mol de álcool. O agente de solubilização pode compreender 1% em peso ou mais do da mistura total de composição de recuperação de hidrocarbonetos/salmoura mas um agente de solubilização preferido pode compreender menos do que 0,1% em peso da mistura, preferivelmente 0,02 a 0,05% em peso.

Em uma modalidade, a composição contendo hidrocarbonetos pode ser produzida de uma formação contendo hidrocarbonetos. A composição contendo hidrocarbonetos pode incluir qualquer combinação de hidrocarbonetos, sulfonatos de olefina interna, metano, água, asfaltenos, monóxido de carbono e amônia.

Breve Descrição dos desenhos

As vantagens da presente invenção tornar-se-ão evidentes para aquelas pessoas experientes na arte com o benefício da seguinte descrição detalhada de modalidade e com referência aos desenhos acompanhantes, nos quais:

5 FIG. 1 mostra uma modalidade de tratar uma formação contendo hidrocarbonetos;

 FIG. 2 mostra uma modalidade de tratar uma formação contendo hidrocarbonetos.

 FIG. 3 e FIG. 4 mostram os resultados de vários experimentos
10 que foram realizados tendo razões diferentes de IOS C_{20-24} e IOS C_{24-28} .

 FIG. 5 compara os resultados de IFT para uma mistura de um IOS C_{15-18} com o IOS C_{20-24} contra a mistura de IOS C_{20-24} /IOS C_{24-28} desta invenção a 3,1% em peso de salinidade.

 FIG. 6 compara os resultados de IFT da mistura desta invenção
15 com e sem agente de solubilização adicionado.

 FIG. 7 compara os resultados de FIT para uma mistura de um IOS C_{15-18} com o IOS C_{20-24} contra a mistura de IOS C_{20-24} /IOS C_{24-28} desta invenção a 4,8% em peso de salinidade.

 FIG. 8 compara os resultados de FIT para uma mistura de um
20 IOS C_{15-18} com o IOS C_{20-24} contra a mistura de IOS C_{20-24} /IOS C_{24-28} desta invenção em várias salinidades.

 FIG. 9 compara os resultados de FIT para uma mistura de 50:50 de IOS C_{20-24} /IOS C_{15-18} com uma mistura de 50:50 de IOS C_{20-24} /IOS C_{24-28} em várias salinidades.

25 Descrição detalhada das modalidades

"Número médio de carbonos" como aqui usado é determinado pela multiplicação do número de átomos de carbono de cada sulfonato de olefina interna na mistura pela percentagem em peso daquele sulfonato de olefina interna e então pela adição dos produtos.

"Sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈" como aqui usado significa uma mistura de sulfonatos de olefina interna na qual a mistura tem um número médio de carbonos de 16 a 17 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 75% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura contém de 15 a 18 átomos de carbono.

"Sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄" como aqui usado significa uma mistura de sulfonatos de olefina interna na qual a mistura tem um número médio de carbonos de 20,5 a 23 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 75% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura contém de 20 a 24 átomos de carbono.

"Sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈" como aqui usado significa uma mistura de sulfonatos de olefina interna na qual a mistura tem um número médio de carbonos de 25 a 27 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 65% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura contém de 24 a 28 átomos de carbono.

"Mistura de IOS total" significa uma combinação ou uma mistura de dois ou mais dos sulfonatos de olefina interna descritos acima.

Hidrocarbonetos podem ser produzidos de formações de hidrocarbonetos através de poços penetrando uma formação contendo hidrocarbonetos. "Hidrocarbonetos" são geralmente definidos como moléculas formadas principalmente de átomos de carbono e de hidrogênio tais como óleo e gás natural. Hidrocarbonetos também podem incluir outros elementos, tais como, mas não limitados a, halogênios, elementos metálicos, nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre. Hidrocarbonetos derivados de uma formação de hidrocarbonetos podem incluir, mas não são limitados a, querosene, betume, pirobetume, asfaltenos, óleos ou suas combinações.

Hidrocarbonetos podem estar localizados dentro ou adjacentes às matrizes minerais dentro da terra. Matrizes podem incluir, mas não são limitadas a, rocha sedimentar, areias, silicilitos, carbonatos, diatomitas e outros meios porosos.

5 Uma "formação" inclui uma ou mais camadas contendo hidrocarbonetos, uma ou mais camadas sem hidrocarbonetos, uma formação sobrejacente e/ou uma formação subjacente. Uma "formação sobrejacente" e/ou uma "formação subjacente" inclui um ou mais tipos diferentes de materiais impermeáveis. Por exemplo, formação sobrejacente/formação
10 subjacente podem incluir rocha, cascalho, argilito, ou carbonato úmido/estanque (i.e., um carbonato impermeável sem hidrocarbonetos). Por exemplo, uma formação subjacente também pode conter cascalho ou argilito. Em alguns casos, a formação sobrejacente/formação subjacente pode ser um pouco permeável. Por exemplo, uma formação subjacente pode ser composta
15 de um mineral permeável tal como arenito ou calcário. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos pode existir em menos do que ou mais do que 305 metros abaixo da superfície da terra.

Propriedades de uma formação contendo hidrocarbonetos
20 podem afetar como os hidrocarbonetos fluem através de uma formação subjacente/formação sobrejacente para um ou mais poços de produção. Propriedades incluem mas não são limitadas a, porosidade, permeabilidade, distribuição de tamanhos de poro, área superficial, salinidade ou temperatura da formação. Propriedades da formação sobrejacente/formação subjacente em
25 combinação com as propriedades de hidrocarbonetos, tais como características (estáticas) de pressão de capilaridade características (de fluxo) de permeabilidade relativa podem afetar a mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos.

Permeabilidade de uma formação contendo hidrocarbonetos

pode variar dependendo da composição da formação. Uma formação relativamente permeável pode incluir hidrocarbonetos pesados arrastados para, por exemplo, areia ou carbonato. "Relativamente permeável", como aqui usado, refere-se às formações ou suas porções, que têm uma permeabilidade média de 10 milidarcy ou mais. "Permeabilidade relativamente baixa" como aqui usada, refere-se às formações ou suas porções que têm uma permeabilidade média de menor do que cerca de 10 milidarcy. Um darcy é igual a cerca de 0,99 micrômetro quadrado. Uma porção impermeável de uma formação tem geralmente uma permeabilidade de menor do que cerca de 0,1 milidarcy. Em alguns casos, uma porção da ou toda uma porção de hidrocarbonetos de uma formação relativamente permeável pode incluir hidrocarbonetos predominantemente pesados e/ou alcatrão sem estrutura de grão mineral de suporte e apenas matéria mineral flutuante (ou nenhuma) (e.g., lagos asfálticos).

Fluidos (e.g., gás, água, hidrocarbonetos ou suas combinações) de densidades diferentes podem existir em uma formação contendo hidrocarbonetos. Uma mistura de fluidos na formação contendo hidrocarbonetos pode formar camadas entre uma formação subjacente e uma formação sobrejacente de acordo com a densidade do fluido. Gás pode formar uma camada de topo, hidrocarbonetos podem formar uma camada intermediária e água pode formar uma camada de fundo na formação contendo hidrocarbonetos. Os fluidos podem estar presentes na formação contendo hidrocarbonetos em várias quantidades. Interações entre os fluidos na formação podem criar interfaces ou limites entre os fluidos. Interfaces ou limites entre os fluidos e a formação podem ser criadas através de interações entre os fluidos e a formação. Tipicamente, gases não formam limites com outros fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos. Em uma modalidade, um primeiro limite pode formar entre uma camada de água e uma formação subjacente. Um segundo limite pode formar entre uma camada

de água e uma camada de hidrocarbonetos. Um terceiro limite pode formar entre hidrocarbonetos de densidades diferentes em uma formação contendo hidrocarbonetos. Fluidos múltiplos, com limites múltiplos podem estar presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos, em algumas modalidades. Deve ser entendido que muitas combinações de limites entre fluidos e entre fluidos e a formação sobrejacente/formação subjacente podem estar presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos.

Produção de fluidos pode perturbar a interação entre fluidos e entre fluidos e a formação sobrejacente/formação subjacente. À medida que fluidos são removidos da formação contendo hidrocarbonetos, as diferentes camadas de fluido podem se misturar e formar camadas de fluidos mistas. Os fluidos misturados podem ter interações diferentes nos limites de fluido. Dependendo das interações nos limites dos fluidos misturados, a produção de hidrocarbonetos pode tornar-se difícil. Quantificação das interações (e.g., nível de energia) na interface dos fluidos e/ou fluidos e formação sobrejacente/formação subjacente pode ser útil para prever a mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos.

Quantificação de energia exigida para interações (e.g., misturação) entre fluidos dentro de uma formação em uma interface pode ser difícil de medir. Quantificação de níveis de energia em uma interface entre fluidos pode ser determinada por técnicas geralmente conhecidas (e.g., tensiômetro de gota giratória). Exigências de energia de interação em uma interface podem ser chamadas de tensão interfacial. "Tensão interfacial" como aqui usada, refere-se a uma energia livre de superfície que existe entre dois ou mais fluidos que exibem um limite. Um valor de tensão superficial alto (e.g., maior do que cerca de 10 dynas/cm) pode indicar incapacidade de um fluido para misturar com um segundo fluido para formar uma emulsão de fluido. Como aqui usada, uma "emulsão" refere-se a uma dispersão de um fluido imiscível em um segundo fluido pela adição de uma composição que reduz a

tensão interfacial entre os fluidos para alcançar estabilidade. A incapacidade dos fluidos para misturar pode ser devido à energia de interação superficial alta entre os dois fluidos. Valores de tensão interfacial baixos (e.g., menores do que cerca de 1 dyna/cm) podem indicar menos interação superficial entre os dois fluidos imiscíveis. Menos energia de interação superficial entre dois fluidos imiscíveis pode resultar na mistura dos dois fluidos para formar uma emulsão. Fluidos com valores de tensão interfacial baixos podem ser mobilizados para um furo de poço devido às forças de capilaridade reduzidas e subsequentemente produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos.

