



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

(21) PI 1100352-9 A2



* B R P I 1 1 0 0 3 5 2 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 08/02/2011
(43) Data da Publicação: 25/02/2014
(RPI 2251)

(51) Int.Cl.:
C09K 8/72
E21B 43/28

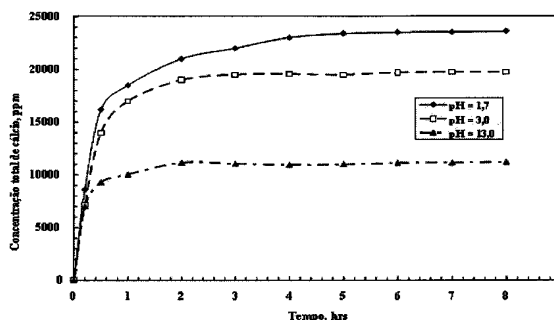
(54) **Título:** PROCESSO PARA A CRIAÇÃO DE CANAIS DE FLUXO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, PROCESSO PARA REMOVER DANOS DO INTERIOR DO POÇO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, E, SOLUÇÃO

(66) **Prioridade Interna:** 860446

(73) **Titular(es):** AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.

(72) **Inventor(es):** CORNELIA ADRIANA DE WOLF, HISHAM NASR-EL-DIN, JAMES N. LEPAGE, JOHANNA HENDRIKA BEMELAAR, MOHAMED AHMED NASR EL DIN MAHMOUD

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A CRIAÇÃO DE CANAIS DE FLUXO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, PROCESSO PARA REMOVER DANOS DO INTERIOR DO POÇO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, E, SOLUÇÃO .A presente invenção apresenta processos para a criação de "wormholes" em reservatórios de carbonato através do contato de uma formação com uma solução que compreende ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A presente invenção também apresenta processos para remover danos ao poço em um reservatório de carbonato através do contato de uma zona danificada do reservatório de carbonato com uma solução que compreende (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A presente invenção apresenta, ainda, soluções que compreendem um sal e que também compreendem GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.



PROCESSO PARA A CRIAÇÃO DE CANAIS DE FLUXO EM UM
RESERVATÓRIO DE CARBONATO, PROCESSO PARA REMOVER DANOS DO
INTERIOR DO POÇO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, E, SOLUÇÃO
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 A acidificação da matriz em formações de carbonato
é utilizada para otimizar a produção de um poço através da
criação de canais de fluxo altamente condutores ou
"wormholes". O fluxo e a reação do ácido clorídrico (HCl) em
meios porosos de carbonato resulta na formação de
10 "wormholes". Os "wormholes" se formam por causa da
heterogeneidade natural da matriz porosa e da dissolução
rápida, com limitação de transferência de massa e quase
completa do mineral no ácido. O ácido flui, de preferência,
para as regiões com permeabilidade mais alta. Estas
15 trajetórias de fluxo iniciais são ampliadas pela rápida
dissolução do material da matriz, fazendo com que estas
regiões recebam ainda mais do fluxo. Um canal dominante se
forma rapidamente e continua a se propagar enquanto desvia o
fluxo de outras regiões. Uma vez formado, os canais dos
20 "wormholes" fornecem resistência desprezível ao fluxo e
transportam essencialmente todo o fluido de injeção. O HCl
tem sido utilizado como um tratamento acidificante para
remover danos próximos ao interior do poço.

O tratamento com HCl frequentemente exige uma baixa
25 taxa de injeção para evitar fraturas da rocha de formação.
Além disso, a injeção de HCl em formações de carbonato em
baixas taxas de injeção resulta em dissolução facial ou
dissolução completa da matriz de carbonato próxima do
interior do poço e causa corrosão. Esta dissolução facial
30 consome grandes volumes de ácido e fornece aumentos
desprezíveis na condutividade da formação.

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) tem sido
utilizado para estimular meios porosos de carbonato e remover

incrustações de carbonato de cálcio de formações subterrâneas. O EDTA é um agente quelante que estimula, através de seqüestro dos componentes de metal da matriz de carbonato. O mecanismo de dissolução é diferente daquele do HCl no qual os íons de hidrogênio não são necessários.

Em tratamentos químicos de campos petrolíferos, agentes quelantes são frequentemente adicionados aos ácidos de estimulação para evitar a precipitação de sólidos enquanto o ácido esgota a formação que está sendo tratada. Estes precipitados incluem hidróxido de ferro e sulfeto de ferro. Além disso, agentes quelantes são utilizados como componentes em muitas formulações de remoção/prevenção de incrustações. Formulações quelantes à base de EDTA, ácido nitrilo acético (NTA) e ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) têm sido utilizadas para controlar a precipitação de ferro e para remover incrustações. Entretanto, o EDTA tem baixa solubilidade em HCl e não é prontamente biodegradável. O NTA é um pouco melhor em solubilidade ácida e biodegradabilidade, mas tem uma constante de estabilidade menor para o ferro do que o EDTA e DTPA e é considerado um carcinógeno animal.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção inclui processos para a criação de "wormholes" em reservatórios de carbonato através do contato de uma formação com uma solução que compreende ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades da invenção, a solução é uma solução aquosa que compreende GLDA, MGDA ou uma combinação dos mesmos em uma quantidade de aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, em peso, ou alternativamente sobre 20%, em peso. A solução pode incluir um sais, tal como, sem limitação, um sais de cloreto, um sal de brometo, um sal de formiato ou uma combinação dos mesmos,

tal como, sem limitação, cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), cloreto de magnésio (MgCl₂), cloreto de amônio (NH₄Cl), brometo de sódio (NaBr), brometo de potássio (KBr), formiato de sódio (HCOONa), formiato de potássio (HCOOK), formiato de césio (HCOOCs) ou uma combinação dos mesmos, em uma quantidade, como um exemplo não-limitador, de aproximadamente 0 a aproximadamente 20%, em peso da solução, com o conhecimento de que o sal poderia precipitar em concentrações mais elevadas. Em algumas modalidades dos processos para a criação de "wormholes" , as formações são colocadas em contato com uma solução que tem um pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 14, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, ou aproximadamente 3,8. A temperatura de fundo de poço do reservatório de carbonato pode ser de aproximadamente 35 a aproximadamente 400°F, ou de aproximadamente 180 a aproximadamente 300°F, e a taxa de injeção pode ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 barris/min, ou de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 barris/min. As temperaturas em direção à extremidade superior desta faixa tendem a aumentar a velocidade de reação e fornecer a capacidade de usar uma menor quantidade de GLDA e/ou MGDA para penetrar o núcleo e formar um "wormhole". Diferente do HCl e do EDTA, o GLDA e/ou MGDA possuem menos ou nenhuma dissolução facial ou lavagem nos núcleos em taxas de injeção muito baixas. GLDA e/ou MGDA utilizados em um pH baixo criam "wormholes" com um pequeno número de volumes de poro.

A presente invenção inclui, ainda, processos para remover danos ao interior do poço em um reservatório de carbonato através do contato de uma zona danificada do reservatório de carbonato com uma solução que compreende GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A solução

pode incluir as características descritas acima.

A presente invenção inclui, ainda, soluções que compreendem um sal em adição ao GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, 5 ou uma combinação dos mesmos. O sal pode compreender, sem limitação, um sal de cloreto, um sal de brometo, um sal de formiato ou uma combinação dos mesmos, tal como, sem limitação, NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, NaBr, KBr, HCOONa, HCOOK, HCOOCs, ou uma combinação dos mesmos. A solução pode 10 incluir as características descritas acima. A presença do sal, com uma possível exceção dos sais de cálcio, não afeta o desempenho do GLDA e/ou MGDA a um pH de aproximadamente 13, mas acelera significativamente a dissolução em um pH abaixo de aproximadamente 6 (nesta região de pH, a dissolução ácida 15 ainda é a maior a força impulsora).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra o efeito do valor de pH inicial sobre a concentração de cálcio para as amostras coletadas durante a reação de GLDA (20% em peso) com calcita a 180°F.

20 A figura 2 mostra as concentrações de cálcio complexado em diferentes valores de pH de GLDA a 180 °F.

A figura 3 mostra o efeito do valor de pH inicial sobre a capacidade quelante de GLDA a 20% em peso e a 180°F.

25 A figura 4 mostra o efeito da adição de NaCl a 5%, em peso, sobre a concentração de cálcio dissolvido para amostras que foram coletadas do reator durante a reação de GLDA a um pH diferente com calcita a 180 °F.

30 A figura 5 mostra o efeito da adição de cloreto de cálcio a 5%, em peso, sobre a concentração de cálcio para amostras que foram coletadas do reator durante a reação de GLDA a um pH diferente com calcita a 180 °F.

A figura 6 mostra uma comparação entre GLDA a 20% em peso (pH = 13), HEDTA a 20% em peso (pH = 11) e 20% em

peso de ácido etanol diglicínico (EDG) (pH = 11) a 180 °F.

A figura 7 mostra a estabilidade térmica de diferentes soluções de GLDA (0,6 M) a 350°F após 6 horas.

A figura 8 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante a injeção de GLDA a 2 cm³/min e 200 °F.

A figura 9 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante a injeção de GLDA a 3 cm³/min e 220 °F.

A figura 10 mostra a concentração de cálcio e de GLDA para um teste de injeção a uma vazão de 2 cm³/min e 200 °F para GLDA a 20% em peso, com pH = 1,7.

A figura 11 mostra a concentração de cálcio e de GLDA para um teste de injeção a uma vazão de 3 cm³/min e 220 °F para GLDA a 20% em peso, com pH = 1,7.

A figura 12 mostra a tomografia computadorizada para os núcleos após o teste de injeção com GLDA, com a área de seção transversal para cada corte ao longo do comprimento do núcleo após o tratamento para: (a) 2 cm³/min e 200 °F; (b) 3 cm³/min e 220 °F.

A figura 13 mostra a tomografia computadorizada tridimensional para os núcleos após o tratamento para: (a) 2 cm³/min e 200 °F; (b) 3 cm³/min e 220 °F.

A figura 14 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção para GLDA a 20%, em peso a um pH = 1,7 a 2 cm³/min e 180 °F.

A figura 15 mostra a concentração de cálcio total, a concentração de cálcio quelado e a concentração GLDA nas amostras do efluente do núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180 °F para GLDA a 20% em peso, com pH = 1,7.

A figura 16 mostra a densidade e o pH das amostras do efluente da injeção para a modalidade da figura 15.

A figura 17 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção.

A figura 18 mostra a concentração de cálcio total,

a concentração de cálcio quelado e a concentração GLDA nas amostras do efluente a uma vazão de 2 cm³/min e 180 °F para GLDA a 20% em peso, com pH = 1,7.

5 A figura 19 mostra a densidade e o pH para as amostras do efluente da injeção para uma solução de GLDA a 20%, em peso (pH = 3) a 2 cm³/min e 180 °F.

A figura 20 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção para soluções de GLDA a 20%, em peso a um pH 13 a 2 cm³/min e 180 °F.

10 A figura 21 mostra a concentração de cálcio total e de GLDA nas amostras do efluente do núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180 °F para GLDA a 20% em peso, com pH = 13.