10 Fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos podem molhar (e.g., aderir em uma formação sobrejacente/formação subjacente ou se espalhar sobre uma formação sobrejacente/formação subjacente em uma formação contendo hidrocarbonetos). Como aqui usado, "umectabilidade" refere-se à preferência de um fluido de se espalhar sobre ou de aderir em uma superfície sólida em uma formação na presença de outro fluido. Métodos para determinar umectabilidade de uma formação de hidrocarbonetos são descritos por Craig, Jr. em "The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding", 15 1971 Monograph Volume 3, Society of Petroleum Engineers, que é aqui incorporada como referência. Em uma modalidade/ hidrocarbonetos podem aderir em arenito na presença de gás ou água. Uma formação 20 sobrejacente/formação subjacente que está substancialmente revestida por hidrocarbonetos pode ser chamada de "umectável por óleo." Uma formação sobrejacente/formação subjacente pode ser umectável por óleo devido à presença de hidrocarbonetos polares e/ou pesados (e.g., asfaltenos) na 25 formação contendo hidrocarbonetos. Composição da formação (e.g., sílica, carbonato ou argila) pode determinar a quantidade de adsorção de hidrocarbonetos sobre a superfície de uma formação sobrejacente/formação subjacente. Em algumas modalidades, uma formação porosa e/ou permeável pode permitir que hidrocarbonetos molhem mais facilmente a formação

sobrejacente/formação subjacente. Uma formação sobrejacente/formação subjacente substancialmente umectável por óleo pode inibir a produção de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Em certas modalidades, uma porção umectável por óleo de uma formação contendo hidrocarbonetos pode estar localizada a menos do que ou mais do que 305 metros abaixo da superfície da terra.

Uma formação de hidrocarbonetos pode incluir água. Água pode interagir com superfície da formação subjacente. Como aqui usado, "umectável por água" refere-se à formação de um revestimento de água sobre a superfície da formação sobrejacente/formação subjacente. Uma formação sobrejacente/formação subjacente umectável por água pode aumentar a produção de hidrocarbonetos da formação pela evitação de que os hidrocarbonetos molhem a formação sobrejacente/formação subjacente. Em certas modalidades, uma porção umectável por água de uma formação contendo hidrocarbonetos pode incluir quantidades menores de hidrocarbonetos polares e/ou pesados.

Água em uma formação contendo hidrocarbonetos pode conter minerais (e.g., minerais contendo bário, cálcio, ou magnésio) e sais minerais (e.g., cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio). Salinidade da água e/ou dureza da água de água em uma formação podem afetar a recuperação de hidrocarbonetos em uma formação contendo hidrocarbonetos. Como aqui usada "salinidade" refere-se a uma quantidade de sólidos dissolvidos em água. "Dureza da água", como aqui usada, refere-se a uma concentração de íons divalentes (e.g., cálcio, magnésio) na água. Salinidade e dureza da água podem ser determinadas por métodos geralmente conhecidos (e.g., condutividade, titulação). À medida que a salinidade da água aumenta em uma formação contendo hidrocarbonetos, as tensões superficiais entre hidrocarbonetos e água podem ser aumentadas e os fluidos podem se tornar mais difíceis de produzir.

Uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser selecionada para tratamento baseado em fatores tais como, mas não limitados a, espessura das camadas contendo hidrocarbonetos dentro da formação, teor da produção líquida avaliado, localização da formação, teor de salinidade da formação, temperatura da formação, e a profundidade das camadas contendo hidrocarbonetos. Inicialmente, temperatura e pressão da formação natural podem ser suficientes para fazerem com que os hidrocarbonetos fluam para dentro dos furos de poço e para fora para a superfície. Temperaturas em uma formação contendo hidrocarbonetos podem variar de cerca de 0°C a cerca de 300°C. À medida que hidrocarbonetos são produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos, pressões e/ou temperaturas dentro da formação podem diminuir. Várias formas de elevação artificial (e.g., bombas, injeção de gás) e/ou aquecimento podem ser utilizadas para continuar a produzir hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos desejados da formação contendo hidrocarbonetos pode se tornar não econômica à medida que os hidrocarbonetos são esgotados da formação.

Mobilização de hidrocarbonetos residuais retidos em uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser difícil devido à viscosidade dos hidrocarbonetos e dos efeitos de capilaridade de fluidos em pores da formação contendo hidrocarbonetos. Como aqui usadas "forças de capilaridade" referem-se às forças de atração entre fluidos e pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. Em uma modalidade, forças de capilaridade podem ser suplantadas pelo aumento das pressões dentro de uma formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, forças de capilaridade podem ser suplantadas pela redução da tensão interfacial entre fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos. A capacidade para reduzir as forças de capilaridade em uma formação contendo hidrocarbonetos pode depender de numerosos fatores, incluindo, mas não limitados a, a

temperatura da formação contendo hidrocarbonetos, a salinidade da água na formação contendo hidrocarbonetos, e a composição dos hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

5 À medida que as taxas de produção diminuem, métodos adicionais podem ser utilizados para tornar uma formação contendo hidrocarbonetos mais economicamente viável. Métodos podem incluir adição de fontes de água (e.g., salmoura, vapor de água), gases, polímeros, monômeros ou quaisquer suas combinações na formação de hidrocarbonetos para aumentar a mobilização de hidrocarbonetos.

10 Em uma modalidade, uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser tratada com uma inundação de água. Uma inundação de água pode incluir injeção de água para dentro de uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos através de poços de injeção. Inundação de pelo menos uma porção da formação pode molhar com água uma porção da formação
15 contendo hidrocarbonetos. A porção umectável por água da formação contendo hidrocarbonetos pode ser pressurizada por métodos conhecidos e uma mistura de água/hidrocarbonetos pode ser colhida usando um ou mais poços de produção. A camada de água, contudo, pode não misturar eficientemente com a camada de hidrocarbonetos. Eficiência de misturação
20 insatisfatória pode ser devido a uma tensão interfacial alta entre a água e os hidrocarbonetos.

Produção de uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser aumentada pelo tratamento da formação contendo hidrocarbonetos com um polímero e/ou monômero que pode mobilizar hidrocarbonetos para um ou
25 mais poços de produção. O polímero e/ou monômero pode reduzir a mobilidade da fase aquosa em pores da formação contendo hidrocarbonetos. A redução da mobilidade da água pode permitir que os hidrocarbonetos sejam mais facilmente mobilizados através da formação contendo hidrocarbonetos. Polímeros incluem, mas não são limitados a, poliacrilamidas, poliacrilamida

parcialmente hidrolisada, poliacrilatos, copolímeros etilênicos, biopolímeros, carbóxi-metil-celulose, poli(vinil-álcool), poli(estireno-sulfonatos), poli(vinil-pirrolidona, AMPS (2-acrilamida-2-metil-propano-sulfonato) ou suas combinações. Exemplos de copolímeros etilênicos incluem copolímeros de ácido acrílico e acrilamida, ácido acrílico e acrilato de laurila, acrilato de laurila e acrilamida. Exemplos de biopolímeros incluem goma xantana e goma guar. Em algumas modalidades, polímeros podem ser reticulados in situ em uma formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, polímeros podem ser gerados in situ em uma formação contendo hidrocarbonetos. Polímeros e preparações de polímero para uso em recuperação de óleo são descritos em Patente U.S. de Nº 6.427.268 de Zhang *et al.*, intitulada "Method For Making Hydrophobically Associative Polymers, Methods of Use and Compositions; Patente U.S. de Nº 6.439.308 de Wang, intitulada "Foam Drive Method"; Patente U.S. de Nº 5.654.261 de Smith, intitulada, "Permeability Modifying Composition For Use In Oil Recovery"; Patente U.S. de Nº 5.284.206 de Surles *et al.*, intitulada "Formation Treating"; Patente U.S. 5.199.490 de Surles *et al.*, intitulada "Formation Treating" e Patente U.S. de Nº 5.103.909 de Morgenthaler *et al.*, intitulada "Profile Control In Enhanced Oil Recovery", todas as quais são aqui incorporadas como referências.

A composição de recuperação de hidrocarbonetos

Em uma modalidade, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser fornecida à formação contendo hidrocarbonetos. Nesta invenção a composição compreende uma mistura de sulfonatos de olefina interna. Sulfonatos de olefina interna são quimicamente adequados para EOR porque têm uma tendência baixa para formar estruturas ordenadas/cristais líquidos (que podem ser um problema grande porque estruturas ordenadas tendem a levar ao entupimento da estrutura da rocha nas formações de hidrocarbonetos) porque são uma mistura complexa de

tensoativos com diferentes comprimentos de cadeia. Sulfonatos de olefina interna mostram uma tendência baixa para serem adsorvidos sobre superfícies de rocha reservatório decorrente da repulsão de cargas negativas-negativas entre a superfície e o tensoativo. O uso de álcali adicionalmente reduz a
5 tendência de os tensoativos serem adsorvidos e perdas reduzidas significam que uma concentração mais baixa de tensoativo pode ser usada tornando o processo mais econômico.

Como discutido acima em detalhe, esta invenção é particularmente útil em formações contendo hidrocarbonetos que têm as
10 características de salinidade e dureza relativamente altas, tais como aquelas do Mar do Norte. A salmoura de tais formações contendo hidrocarbonetos geralmente tem mais do que 2% em peso de cloreto de sódio e uma dureza de cálcio mais magnésio na salmoura maior do que 0,01% em peso.

A composição de recuperação de hidrocarbonetos desta
15 invenção é planejada para produzir a melhor composição de recuperação de hidrocarbonetos de sulfonato de olefina interna para estas formações contendo hidrocarbonetos e para a salmoura encontrada nestas formações. Quando a salinidade é de 2% em peso a 4% em peso, a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina
20 interna C_{24-28} sendo que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C_{20-24} para o sulfonato de olefina interna C_{24-28} é de 90:10 a 70:30 da mistura, preferivelmente 78:22. Quando a salinidade é maior do que 4% em peso até 13% em peso, a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{15-18} sendo que a
25 razão em peso do sulfonato de olefina interna C_{20-24} para o sulfonato de olefina interna C_{15-18} é de 90:10 a 70:30 da mistura. Geralmente, campos de óleo não têm mais do que 25% em peso de salinidade a 100°C.