A figura 22 mostra o pH e a densidade das amostras de efluente do núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180 °F para
15 GLDA a 20% em peso, com pH = 13.

A figura 23 mostra o efeito do pH da solução de GLDA a 20% em peso sobre o volume do poro para penetração no núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180, 250 e 300 °F.

20 A figura 24 mostra o efeito do pH da solução de GLDA a 20% em peso sobre a razão entre a permeabilidade final e inicial do núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180, 250 e 300 °F.

A figura 25 mostra o efeito do pH da solução de GLDA a 20% em peso sobre a quantidade de cálcio total
25 dissolvido a partir do núcleo razão entre a permeabilidade final e inicial do núcleo a uma vazão de 2 cm³/min e 180, 250 e 300 °F.

A figura 26 mostra as faces de entrada e de saída do núcleo após os tratamentos de injeção para três diferentes
30 núcleos com GLDA a 20%, em peso, a 2 cm³/min e 300 °F para diferentes pHs de GLDA (1,7, 3, e 13).

A figura 27 mostra as concentrações totais de cálcio e de magnésio nas amostras do efluente da injeção a

180 °F e 5 cm³/mim, GLDA a 20% em peso (pH = 1,7).

A figura 28 mostra as figuras tridimensionais para os "wormholes" formados após os experimentos de injeção.

A figura 29 mostra os volumes de poro necessários
5 para penetrar o núcleo e formar os "wormholes".

A figura 30 mostra a razão de permeabilidade como função da vazão para os núcleos Pink Desert com GLDA 20% em peso, pH = 1,7 e 180 °F.

A figura 31 mostra a quantidade de cálcio que foi
10 dissolvida a partir do núcleo.

A figura 32 mostra o efeito da vazão sobre os volumes de poro para penetração.

A figura 33 mostra a razão de permeabilidade com GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7 e 180 °F para núcleos de
15 calcário Indiana.

A figura 34 mostra a quantidade de cálcio total dissolvido com GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7 e 180 °F para núcleos de calcário Indiana.

A figura 35 mostra o efeito da vazão sobre os
20 volumes de poro para penetração com o GLDA a 20% em peso, a um pH 3 a 180°F para núcleos de calcário Indiana.

A figura 36 mostra a razão de permeabilidade com GLDA a 20% em peso, a um pH = 3 e 180 °F para núcleos de calcário indiana.

A figura 37 mostra a quantidade de cálcio total
25 dissolvido com GLDA a 20% em peso, a um pH = 3 e 180 °F para núcleos de calcário Indiana.

A figura 38 mostra os volumes de poro para penetração para núcleos de calcário Indiana com GLDA a 20%,
30 em peso, com pH 1,7 e 3 a 180°F.

A figura 39 mostra o efeito da concentração da solução de GLDA sobre os volumes de poro de GLDA necessários para formar "whormholes" a 2 cm³/min e 250 °F.

A figura 40 mostra o efeito da concentração de GLDA sobre a quantidade de cálcio dissolvido no efluente da injeção a uma vazão de 2 cm³/min e 250 °F.

5 A figura 41 mostra o efeito do aumento da temperatura sobre a taxa de injeção ideal de HCl a 3,4% em peso.

A figura 42 mostra o efeito do aumento da temperatura sobre a taxa de injeção ideal para solução de GLDA 20% em peso, a pH 3.

10 A figura 43 mostra uma comparação entre o "wormhole" para núcleos de calcita tratados por HCl a 15% em peso e GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7.

A figura 44 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7 em diferentes 15 temperaturas para núcleos de calcário Indiana a 1 cm³/min.

A figura 45 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, a um pH 3 em diferentes temperaturas para núcleos de calcário Indiana a 1 cm³/min.

20 A figura 46 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, pH 1,7 a 180, 250 e 300°F com o uso de núcleos de calcita Pink Desert.

A figura 47 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, pH 3 a 250 °F para núcleos de calcário Indiana de 6 polegadas e de 20 polegadas.

25 A figura 48 mostra as imagens tridimensionais dos "wormholes" para os núcleos Pink Desert que foram tratados por solução de GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7.

A figura 49 mostra as imagens de tomografia computadorizada tridimensional após os experimentos de 30 injeção para núcleos de calcário Indiana de 20 polegadas e 200 °F com o uso de GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7.

A figura 50 mostra a dependência da estrutura do "wormhole" sobre o número de Damköhler.

A figura 51 mostra uma comparação entre os volumes de poro para penetração com GLDA a 20% em peso a um pH 3, ácido carboxílico de cadeia longa (LCA) a 10% em peso e ácido acético a 10% em peso, a 250 °F.

5 A figura 52 mostra as imagens de tomografia computadorizada bidimensionais para os núcleos de calcita Pink Desert de 6 polegadas tratados por HCl a 15% em peso e GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7 a 200 °F e uma vazão de 1 cm³/min.

10 A figura 53 mostra o efeito da temperatura sobre o tamanho do "wormhole" a uma vazão de 2 cm³/min e a um pH 3.

A figura 54 mostra o efeito da vazão sobre o tamanho do wormhole.

15 A figura 55 mostra o efeito da permeabilidade sobre o tamanho do wormhole.

A figura 56 mostra o efeito do pH de GLDA sobre o tamanho do wormhole.

20 A figura 57 mostra os efeitos da concentração de NaCl sobre o desempenho do GLDA durante experimentos de injeção.

A figura 58 mostra o efeito da adição de NaCl a 5% em peso sobre o formato e o tamanho do wormhole.

DESCRIÇÃO DETALHADA

25 A acidificação da matriz de carbonato com o uso de fluidos de estimulação à base de ácido clorídrico tem sido utilizada em várias concentrações. A altas temperaturas, o HCl não produz resultados de estimulação aceitáveis por causa de sua rápida reação na área próxima ao interior do poço, baixa penetração do ácido, e dissolução superficial. O
30 aumento da vazão não é uma opção em muitos casos, pois isto aumenta o risco de fraturar a formação. Além disso, o HCl é muito corrosivo para as tubulações do poço, particularmente em temperaturas elevadas e para tubulações à base de cromo.

Fluidos de estimulação alternativos à base de ácidos orgânicos, tal como ácido acético ou fórmico, têm prejuízo por ter baixa solubilidade dos sais de cálcio formados e não poderem ser utilizados em altas concentrações de ácido. Estes fluidos de estimulação alternativos podem também, ter problemas com corrosão e estabilidade térmica em altas temperaturas.

Os agentes quelantes, como EDTA e ácido 2-hidroxi-etil-etilenodiaminotriacético (HEDTA), têm sido aplicados para aplicações de estimulação, mas eles biodegradam muito lentamente e são menos eficazes do que os fluidos de estimulação da presente invenção.

Em contrapartida, GLDA e/ou MGDA são inesperadamente eficazes na formação de "wormholes" em carbonato de cálcio em comparação a outros quelatos e ácidos. Devido a alta solubilidade na forma ácida, o GLDA e/ou o MGDA podem dissolver aproximadamente duas vezes mais carbonato de cálcio do que os quelatos convencionais, como EDTA e HEDTA. Os efeitos também são encontrados em baixas taxas de injeção e altas temperaturas, portanto, com GLDA e/ou MGDA não há dissolução facial e há um risco reduzido de fraturar a rocha.

O GLDA e/ou o MGDA podem ser capazes de estimular núcleos de calcita paralelos com uma razão de permeabilidade de até 6,25 sem o uso de agentes de desvio. Além disso, o GLDA e/ou o MGDA são brandos para as tubulações do poço, inclusive as tubulações à base de cromo.

A presente invenção inclui processos para a criação de "wormholes" em um reservatório de carbonato através do contato de uma formação com uma solução que compreende ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A presente invenção inclui, também, processos para remover dano ao interior do poço em um

reservatório de carbonato através do contato de uma zona danificada do reservatório de carbonato com uma solução que compreende GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos
5 mesmos. A presente invenção inclui, ainda, soluções que compreendem um sal e compreendem, adicionalmente, GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. Para os propósitos do presente pedido, uma referência a "GLDA"
10 sozinho pode incluir um sal de GLDA, conforme permitido pelo contexto. De modo similar, uma referência a "MGDA" sozinho pode incluir um sal de MGDA, conforme permitido pelo contexto.

Em algumas modalidades da invenção, a solução é uma
15 solução aquosa que compreende aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, em peso, de GLDA e/ou um sal do mesmo e/ou MGDA e/ou um sal do mesmo, ou aproximadamente 20%, em peso, de GLDA e/ou um sal do mesmo e/ou MGDA e/ou um sal do mesmo. O sal de GLDA e/ou MGDA pode ser o sal de potássio ou
20 sódio parcial ou completamente neutralizado.

As soluções da invenção podem compreender, adicionalmente, sal. O sal pode compreender, sem limitação, um sal de cloreto, um sal de brometo, um sal de formiato ou uma combinação dos mesmos, tal como, sem limitação, cloreto
25 de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), MgCl₂, NH₄Cl, NaBr, KBr, HCOONa, HCOOK, HCOOCs, ou uma combinação dos mesmos. O sal pode ser um sal monovalente. Em certas modalidades, o sal está presente em uma quantidade de aproximadamente 0 a aproximadamente 20%, em peso, da
30 solução. Os exemplos de aplicação demonstram que a adição de 5%, em peso, de cloreto de sódio não afeta o desempenho do GLDA a um pH 13, mas acelera significativamente a reação a um pH 1,7. Além disso, a adição de 5%, em peso, de cloreto de

cálcio paralisou a reação de GLDA com calcita a um pH 13, e o GLDA quelou todo o cálcio na solução e não reagiu com carbonato de cálcio.

O GLDA e/ou o MGDA possuem uma boa capacidade de
5 dissolver cálcio a partir de rocha de carbonato em uma ampla
faixa de pH de aproximadamente 1 a aproximadamente 14 por uma
combinação de dissolução ácida e quelação, dependendo do pH.
A dissolução de calcita aumenta com a redução do pH como um
resultado da contribuição do processo de dissolução ácida.
10 Sob condições mais alcalinas, a quelação se torna o processo
de dissolução dominante. O pH da solução aquosa pode ser de
aproximadamente 1 a aproximadamente 3 em algumas modalidades
da invenção. Como exemplo não-limitador, o pH da solução pode
ser de aproximadamente 1 e aproximadamente 14, de
15 aproximadamente 3 e aproximadamente 5, ou aproximadamente
3,8. Para ajustar o pH da solução, um ácido de GLDA e/ou MGDA
pode ser produzido a partir de GLDA-Na₄ ou MGDA-Na₃ através
de vários processos conhecidos de um técnico no assunto, como
eletrodialise, troca iônica ou acidificação com ácidos. Estes
20 processos são descritos, por exemplo, no pedido publicado WO
2008/065109 de propriedade comum.