Uma olefina interna é uma olefina cuja ligação dupla está localizada alhures ao longo da cadeia de carbonos exceto em um átomo de

carbono terminal. Uma olefina interna linear não tem nenhuma ramificação alquila, arila, ou alicíclica em qualquer dos átomos de carbono de ligação dupla ou em qualquer dos átomos de carbono adjacentes aos átomos de carbono da ligação dupla. Produtos comerciais típicos produzidos por isomerização de alfa-olefinas são predominantemente lineares e contêm um número médio baixo de ramificações por molécula.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode compreender de 1 a 75% em peso da mistura de um sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e um sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈ ou um sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈, preferivelmente de 10 a 40% em peso e mais preferivelmente de 20 a 30% em peso. Em uma modalidade, a composição contendo hidrocarbonetos pode ser produzida de uma formação contendo hidrocarbonetos. A composição contendo hidrocarbonetos pode incluir qualquer combinação de hidrocarbonetos, a mistura descrita acima, um agente de solubilização, metano, água, asfaltenos, monóxido de carbono e amônia.

O restante da composição pode incluir, mas não é limitado a, água, alcoóis de peso molecular baixo, solventes orgânicos, alquil-sulfonatos, aril-sulfonatos, salmoura ou suas combinações. Alcoóis de peso molecular baixo incluem, mas não são limitados a, metanol, etanol, propanol, isopropil-álcool, terc-butil-álcool, sec-butil-álcool, butil-álcool, terc-amil-álcool ou suas combinações. Solventes orgânicos incluem, mas não são limitados a, metil-etil-cetona, acetona, alquil-cellosolves inferiores, alquil-carbitóis inferiores ou suas combinações.

25 Manufatura da composição de recuperação de hidrocarbonetos

As olefinas internas que são usadas para preparar os sulfonatos de olefina interna da presente invenção podem ser preparadas por isomerização esquelética. Processos adequados para preparar as olefinas internas incluem aqueles descritos em Patentes U.S. 5.510.306, 5.633.422,

5.648.584, 5.648.585, 5.849.960, e Patente Européia EP 0.830.315 B1, todas as quais são aqui incorporadas em suas totalidades como referências. Uma corrente de hidrocarbonetos compreendendo pelo menos uma olefina linear é contatada com um catalisador adequado, tais como as zeólitas catalíticas descritas nas patentes acima mencionadas, em uma fase vapor em uma temperatura, pressão, e velocidade espacial de reação adequadas. Geralmente, condições de reação adequadas incluem uma temperatura de cerca de 200 a cerca de 650°C, uma pressão parcial de olefina acima de cerca de 50,7 kPa, e uma pressão total de cerca de 50,7 kPa a cerca de 1.013 kPa ou maior.

10 Preferivelmente, as olefinas internas da presente invenção são preparadas em uma temperatura dentro da faixa de cerca de 200 a cerca de 500°C em uma pressão parcial de olefina de cerca de 50,7 kPa a 203 kPa.

É geralmente sabido que olefinas internas são mais difíceis de sulfonar do que as alfa-olefinas (veja "Tenside Detergents" 22 (1985) 4, pp. 193-195) no artigo intitulado "Why Internal Olefins are Difficult to Sulfonate", os autores afirmam que pela sulfonação de várias olefinas internas comerciais ou produzidas em laboratório usando reatores de filme descendente, olefinas internas deram conversões abaixo de 90 por cento e adicionalmente afirmaram que foi verificada a necessidade de aumentar a Razão molar de SO₃: olefina interna para acima de 1,6:1 com o objetivo de alcançar conversões acima de 95 por cento. ademais, os produtos resultantes foram de cor escura e tiveram níveis altos de produtos di- e poli-sulfonados.

Patentes U.S. 4.183.867 e 4.248.793, que são aqui incorporadas como referências, revelam processos que podem ser usados para preparar os sulfonatos de olefina interna ramificada da invenção. São realizados em um reator de filme descendente para a preparação de sulfonatos de olefina interna de cor clara. As quantidades de olefinas internas não reagidas estão entre 10 e 20 por cento e pelo menos 20 por cento, respectivamente, nos processos e medidas especiais precisam ser tomadas

para remover as olefinas internas não reagidas. Os sulfonatos de olefina interna contendo entre 10 e 20 por cento e pelo menos 20 por cento, respectivamente, de olefinas internas não reagidas precisam ser purificados antes de serem usados. Conseqüentemente, a preparação de sulfonatos de olefina interna tendo a cor clara desejada e com o teor de óleo livre baixo desejado oferece dificuldade substancial.

Tais dificuldades podem ser evitadas seguindo o processo revelado em Patente Européia EP 0.351.928 B1, que é aqui incorporada como referência.

Um processo que pode ser usado para preparar sulfonatos de olefina interna para uso na presente invenção compreende reagir em um reator de filme uma olefina interna como descrito acima com um agente de sulfonação em uma razão molar de agente de sulfonação para olefina interna de 1:1 para 1,25:1 enquanto se esfria o reator com um meio de esfriamento tendo uma temperatura não acima de 35°C, diretamente neutralizar o produto de reação obtido da etapa de sulfonação e, sem extrair a olefina interna não reagida, hidrolisar o produto de reação neutralizado.

Em uma preparação de sulfonatos derivados de olefinas internas, as olefinas internas são reagidas com um agente de sulfonação, que pode ser trióxido de enxofre, ácido sulfúrico, ou oleum, com a formação de beta-sultona e alguns ácidos alcano-sulfônicos. O reator de filme é preferivelmente um reator de filme descendente.

Os produtos de reação são neutralizados e hidrolisados. Sob certas circunstâncias, por exemplo, maturação, as beta-sultonas são convertidas em gama-sultonas que podem ser convertidas em delta-sultonas. Após a neutralização e a hidrólise, gama-hidróxi-sulfonatos e delta-hidróxi-sulfonatos são obtidos. Uma desvantagem destas duas sultonas é que elas são mais difíceis de hidrolisar do que as beta-sultonas. Assim, na maioria das modalidades é preferível prosseguir sem maturação. As beta-sultonas, após a

hidrólise, dão beta-hidróxi-sulfonatos. Estes materiais não têm que ser removidos porque formam estruturas de tensoativo úteis.

5 O meio de esfriamento, que é preferivelmente água, tem uma temperatura não acima de 35°C, especialmente uma temperatura dentro da faixa de 0 a 25°C. Dependendo das circunstâncias, temperaturas mais baixas também podem ser utilizadas.

10 A mistura reacional é então alimentada a uma unidade de neutralização - hidrólise. A neutralização/hidrólise é realizada com uma base solúvel em água, tal como hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. As bases correspondentes derivadas de potássio ou de amônio também são apropriadas. A neutralização do produto de reação do reator de filme descendente é geralmente realizada com base em excesso, calculada sobre o componente ácido. Geralmente, geralmente a neutralização é realizada em uma temperatura dentro da faixa de 0 a 80°C. A hidrólise é conduzida em uma temperatura dentro da faixa de 100 a 250°C, preferivelmente 130 a 200°C. O tempo de hidrólise geralmente pode ser de 5 minutos a 4 horas. Hidrólise alcalina pode ser realizada com hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos de metais alcalino (terrosos), e compostos aminados.

20 Este processo pode ser realizado em batelada, semi-continuamente, ou continuamente. A reação é geralmente realizada em um reator de filme descendente que é esfriado por fluxo de um meio de esfriamento nas paredes externas do reator. Nas paredes internas do reator, a olefina interna flui em uma direção descendente. Trióxido de enxofre é diluído com uma corrente de nitrogênio, ar, ou qualquer outro gás inerte para dentro do reator. A concentração de trióxido de enxofre geralmente está entre 2 e 4 por cento em volume baseada no volume de gás de arraste. Em uma preparação de sulfonatos de olefina interna derivados das olefinas da presente invenção, é exigido que na etapa de neutralização - hidrólise misturação muito íntima do produto do reator e da base aquosa seja realizada. Isto pode ser

feito, por exemplo, por agitação eficiente ou pela adição de um co-solvente polar (tal como um álcool inferior) ou pela adição de um agente de transferência de fase.

Injeção da composição de recuperação de hidrocarbonetos

5 A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com hidrocarbonetos em pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. A interação com os hidrocarbonetos pode reduzir uma tensão interfacial dos hidrocarbonetos com um ou mais fluidos na formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, uma
10 composição de recuperação de hidrocarbonetos pode reduzir a tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e uma formação sobrejacente/formação subjacente de uma formação contendo hidrocarbonetos. Redução da tensão interfacial também pode permitir que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos mobilize através da formação contendo hidrocarbonetos.

15 A capacidade de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos para reduzir a tensão interfacial de uma mistura de hidrocarbonetos e fluidos pode ser avaliada usando técnicas conhecidas. Em uma modalidade, um valor de tensão interfacial para uma mistura de hidrocarbonetos e água pode ser determinado usando um tensiômetro de gota
20 giratória. Uma quantidade da composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser adicionada na mistura de hidrocarbonetos/água e pode ser determinado um valor de tensão interfacial para o fluido resultante. Um valor de tensão interfacial baixo (e.g., menor do que cerca de 1 dyna/cm) pode indicar que a composição reduziu pelo menos uma porção da energia
25 superficial entre os hidrocarbonetos e a água. Redução da energia superficial pode indicar que pelo menos uma porção da mistura de hidrocarbonetos/água pode mobilizar através de pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos.

Em uma modalidade, uma composição de recuperação de

hidrocarbonetos pode ser adicionada em uma mistura de hidrocarbonetos/água e o valor de tensão interfacial pode ser determinado. Um valor de tensão interfacial ultra-baixo (e.g., menor do que cerca de 0,01 dyna/cm) pode indicar que a composição de recuperação de hidrocarbonetos reduziu pelo menos uma porção da tensão superficial entre os hidrocarbonetos e a água de tal modo que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos pode mobilizar através de pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. Pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos pode mobilizar mais facilmente através de pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos em uma tensão interfacial ultra-baixa do que hidrocarbonetos que têm sido tratados com uma composição que resulta em um valor de tensão interfacial maior do que 0,01 dyna/cm para os fluidos na formação. Adição de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos nos fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos que resulta em um valor de tensão interfacial ultra-baixo pode aumentar a eficácia na qual os hidrocarbonetos podem ser produzidos. Uma concentração de composição de recuperação de hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos pode ser minimizada para minimizar o custo de uso durante a produção.

Em uma modalidade de um método para tratar uma formação contendo hidrocarbonetos, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos incluindo um sulfonato de olefina ramificada pode ser fornecida (e.g., injetada) para dentro da formação contendo hidrocarbonetos através do poço de injeção 110 como mostrado em FIG. 1. Formação de hidrocarbonetos 100 pode incluir formação sobrejacente 120, camada de hidrocarbonetos 130, e formação subjacente 140. Poço de injeção 110 pode incluir aberturas 112 que permitem que fluidos fluam através da formação contendo hidrocarbonetos 100 em vários níveis de profundidade. Em certas modalidades, camada de hidrocarbonetos 130 pode estar a menos do que 305 metros abaixo da superfície da terra. Em algumas modalidades, formação

subjacente 140 de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser umectável por óleo. Água de salinidade baixa pode estar presente em formação contendo hidrocarbonetos 100, em outras modalidades.

5 Uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser fornecida à formação em uma quantidade baseada nos hidrocarbonetos presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos. A quantidade de composição de recuperação de hidrocarbonetos, contudo, pode ser tão pequena para ser acuradamente liberada na formação contendo hidrocarbonetos usando técnicas de liberação conhecidas (e.g., bombas). Para 10 facilitar a liberação de quantidades pequenas da composição de recuperação de hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode estar contaminada com água e/ou salmoura para produzir um fluido injetável.

15 Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos é fornecida à formação contendo hidrocarbonetos do Mar do Norte por sua mistura com salmoura da formação da qual os hidrocarbonetos são para serem extraídos. A mistura é então injetada na formação contendo hidrocarbonetos.

20 Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos é fornecida a uma formação contendo hidrocarbonetos 100 por sua mistura com salmoura da formação. Preferivelmente, a composição de recuperação de hidrocarbonetos compreende de 0,01 a 0,75% em peso da mistura de composição de recuperação de hidrocarbonetos/salmoura e/ou água total (o fluido injetável). O mais 25 importante é a quantidade de matéria ativa real que está presente no fluido injetável (matéria ativa é o tensoativo, aqui a mistura de um sulfonato de olefina interna C_{20-24} e um sulfonato de olefina interna C_{24-28} ou um sulfonato de olefina interna C_{15-18}). Assim, a quantidade da mistura no fluido injetável pode ser de 0,01 a 0,1% em peso, preferivelmente de 0,04 a 0,05% em peso.

O fluido injetável pode ser então injetado na formação contendo hidrocarbonetos.

Um agente de solubilização pode ser adicionado na mistura de composição/salmoura (o fluido injetável) para mantê-la como uma fase única antes de ela ser injetada na formação. O agente de solubilização pode ser um álcool etoxilado sendo que o álcool antes da etoxilação tinha um peso molecular médio de pelo menos 220. O agente de solubilização pode ter de 5 a 9 mols de óxido de etileno por mol de álcool. Em uma modalidade, o agente de solubilização pode ter de 5 a 7 mols de óxido de etileno por mol de álcool. O agente de solubilização pode compreender 1% em peso ou mais do da mistura total de composição de recuperação de hidrocarbonetos/salmoura mas um agente de solubilização preferido pode compreender menos do que 0,1% em peso da mistura, preferivelmente 0,02 a 0,05% em peso.

A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos em camada de hidrocarbonetos 130. A interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com a camada de hidrocarbonetos 130 pode reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre hidrocarbonetos diferentes. A composição de recuperação de hidrocarbonetos também pode reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre um ou mais fluidos (e.g., água, hidrocarbonetos) na formação e a formação subjacente 140, um ou mais fluidos na formação e a formação sobrejacente 120 ou suas combinações.

Em uma modalidade, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com pelo menos uma porção de hidrocarbonetos e pelo menos uma porção de um ou mais fluidos na formação para reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e um ou mais fluidos. Redução da tensão interfacial também pode permitir que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos forme uma emulsão com pelo menos uma porção de um ou mais fluidos na formação.

Um valor de tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e um ou mais fluidos pode ser alterado pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para um valor de menor do que cerca de 0,1 dyna/cm. Em algumas modalidades, um valor de tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e outros fluidos na
5 formação pode ser reduzido pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para ser menor do que cerca de 0,05 dyna/cm. Um valor de tensão interfacial entre hidrocarbonetos e outros fluidos na formação pode ser reduzido pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para menor do que 0,001 dyna/cm, em outras modalidades.

10 Pelo menos uma porção da mistura de fluidos/hidrocarboneto/composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser mobilizada para o poço de produção 150. Produtos obtidos do poço de produção 150 podem incluir, mas não são limitados a, componentes da
15 composição de recuperação de hidrocarbonetos (e.g., um álcool alifático de cadeia longa e/ou um sal de ácido alifático de cadeia longa), metano, monóxido de carbono, água, hidrocarbonetos, amônia, asfaltenos, ou suas combinações. Produção de hidrocarbonetos de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser aumentada em mais do que cerca de 50% após a
20 composição de recuperação de hidrocarbonetos ter sido adicionada em uma formação contendo hidrocarbonetos.

Em certas modalidades, formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser pré-tratada com um fluido de remoção de hidrocarbonetos. Um fluido de remoção de hidrocarbonetos pode ser composto de água, vapor de
25 água, salmoura, gás, polímeros líquidos, polímeros esponjados, monômeros ou suas misturas. Um fluido de remoção de hidrocarbonetos pode ser usado para tratar uma formação antes de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos ser fornecida à formação. Formação contendo hidrocarbonetos 100 pode estar a menos do que 305 metros abaixo da superfície da terra, em algumas modalidades. Um fluido de recuperação de

hidrocarbonetos pode ser aquecido antes da injeção em uma formação contendo hidrocarbonetos 100, em certas modalidades. Um fluido de recuperação de hidrocarbonetos pode reduzir uma viscosidade de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos dentro da formação. Redução da viscosidade de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos na formação pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos para o poço de produção 150. Após pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos 100 ter sido mobilizada, injeção repetida de fluidos de remoção de hidrocarbonetos iguais ou diferentes pode se tornar menos eficaz em mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos. Eficiência baixa de mobilização pode ser devido ao fato de os fluidos de remoção de hidrocarbonetos criarem zonas mais permeáveis em formação contendo hidrocarbonetos 100. Fluidos de remoção de hidrocarbonetos podem passar através das zonas permeáveis na formação contendo hidrocarbonetos 100 e não interagirem com e mobilizarem os hidrocarbonetos restantes. Consequentemente, deslocamento de hidrocarbonetos mais pesados adsorvidos na formação subjacente 140 pode ser reduzido no decorrer do tempo. Eventualmente, a formação pode ser considerada baixa produtora e economicamente indesejável para produzir hidrocarbonetos.

Em certas modalidades, injeção de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos após tratamento da formação contendo hidrocarbonetos com um fluido de recuperação de hidrocarbonetos pode aumentar a mobilização de hidrocarbonetos mais pesados adsorvidos na formação subjacente 140. A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com os hidrocarbonetos para reduzir uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a formação subjacente 140. Redução da tensão interfacial pode ser tal que os hidrocarbonetos são mobilizados para e produzidos do poço de produção 150. Hidrocarbonetos produzidos do poço de

produção 150 podem incluir, em algumas modalidades, pelo menos uma porção dos componentes da composição de recuperação de hidrocarbonetos, o fluido de remoção de hidrocarbonetos injetado no poço para pré-tratamento, metano, dióxido de carbono, amônia, ou suas combinações. Adição da
5 composição de recuperação de hidrocarbonetos em pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos de produção baixa pode prolongar a vida de produção da formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser aumentada em mais do que cerca de 50% após a composição de recuperação
10 de hidrocarbonetos ter sido adicionada na formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos aumentada pode elevar a viabilidade econômica da formação contendo hidrocarbonetos.

Interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com pelo menos uma porção de hidrocarbonetos na formação pode reduzir
15 pelo menos uma porção de uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a formação subjacente 140. Redução de pelo menos uma porção da tensão interfacial pode mobilizar pelo menos uma porção de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos 100. Mobilização de pelo menos uma porção de hidrocarbonetos, contudo, pode não estar em uma velocidade
20 economicamente viável.

Em uma modalidade, polímeros e/ou monômeros podem ser injetados na formação de hidrocarbonetos 100 através do poço de injeção 110, após tratamento da formação com uma composição de recuperação de hidrocarbonetos, para aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos
25 hidrocarbonetos através da formação. Polímeros adequados incluem, mas não são limitados a, polímeros CIBA® ALCOFLOOD®, fabricado por Ciba Specialty Additives (Tarrytown, Nova Iorque), Tramfloc® fabricado por Tramfloc Inc. (Tempe, Arizona), e HE® fabricado por Chevron Phillips Chemical Co. (The Woodlands, Texas). Interação entre os hidrocarbonetos, a

composição de recuperação de hidrocarbonetos e o polímero pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos restando na formação para o poço de produção 150.

5 O componente de mistura de sulfonato de olefina interna da composição é termicamente estável e pode ser usado em uma faixa ampla de temperatura. Em algumas modalidades, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser adicionada em uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos 100 que tem uma temperatura média de 0 a 150°C por causa da estabilidade térmica alta do sulfonato de olefina interna.

10 Em algumas modalidades, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser combinada com pelo menos uma porção de um fluido de recuperação de hidrocarbonetos (e.g. água, soluções de polímero) para produzir um fluido injetável. A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser injetada na formação contendo hidrocarbonetos 100
15 através do poço de injeção 110 como mostrado em FIG. 2. Interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com os hidrocarbonetos na formação pode reduzir pelo menos uma porção de uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a formação subjacente 140. Redução de pelo menos uma porção da tensão interfacial pode mobilizar pelo menos uma porção de
20 hidrocarbonetos para uma seção selecionada 160 na formação contendo hidrocarbonetos 100 para formar jazida de hidrocarbonetos 170. Pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos podem ser produzida da jazida de hidrocarbonetos 170 na seção selecionada da formação contendo hidrocarbonetos 100.

25 Em outras modalidades, mobilização de pelo menos uma porção de hidrocarbonetos para a seção selecionada 160 pode não estar em uma velocidade economicamente viável. Polímeros podem ser injetados na formação de hidrocarbonetos 100 para aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos através da formação. Interação entre pelo

menos uma porção dos hidrocarbonetos, a composição de recuperação de hidrocarbonetos e os polímeros pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos para o poço de produção 150.