As soluções aquosas da invenção podem ser
introduzidas em uma formação de carbonato para remover dano
ao interior do poço e/ou criar "wormholes" na formação de
25 carbonato. Como exemplo não-limitador, as soluções aquosas
podem ser introduzidas a uma taxa de injeção de
aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 barris/min, ou
aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 barris/min. A
temperatura de fundo de poço do reservatório de carbonato
30 pode ser de aproximadamente 35 a aproximadamente 400°F ou
aproximadamente 180 a aproximadamente 300°F. Aplicações em
altas temperaturas podem se beneficiar da presença de um
sequestrante de oxigênio em uma quantidade menor do que

aproximadamente 2 por cento em volume da solução. Alguns fluidos de estimulação convencionais são corrosivos a altas temperaturas. Os exemplos do presente pedido demonstram que o GLDA a um pH de 1,7 foi capaz de formar "wormholes" a 2 e 3 cm³/min através de um núcleo de 1,5 polegada de diâmetro, e que o GLDA era termicamente estável a temperaturas de até 350°F.

Os exemplos 1 a 8 do presente pedido demonstram que:

10 1. O GLDA possui uma boa capacidade de dissolver cálcio a partir de rocha de carbonato em uma ampla faixa de pH de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 13 por uma combinação de dissolução ácida e quelação. A dissolução de calcita aumenta com a redução do pH como um resultado da contribuição do processo de dissolução ácida. Sob condições mais alcalinas, a quelação se torna o processo de dissolução dominante;

20 2. A adição de 5% em peso, de cloreto de sódio não afeta o desempenho do GLDA a um pH 13, mas acelerou significativamente a reação a um pH 1,7.

3. A adição de 5%, em peso, de cloreto de cálcio paralisou a reação de GLDA com calcita a um pH 13. O GLDA quelou todo o cálcio na solução e não reagiu com carbonato de cálcio.

25 4. Em comparação a outros agentes quelantes, o GLDA dissolveu mais cálcio do que o EDG, mas menos que HEDTA em altos valores de pH;

30 5. O GLDA a um pH de 1,7 foi capaz de formar "wormholes" a 2 e 3 cm³/min através de um núcleo de 1,5 polegada de diâmetro; e

6. Observou-se que o GLDA é termicamente estável a temperaturas de até 350 °F. A presença de NaCl otimiza a estabilidade térmica.

Alguns fluidos de estimulação convencionais são corrosivos para tubulações de poços, particularmente em altas temperaturas, e possuem uma incapacidade de tratar formações heterogêneas sem empregar uma técnica de desvio. Adicionalmente, ácidos convencionais altamente reativos tendem a fluir, de preferência, para as zonas mais permeáveis nas formações heterogêneas. O desvio e a reação do ácido injetado em áreas de zonas altamente permeáveis criam, algumas vezes, um aumento do fluxo e da reação nestas zonas. Isto pode ocorrer à custa de contornar as zonas de baixa permeabilidade levando a estimulação ineficiente do alvo, baixa permeabilidade ou intervalos danificados. Isto pode, também, ser verdadeiro para acidificação da matriz de poços horizontais abertos extensos e poços de longo alcance. O sucesso da acidificação convencional da matriz com HCl em reservatórios de carbonato é frequentemente limitada porque a taxa de injeção ideal excederia o gradiente de fratura da formação.

Os exemplos 9 a 12 do presente pedido demonstram que:

1. Os fluidos de GLDA a 20%, em peso, a um pH 1,7 e 3 foram muito eficazes em dissolver calcita e criar "wormholes";
2. Quanto maior o pH, menor é a velocidade de reação com calcita e mais volumes de poro são necessários para a criação da penetração do wormhole;
3. Diferentemente do HCl, os fluidos de GLDA a um pH 1,7 e 3 criaram "wormholes" uniformes com menos volumes de poro a taxas baixas sem dissolução facial ou lavagem. Isto foi observado até 300 °F;
4. Altas temperaturas aumentaram a velocidade de reação de GLDA com calcita e reduziram o número de volumes de poro para a criação de "wormholes" ;

5. O GLDA foi eficaz em criar "wormholes" em núcleos de carbonato de cálcio curtos (6 polegadas) e longos (20 polegadas); e

6. O GLDA foi muito eficaz em estimular núcleos de dolomita uma vez que ele quelou magnésio e cálcio.

Os exemplos 13 a 18 do presente pedido demonstram que:

1. Houve uma taxa de injeção ideal para o GLDA criar "wormholes" em diferentes valores de pH. Ela foi de 3 cm³/min para calcário Pink Desert (alta permeabilidade) e 1 cm³/min para calcário Indiana (baixa permeabilidade);

2. Quanto menor a vazão, maior o tempo de contato e melhor o desempenho do GLDA. Os núcleos de calcita de 20 polegadas exigiram menos volumes de poro do que os núcleos de 6 polegadas para a criação de "wormholes" sob as mesmas condições;

3. O aumento da temperatura de 180 para 250 °F não afetou a taxa de injeção ideal a um pH 1,7 e 3. Entretanto, o aumento da temperatura não diminuiu os volumes de poro necessários para a criação de "wormholes" . Em contrapartida, para o HCl, o aumento da temperatura aumentou não apenas a taxa de injeção ideal, mas também os volumes de poro necessários para a criação de "wormholes" ;

4. Houve uma concentração de GLDA ideal de 20%, em peso, que tinha o PV mínimo necessário para a criação de "wormholes" ; e

5. Não houve problemas de dissolução facial com GLDA a taxas baixas em comparação ao HCl. Em comparação a outros quelatos, o GLDA teve melhor desempenho que o HEDTA.