Em algumas modalidades, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um sal inorgânico (e.g. carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de sódio (NaCl), ou cloreto de cálcio (CaCl_2)). A adição do sal inorgânico pode ajudar a composição de recuperação de hidrocarbonetos a se dispersar através de uma mistura de hidrocarbonetos/água. A dispersão aumentada da composição de recuperação de hidrocarbonetos pode diminuir as interações entre a interface de hidrocarboneto e água. A interação decrescida pode abaixar a tensão interfacial da mistura e fornecer um fluido que é mais móvel.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Composições de recuperação de hidrocarbonetos incluindo misturas de sulfonatos de olefina interna foram preparadas e medições de tensão interfacial foram comparadas com uma variedade de composições diferentes. C_{15-18} , Foram preparadas olefinas internas C_{20-24} e C_{24-28} . Estas olefinas internas foram sulfonadas e testadas como descrito abaixo.

As olefinas internas C_{20-24} (preparadas a partir de alfa-olefinas) foram uma mistura de olefinas de apenas número par de carbonos e tinham número médio de carbonos de 20,7. 4-5% das olefinas totais foram olefinas internas C_{18} (18 átomos de carbono), 59-61% foram C_{20} , 29-31% foram C_{22} e 3-8% foram C_{24} . 92% das olefinas internas tinham de 20 a 24 átomos de carbono.

As olefinas internas C_{15-18} foram uma mistura de olefinas de números ímpar e par de carbonos e tinham um número médio de carbonos de 16,3. A olefina C_{14} foi 1% do total, C_{15} foi 25%, C_{16} foi 27%, C_{17} foi 27%, C_{18} foi 20% e C_{19} foi <1%. 96% das olefinas internas tinham de 15 a 18

átomos de carbono.

As olefinas internas C₂₄₋₂₈ foram uma mistura de olefinas de números ímpar e par de carbonos e tinham um número médio de carbonos de 26. A olefina C23 foi 3% do total, C24 foi 16%, C25 foi 23%, C26 foi 22%,
5 C27 foi 20%, C28 foi 13% e C29 foi 3%. 94% das olefinas internas tinham de 24 a 28 átomos de carbono.

Composições e medições de tensão interfacial estão tabuladas em Figuras 3 e 4 (3,1% em peso de salinidade). As composições foram preparadas por misturação da composição de recuperação de hidrocarbonetos
10 com salmoura no nível de salinidade desejado para obter uma solução ativa de 0,2% em peso.

Valores de tensão interfacial para as misturas de água/composição de hidrocarbonetos/hidrocarboneto foram determinados usando o "University of Texas Spinning Drop Interfacial Tensiometer
15 (UTSDIT) model 500 -PGS" [Tensiômetro interfacial de gota giratória modelo 500-PGS da Universidade do Texas]. Uma gota de três microlitros (μL) de hidrocarboneto n-dodecano foi adicionada em um tubo capilar de vidro que continha uma composição de recuperação de hidrocarbonetos/solução de salmoura para dar uma razão volumar de
20 salmoura para hidrocarboneto de 400. O tubo foi posto em um aparelho de gota giratória e então tampado. O motor foi ligado rapidamente para girar o tubo para criar uma gota cilíndrica dentro do tubo (e.g. 6 a 12 ms/rev). O comprimento da gota pode ser maior do que ou igual a quatro vezes a largura da gota. O tubo capilar e a gota foram aquecidos em várias temperaturas (a e
25 acima de 25, 50, 75 e 98°C). A imagem da gota foi gravada em fita de vídeo para mais tarde rever a medição das dimensões da gota e o cálculo da tensão interfacial entre a gota e a composição/salmoura usando um "Optima® System". A faixa de tempo das medições foi de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 horas para alcançar o equilíbrio da gota.

Vários experimentos foram realizados com razões diferentes de IOS C₂₀₋₂₄ e IOS C₂₄₋₂₈. pode ser visto nas Figuras 3 e 4 que a mistura de 78:22 de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈ alcançou a IFT mais baixa.

Exemplo 2

5 Neste experimento, uma mistura de um IOS C₁₅₋₁₈ com o IOS C₂₀₋₂₄ foi preparada e comparada para IFT contra uma mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈. Ambas as misturas continham 90% em peso do IOS C₂₀₋₂₄ e foram testadas com o mesmo óleo cru e a mesma salmoura de água do mar (3,1% em peso de salinidade). Pode ser visto em Figura 5 que a mistura de
10 IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈ desta invenção alcançou uma IFT muito menor do que a mistura comparativa de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈.

Exemplo 3

Neste experimento, 0,02% em peso de agente de solubilização álcool etoxilado (7 mols de EO) NEODOL® 45 (uma mistura de um álcool
15 com 14 carbonos e um álcool com 15 carbonos) foi adicionado em uma mistura de 78:22 de IOS C₂₀₋₂₄ e IOS C₂₄₋₂₈. Foi testado com óleo cru e salmoura de água do mar e comparado contra a mistura sem o agente de solubilização. Pode ser visto em Figura 6 que o agente de solubilização não tem um efeito negativo sobre a IFT.

Exemplo 4

20 Neste experimento, uma mistura de um IOS C₁₅₋₁₈ com o IOS C₂₀₋₂₄ foi preparada e comparada para IFT contra uma mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈. Ambas as misturas tinham uma razão em peso de 78:22 de o IOS C₂₀₋₂₄ para o outro IOS e foram testadas com um óleo cru diferente do
25 Mar do Norte e salmoura de água do mar com 3,1% em peso de salinidade e 1300 ppm de dureza e 4,8% em peso de salinidade e 2000 ppm de dureza. As composições foram preparadas por misturação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com salmoura no nível de salinidade desejado para obter uma solução ativa de 0,2% em peso. Pode ser visto em Figura 7 que a mistura

de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈ desta invenção alcançou uma IFT muito menor do que a mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈ quando a salinidade era 4,8% em peso e que a mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈ alcançou uma IFT muito menor do que a mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈ quando a salinidade era 3,1% em peso.

5 Adicionalmente, o IOS C₂₀₋₂₄ foi testado sozinho em ambas as salinidades e os resultados mostram que a adição do IOS C₂₄₋₂₈ melhora os resultados de a 3,1% em peso de salinidade e a adição do IOS C₁₅₋₁₈ melhora os resultados de IFT a 4,8% em peso de salinidade.

Exemplo 5

10 Neste experimento, misturas 80:20 de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈ e de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈ foram testadas a 72°C no mesmo óleo cru em salinidades diferentes. Embora os números não possam ser diretamente comparados com aqueles no exemplo prévio porque a salmoura nestes testes não tinha dureza, os resultados mostram que a mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋
15 18 produziu IFT progressivamente mais baixa à medida que a salinidade era aumentada e que para a mistura de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₂₄₋₂₈, a IFT foi progressivamente mais baixa à medida que a salinidade era diminuída. No nível de salinidade baixa de 1% em peso houve pouca diferença e as IFTs foram muito mais altas.

20 Exemplo 6

Neste experimento, uma mistura de 50:50 de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈ e um IOS C₁₅₋₁₈ foram testados a 90°C em óleo cru de Norske em salinidades diferentes. Os resultados apresentados em Figura 9 mostram que a mistura de 50:50 de IOS C₂₀₋₂₄/IOS C₁₅₋₁₈ produziu IFT muito menor a 4%,
25 7% e 10% em peso de salinidade e que a IFT da mistura foi ligeiramente menor a 13% em peso de salinidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratar uma formação contendo hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) fornecer uma composição de recuperação de hidrocarbonetos a pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos, em que (i) quando a salinidade da salmoura da formação é de 2% em peso a 4% em peso, a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e um sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈ em que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ para o sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈ é de 90:10 a 70:30 e (ii) quando a salinidade da salmoura da formação é maior do que 4% em peso até 13% em peso a composição compreende uma mistura de um sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e um sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈ sendo que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ para o sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈ é de 90:10 a 70:30; e

(b) permitir que a composição interaja com os hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de recuperação de hidrocarbonetos é fornecida à formação contendo hidrocarbonetos primeiro por administração dela com água e/ou salmoura da formação da qual os hidrocarbonetos são para serem extraídos para formar um fluido injetável, sendo que a mistura de o sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e o sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈ ou o sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈ compreende de 0,01 a 0,1% em peso, mais preferivelmente de 0,04 a 0,05% em peso do fluido injetável, e então por injeção do fluido injetável para dentro da formação.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o fluido injetável também compreende menos do que 0,1% em

peso da composição total de um agente de solubilização.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o fluido injetável compreende de 0,02 a 0,05% em peso do agente de solubilização.

5 5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) fornecer uma composição de recuperação de hidrocarbonetos a pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos, sendo que (i) quando a salinidade da salmoura da formação é de 2% em peso a 4% em peso, a composição compreende uma mistura de IOS total de 1) uma primeira mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número médio de carbonos de 20,5 a 23 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 75% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 20 a 24 átomos de carbono e 2) uma segunda mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número médio de carbonos de 25 a 27 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 65% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 24 a 28 átomos de carbono, sendo que a razão em peso da primeira mistura de sulfonato de olefina interna para a segunda mistura de sulfonato de olefina interna é de 90:10 a 70:30 e (ii) quando a salinidade da salmoura da formação é maior do que 4% em peso até 13% em peso a composição compreende uma mistura de IOS total de 1) a primeira mistura de sulfonato de olefina interna e 2) uma terceira mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número médio de carbonos de 16 a 17 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 75% em peso, muito mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 15 a 18 átomos de carbono, sendo que a razão em

peso de a primeira mistura de sulfonato de olefina interna para a terceira mistura de sulfonato de olefina interna é de 90:10 a 70:30; e

(b) permitir que a composição interaja com os hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

5 6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a composição de recuperação de hidrocarbonetos é fornecida à formação contendo hidrocarbonetos primeiro por combinação dela com água e/ou salmoura da formação da qual os hidrocarbonetos são para serem extraídos para formar um fluido injetável, sendo que a mistura de IOS total
10 compreende de 0,01 a 0,1% em peso, mais preferivelmente de 0,04 a 0,05% em peso do fluido injetável, e então por injeção do fluido injetável para dentro da formação.

 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o fluido injetável também compreende menos do que 0,1% em
15 peso da composição total de um agente de solubilização.

 8. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o fluido injetável compreende de 0,02 a 0,05% em peso do agente de solubilização.