Os exemplos 19 a 25 do presente pedido demonstram que:

1. Houve uma taxa ideal para o GLDA criar "wormholes" em diferentes valores de pH. A taxa de injeção

ideal não foi afetada pelo aumento da temperatura de 180 para 300 °F. O aumento do comprimento do núcleo de 6 para 20 polegadas reduziu a taxa de injeção ideal nas mesmas condições;

5 2. Diferentemente do HCl, a formação de "wormholes" em núcleos de calcita com o uso de GLDA foi observada sendo fracamente dependente do número de Damköhler;

3. GLDA a um pH 3 teve melhor desempenho que ácido acético e ácido carboxílico de cadeia longa em
10 temperatura alta; e

4. A adição de 5%, em peso, de NaCl ao GLDA intensificou o desempenho do GLDA durante os experimentos de injeção. Menos volume de GLDA foi necessário no caso da adição de 5%, em peso, de NaCl.

15 A solução aquosa da invenção pode conter, adicionalmente, outros aditivos conhecidamente adequados, como, por exemplo, tensoativos, incrementadores, agentes umectantes, emulsificantes, agentes de clareadores.

EXEMPLO 1 - EFEITO DO PH

20 Pastas fluidas de GLDA/calcita a uma razão molar de 1,5 foram colocadas no frasco de reação a 180°F. Para manter uma razão molar constante entre a calcita e o GLDA, cada amostra foi coletada de um único teste para manter uma razão molar de GLDA/calcita constante. À medida que mostrado na
25 figura 1, a concentração total de cálcio aumentou com o tempo até alcançar um valor de platô após três horas. O mesmo comportamento foi observado em todos os valores de pH. A concentração total de cálcio diminuiu conforme o valor de pH do GLDA foi aumentado. Há dois regimes de reação; em baixo
30 pH, a dissolução ácida prevalece, enquanto que em alto pH, CaCO₃ é removido por complexação do cálcio com o quelato. A velocidade de reação é induzida, principalmente, pela dissolução ácida. Em baixo pH, a reação é rápida e fica mais

lenta com o aumento do pH.

EXEMPLO 2 - EFEITO DO PH

A figura 2 mostra as concentrações de cálcio complexado em diferentes valores de pH de GLDA a 180 °F. A quantidade máxima de cálcio quelado foi observada a um pH de 13 onde não permaneceu cálcio livre. Em alto pH, o mecanismo de dissolução foi apenas pela reação de quelação. À medida que o pH reduziu, a capacidade quelante diminuiu e a concentração de cálcio livre aumentou. Em baixo pH, o mecanismo de dissolução é devido tanto à quelação quanto à dissolução ácida (transferência de massa). A maior concentração de cálcio livre foi obtida com soluções de GLDA-cálcio a um pH = 1,7.

EXEMPLO 3 - EFEITO DO PH

A figura 3 mostra o efeito do valor de pH inicial sobre a dissolução de calcita com o uso de soluções de GLDA a 20% em peso. Os resultados estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1: Efeito do pH sobre a quelação do GLDA a 180°F.

pH inicial	pH final	Concentração total de cálcio, ppm	Concentração de cálcio quelado, ppm	Razão entre a concentração de cálcio quelado e a máxima concentração de cálcio
1,7	2,5	23.600	4.000	0,36
3,0	4,3	19.730	4.630	0,41
8,0	6,5	15.200	9.000	0,80
13	12,8	11.200	11.200	1,00

20

Há uma relação em forma de S entre a razão do cálcio complexado/complexado máximo e o pH do equilíbrio das soluções de GLDA. O cálcio complexado máximo foi obtido em um pH de 13. À medida que o pH aumentou, a razão se tornou mais próxima de 1, significando que existe menos cálcio livre em solução em alto pH. Em baixo pH, a razão foi muito pequena

25

uma vez que havia uma pequena quantidade de cálcio quelado em comparação à concentração total de cálcio. Em um pH baixo, de 1,7, o GLDA existe principalmente em uma forma ácida e não quela o Ca efetivamente porque os íons de hidrogênio ocupam os grupos de ácido carboxílico. À medida que o pH aumentou, o GLDA atingiu a capacidade quelante máxima uma vez que ele se torna completamente desprotonado.

EXEMPLO 4 - EFEITO DOS SAIS

A figura 4 mostra o efeito da adição de NaCl a 5%, em peso, sobre a concentração de cálcio dissolvido para amostras que foram coletadas do reator durante a reação de GLDA a um pH diferente com calcita a 180°F. A adição de NaCl 5%, em peso, a GLDA 20%, em peso, a um pH 1,7 acelerou significativamente a reação uma vez que a concentração de cálcio no equilíbrio é atingida após 10 minutos, enquanto que sem NaCl foram necessárias quatro horas para atingir esta concentração. A concentração de cálcio foi quase a mesma em ambos os casos. Esta aceleração é atribuída ao aumento na força iônica. Finalmente, foi verificado que cloreto de sódio não afeta o desempenho do GLDA a um pH 13.

EXEMPLO 5 - EFEITO DOS SAIS

A figura 5 mostra o efeito da adição de cloreto de cálcio a 5%, em peso, sobre a concentração de cálcio para amostras que foram coletadas do reator durante a reação de GLDA a um pH diferente com calcita a 180°F. Para GLDA a um pH 1,7, foi mostrado que há um pequeno efeito sobre a concentração de cálcio líquida (cálcio dissolvido total - cálcio do CaCl_2 a 5%, em peso). A concentração de cálcio aumentou levemente nas primeiras duas horas, uma vez que o GLDA quelou pequenas quantidades do cálcio na solução, após o que a concentração foi quase a mesma para os dois casos (com e sem cloreto de cálcio). No caso de pH 13, o GLDA quelou todo o cálcio na solução a partir do cloreto de cálcio e não

reagiu com a calcita. O peso da amostra de carbonato de cálcio triturada foi o mesmo antes e depois do teste. A reação em alto pH se deve principalmente à ocorrência de quelação e de pouca dissolução ácida. A existência de cloreto de cálcio na solução afeta muito a reação do GLDA (pH 13) com calcita; ele pode impedir completamente a reação, uma vez que é mais fácil para o GLDA quelar o cálcio em solução do que 5
quelar o cálcio do carbonato de cálcio. A partir da figura 5, a quantidade de cálcio quelado é a mesma durante todo o tempo do teste e ela é igual à quantidade de cálcio no CaCl_2 a 5%, em peso. 10

EXEMPLO 6 - EFEITO DO QUELATO

A figura 6 mostra uma comparação entre GLDA a 20% em peso (pH = 13), HEDTA a 20% em peso (pH = 11) e EDG a 20% em peso (pH = 11) a 180°F. Quelato/calcita a uma razão molar de 1,5 foram colocados no frasco de reação a 180°F. A capacidade do GLDA em dissolver calcita é menor do que a do HEDTA (com dois átomos de nitrogênio), mas é maior do que a do EDG (tal como o GLDA, com apenas um átomo de nitrogênio). 15
O GLDA é um bom dissolvedor de calcita em comparação a outros agentes quelantes; além disso, ele é mais seguro para ser utilizado do que o EDG e mais prontamente biodegradável do que o HEDTA. 20

EXEMPLO 7 - TESTES DE ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica do GLDA é comparável à estabilidade térmica do melhor agente quelante conhecido, o HEDTA. Os resultados apresentados na figura 7 demonstram que a estabilidade térmica do GLDA é influenciada favoravelmente em soluções com alta força iônica como a água do mar e salmouras. Uma vez aplicado em estimulação de fundo de poço de rocha de carbonato, o GLDA será complexado ao cálcio proporcionando soluções de Ca-GLDA adequadamente termicamente estáveis. 25
30

EXEMPLO 8 - EXPERIMENTOS DE INJEÇÃO

A Tabela 2 fornece os dados para dois testes de injeção.

5 Tabela 2: Dados para os testes de injeção.

	Teste #1	Teste #2
Vazão, cm ³ /min	2	3
Temperatura, °F	200	220
Comprimento do núcleo, polegadas	20	20
Diâmetro do núcleo, polegadas	1,5	1,5
Permeabilidade inicial do núcleo, md	6,1	10,2
Porosidade, vol%	19,7	20
Pressão de confinamento, psi	2.200	2200
Contrapressão, psi	1.100	1100
Volume do poro do núcleo, cm ³	108	109,3
Concentração de quelato injetado, % em peso	20	20
pH da solução de quelato	1,7	1,7
Permeabilidade do núcleo após o teste, md	130	275

As figuras 8 e 9 mostram a queda de pressão ao longo do núcleo durante a injeção de GLDA a 2 cm³/min e 200°F e 3 cm³/min e 220°F, respectivamente. A queda de pressão aumenta inicialmente durante a introdução do GLDA e, então, diminui até que o GLDA penetra através do núcleo (início da formação do "wormhole"). O aumento na queda de pressão pode ser atribuído à viscosidade e densidade aumentadas da solução de GLDA reagida. As medições de viscosidade e densidade do GLDA (pH 1,7) com concentrações diferentes de cálcio à temperatura ambiente são relatadas na tabela 3.

Tabela 3: Viscosidade e densidade de soluções de GLDA a 20% em peso (pH 1,7) com diferentes concentrações de cálcio a temperatura ambiente.

Concentração de cálcio, ppm	Densidade, g/cm ³	Viscosidade, cp
0	1,13	2,52
10.000	1,15	2,80
20.000	1,17	3,23
30.000	1,18	3,57
40.000	1,20	3,80
50.000	1,22	4,20

5 À medida que a quantidade de cálcio solúvel aumenta, a viscosidade da solução também aumenta e, por sua vez, a queda de pressão ao longo do núcleo aumenta. Durante a reação de GLDA com calcita, os "wormholes" começam a se formar e a queda de pressão deveria começar a diminuir, mas a taxa de propagação do "wormhole" é muito pequena. À medida
10 que a formação do "wormhole" progride, a queda de pressão global aumenta mais lentamente até que começa a diminuir. Após a penetração, com todo o cálcio escoado, a queda de pressão atingiu 17 psi para 2 cm³/min e 12 psi para 3
15 cm³/min. A permeabilidade do núcleo aumentou 21 vezes, de 6,1 para 130 md em teste a 2 cm³/min e aumentou de 10,2 para 275 md em teste a 3 cm³/min.

As figuras 10 e 11 mostram a concentração de cálcio e de GLDA para os dois testes de injeção. À medida que
20 mostrado por estas figuras, as concentrações de cálcio e de GLDA atingem um máximo na penetração e começam a diminuir após a formação dos "wormholes". A introdução de água deionizada reduz ainda mais as concentrações de cálcio e de GLDA até que elas atingem o valor mínimo. A concentração de
25 quelante para os dois testes de injeção atinge um valor de platô de 19%, em peso, para ambos os testes a 200 e 220 °F, que representa 95% da concentração original. Isto indica que

o GLDA tem uma estabilidade térmica muito boa durante os testes de injeção em boa conformidade com os dados do teste de estabilidade térmica separados. Para o primeiro teste a 2 cm³/min e 200°F são necessários 2,1 PV para formar o "wormhole" enquanto que 3,6 PVs são necessários a 3 cm³/min e 220°F.