 9. Composição de recuperação de hidrocarbonetos,
20 caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de um sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e um sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈, em que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ para o sulfonato de olefina interna C₂₄₋₂₈ é de 90:10 a 70:30.

 10. Composição de recuperação de hidrocarbonetos,
25 caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ e sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈, em que a razão em peso do sulfonato de olefina interna C₂₀₋₂₄ para o sulfonato de olefina interna C₁₅₋₁₈ é de 90:10 a 70:30.

11. Composição de recuperação de hidrocarbonetos de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de IOS total de 1) uma primeira mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número de carbonos médio de 20,5 a 23 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso, mais preferivelmente pelo menos 75% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 20 a 24 átomos de carbono e 2) uma segunda mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número de carbonos médio de 25 a 27 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 60% em peso, mais preferivelmente pelo menos 65% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 24 a 28 átomos de carbono, em que a razão em peso da primeira mistura de sulfonato de olefina interna para segunda mistura de sulfonato de olefina interna é de 90:10 para 70:30.

12. Composição de recuperação de hidrocarbonetos de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de IOS total de 1) uma primeira mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número de carbonos médio de 20,5 a 23 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 65% em peso, mais preferivelmente pelo menos 75% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 20 a 24 átomos de carbono e 2) uma segunda mistura de sulfonato de olefina interna tendo um número de carbonos médio de 16 a 17 e pelo menos 50% em peso, preferivelmente pelo menos 75% em peso, mais preferivelmente pelo menos 90% em peso, dos sulfonatos de olefina interna na mistura que contém de 15 a 18 átomos de carbono, em que a razão em peso da primeira mistura de sulfonato de olefina interna para segunda mistura de sulfonato de olefina interna é de 90:10 para 70:30.

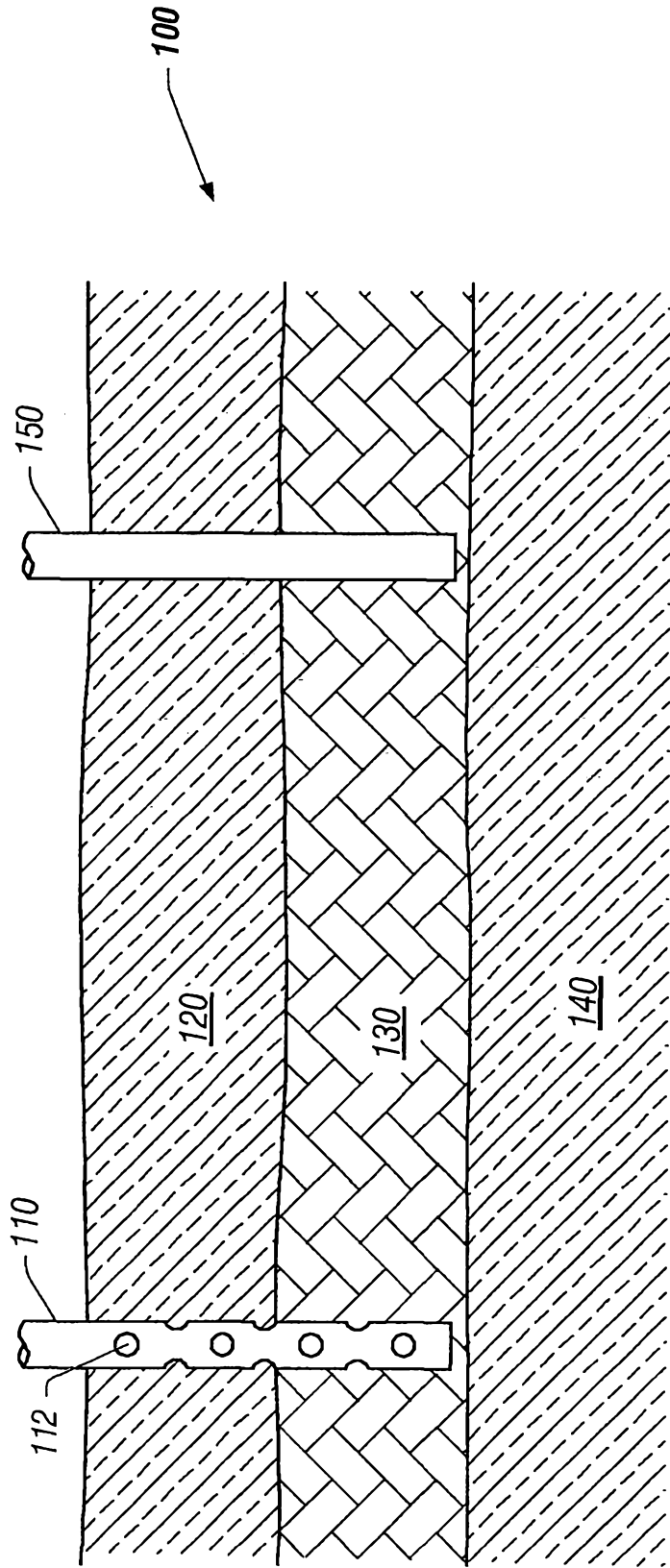


FIG. 1

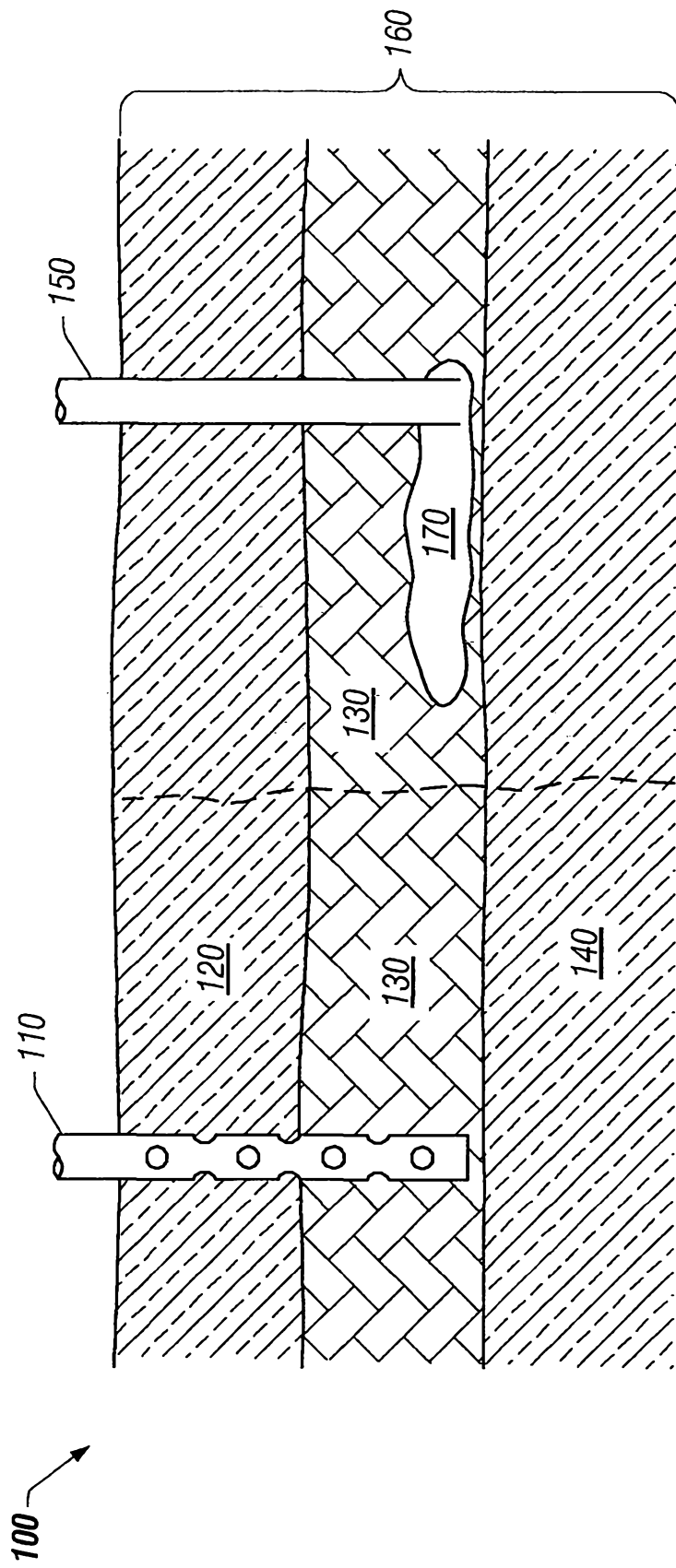
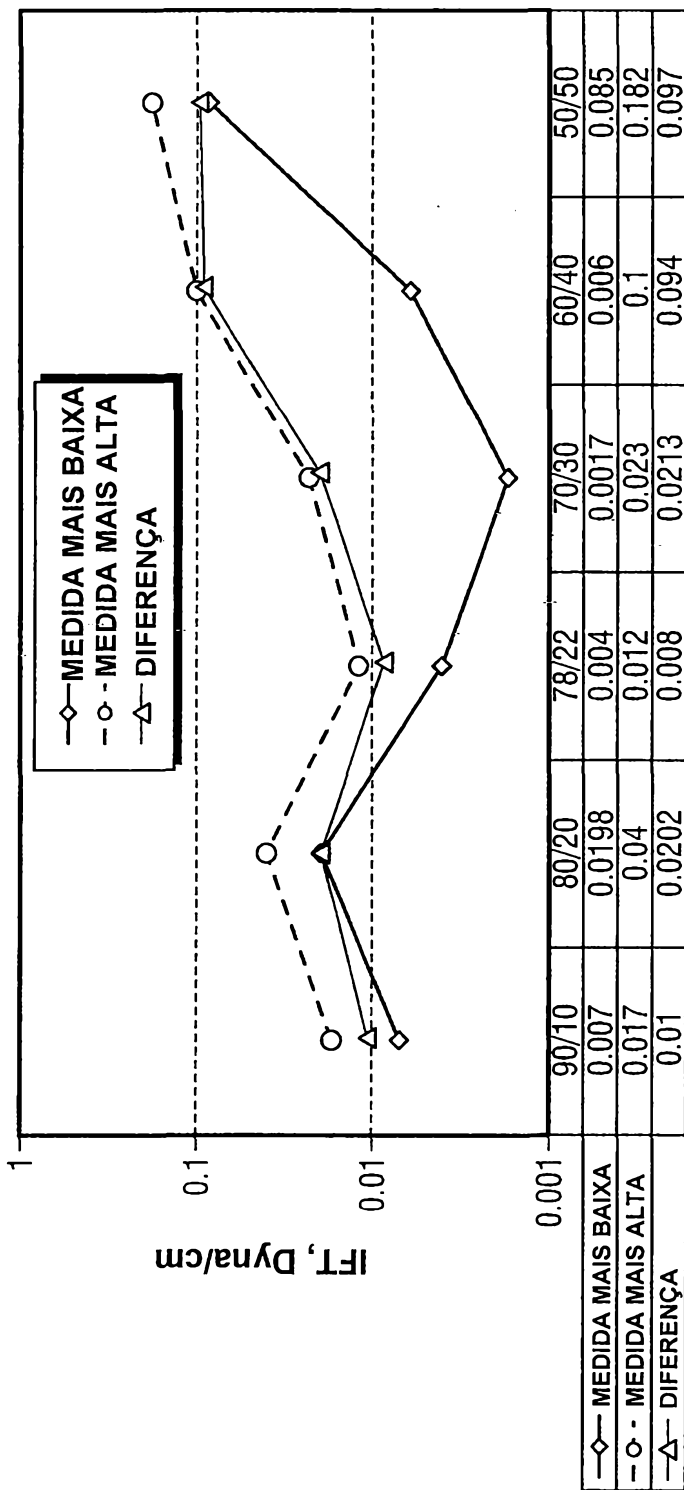


FIG. 2



RAZÕES DE TENSOATIVOS

FIG. 3

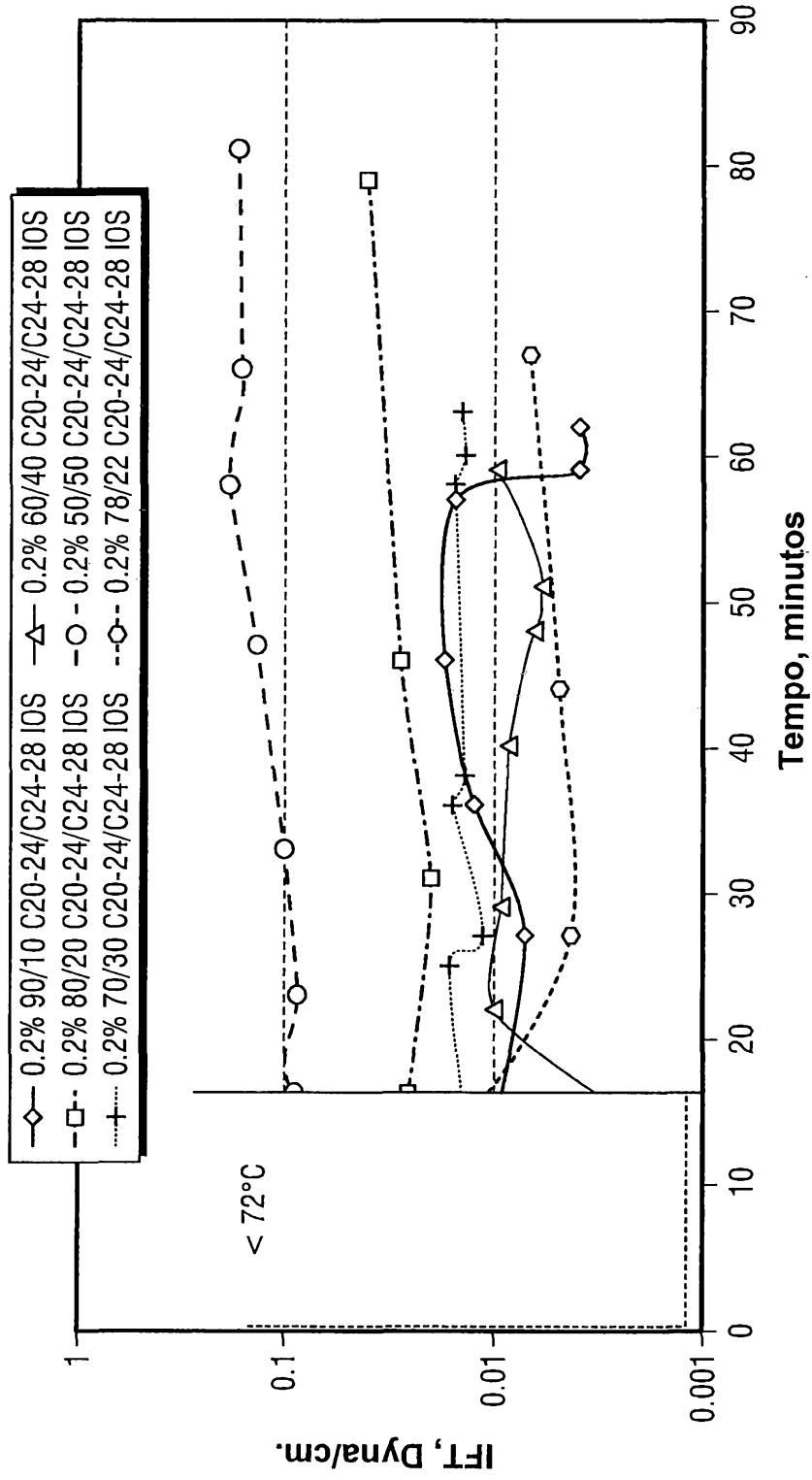


FIG. 4

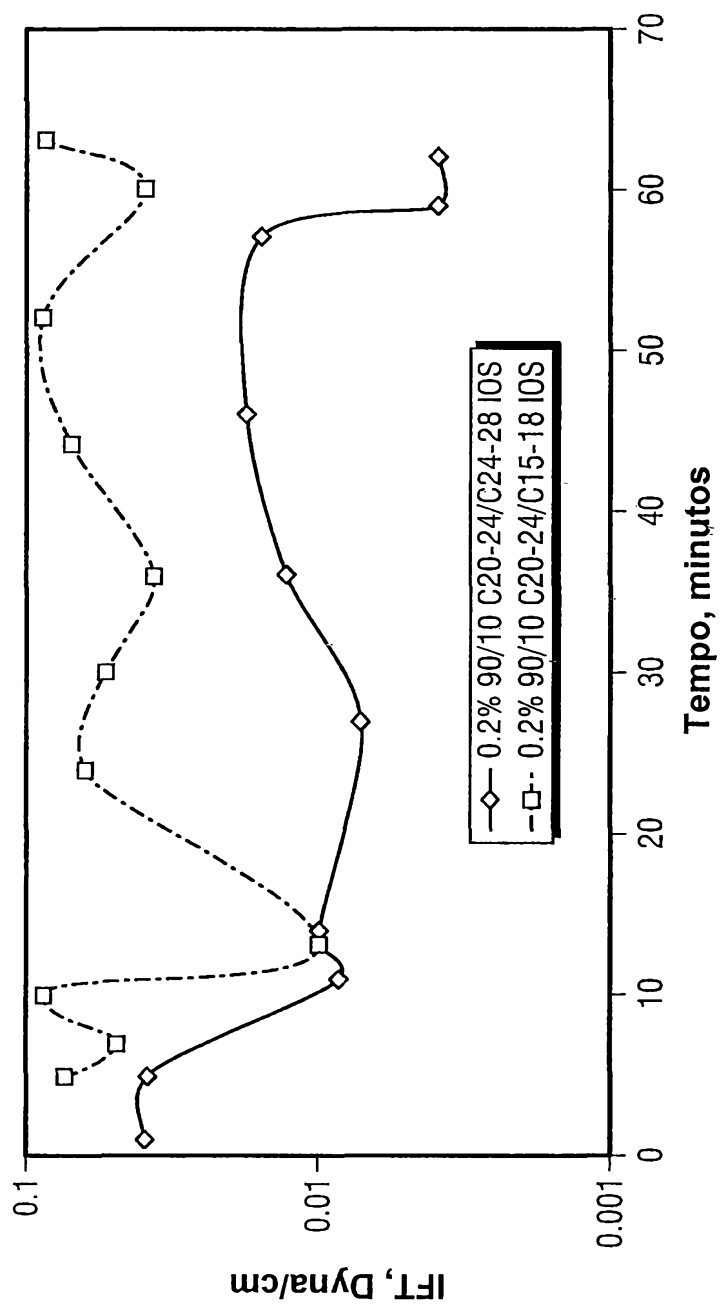


FIG. 5

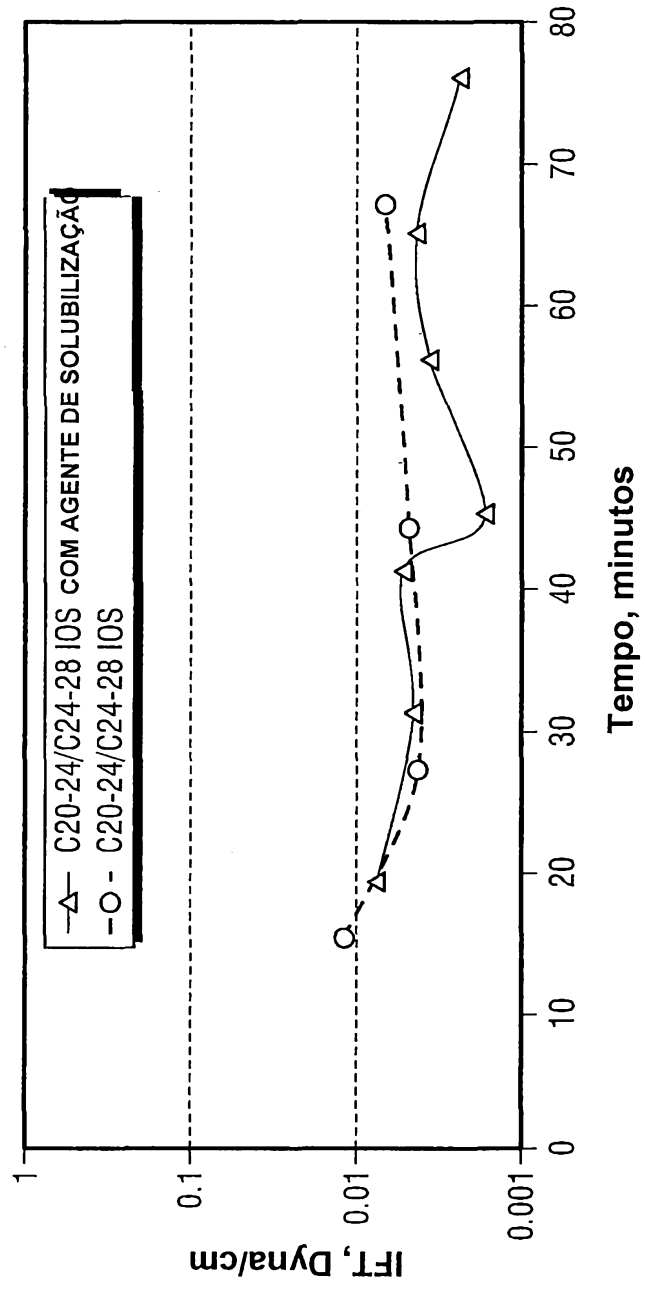


FIG. 6

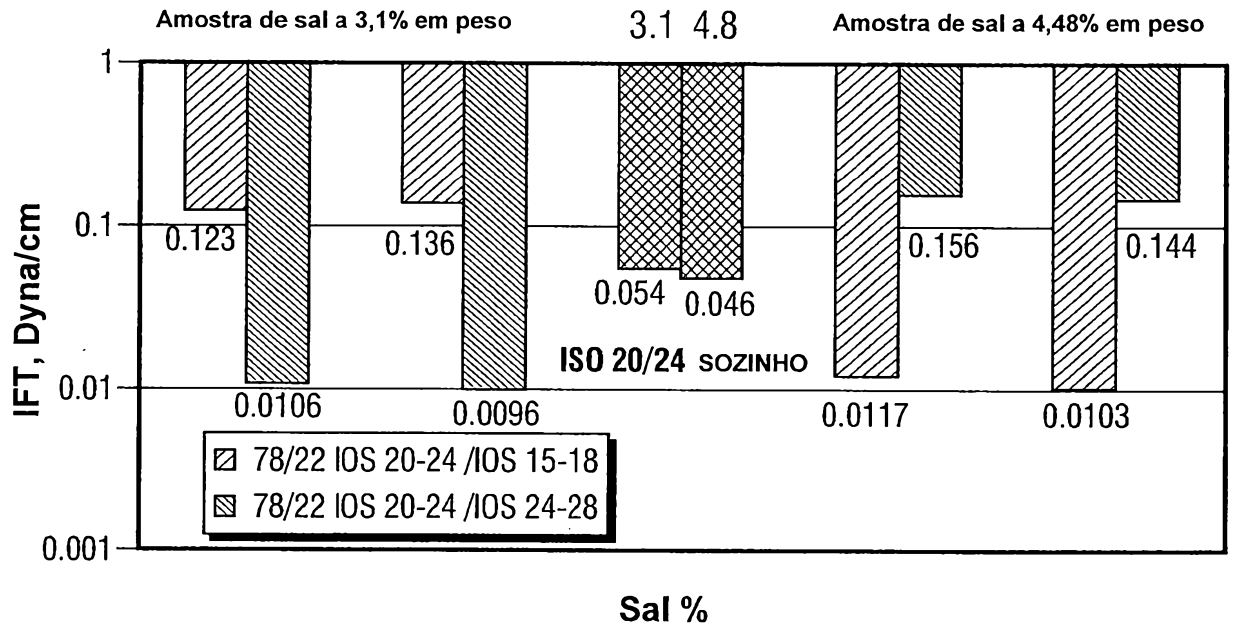


FIG. 7

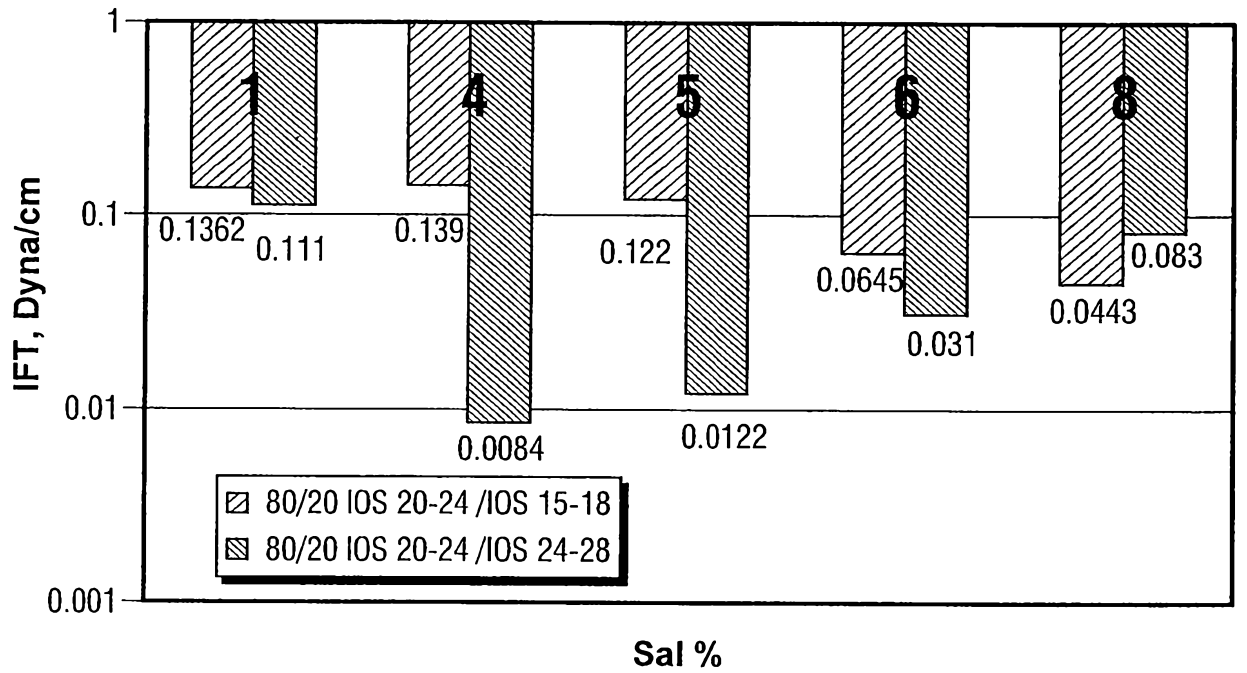


FIG. 8

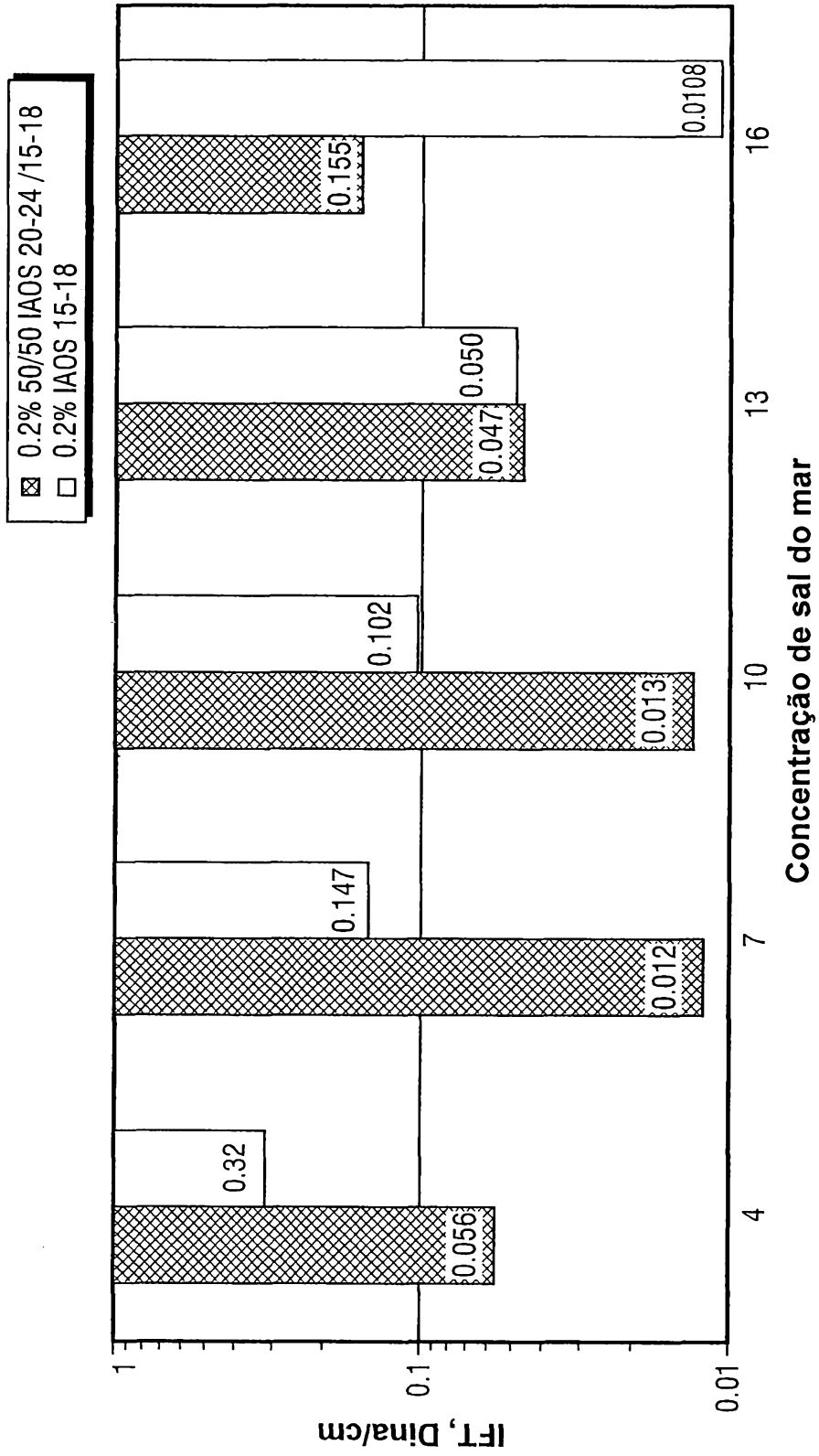


FIG. 9