A figura 12 mostra a tomografia computadorizada para os núcleos após o teste de injeção com GLDA. A formação do "wormhole" após o tratamento é indicado pela cor azul. A figura 13 mostra a tomografia computadorizada tridimensional para os núcleos após o tratamento. O "wormhole" tem diâmetro maior no caso de 3 cm³/min e 220°F, uma vez que houve mais cálcio (dissolvido) nas amostras de efluente do que 2 cm³/min e 200 °F. A quantidade de cálcio que estava dissolvida a 2 cm³/min foi de 7 g e 11,5 g para 3 cm³/min.

EXEMPLO 9 - EFEITO DOS VALORES DE PH DAS SOLUÇÕES DE GLDA

Foram executados experimentos de injeção com fluidos de GLDA a um pH diferentes (1,7-13). A tabela 4 fornece os dados para núcleos de 6 polegadas de comprimento para diferentes níveis de pH de soluções de GLDA 20%, em peso. Seis testes de injeção foram executados, dois para cada pH a 180 e 250°F. Os diferentes valores de pH representam diferentes formas de GLDA: pH = 1,7 (H₄GLDA-forma ácida com um peso molecular de 263), pH = 3 (NaH₃GLDA com um peso molecular de 285), e pH = 13 (Na₄GLDA-forma de foram com um peso molecular de 351). Para cada experimento de injeção, a queda de pressão ao longo do núcleo foi plotada com o uso do programa lab-view. As amostras do efluente da injeção foram analisadas quanto às concentrações de cálcio total e quelado. A concentração de GLDA nas amostras do efluente também foi medida para determinar sua estabilidade, assim como a densidade e o pH.

Tabela 4: Dados para experimentos de injeção em núcleo de 6 polegadas.

Nº do exp.	pH inic. sol. GLDA	Porosidade do núcleo, vol%	Permeab. inicial do núcleo ($K_{inicial}$), md	Permeab. inicial do núcleo (K_{final}), md	$K_{final} / K_{inicial}$	Vazão cm^3/min	Volume de poro para penetração P V	Cálcio diss. g	Temp. °F
1	1,7	13,5	2,00	350	175	2	3,65	5,93	180
2	1,7	10,5	0,65	180	277	2	2,30	6,84	250
3	1,7	11,3	0,55	250	450	2	1,65	7,25	300
4	3,0	15,8	1,00	120	120	2	3,80	5,85	180
5	3,0	14,1	2,73	400	147	2	2,65	6,45	250
6	3,0	13,5	1,25	310	250	2	2,00	6,74	300
7	13	10,3	0,35	11,6	33	2	18,0	2,51	180
8	13	12,1	0,66	31,7	48	2	14,0	3,21	250
9	13	12,4	1,45	85	59	2	8,50	3,53	300

A figura 14 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção para GLDA a 20%, em peso a um pH = 1,7 a 2 cm^3/min e 180°F. A queda de pressão aumentou inicialmente durante a introdução do GLDA e, então, diminuiu até que o GLDA penetrou através do núcleo. O aumento na queda de pressão poderia ser atribuído à viscosidade aumentada da solução de GLDA reagida. As medições de viscosidade e de densidade do GLDA (pH 1,7) com concentrações diferentes de cálcio à temperatura ambiente são relatadas na tabela 5.

Tabela 5: Medições de viscosidade e densidade de soluções de GLDA a 20% em peso (pH 1,7, 3 e 13) com diferentes concentrações de cálcio à temperatura ambiente.

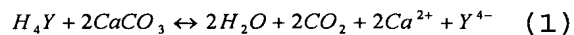
Concentração de cálcio ppm	pH = 1,7		pH = 3		pH = 13	
	Dens. g/cm^3	Viscos. cP	Dens. g/cm^3	Viscos. cP	Dens. g/cm^3	Viscos. cP
0	1,132	2,52	1,125	3,20	1,126	2,11
5.000	—	—	1,133	3,87	1,134	2,64
10.000	1,151	2,80	1,143	4,65	1,142	3,18
15.000	—	—	—	—	1,150	3,73
20.000	1,173	3,23	1,160	5,56	—	—
30.000	1,182	3,57	1,168	6,49	—	—
40.000	1,202	3,80	—	—	—	—
50.000	1,223	4,20	—	—	—	—

Quando a calcita foi dissolvida e a concentração de cálcio do fluido de GLDA aumentou, o mesmo ocorreu com a viscosidade do fluido. Simultaneamente, durante a reação de GLDA com calcita, "wormholes" foram formados e esperou-se
5 redução da queda de pressão. O resultado líquido sobre se a queda de pressão estava aumentando, estabilizando ou diminuindo depende da extensão da dissolução no comprimento do núcleo. Observou-se que assim que o cálcio começou a sair do núcleo, a queda de pressão começou a reduzir. Isto foi
10 devido à permeabilidade aumentada causada pela abertura dos "wormholes", quando ela começou a dominar sobre a viscosidade aumentada do fluido de GLDA.

A figura 15 mostra a concentração de cálcio total, a concentração de cálcio quelado e a concentração GLDA nas
15 amostras do efluente do núcleo para o experimento mostrado na figura 14. A concentração total de cálcio atingiu um valor máximo de 45.000 ppm indicando a eficácia do GLDA em dissolver calcita sob estas condições. A um pH do efluente de 4,5, quase 30% do cálcio total dissolvido foi observado
20 complexado pelo GLDA. A quantidade de cálcio quelado ou complexado foi determinada pela subtração da concentração de cálcio livre da concentração total de cálcio. A concentração de GLDA nas amostras de efluente do núcleo após o teste de injeção atingiu a concentração de injeção de 20%, em peso,
25 que indica a estabilidade do GLDA durante o tratamento com injeção.

A figura 16 mostra a densidade e o pH das amostras do efluente da injeção para o mesmo experimento. Quando o cálcio e o GLDA penetraram em PV = 1, a densidade das
30 amostras de efluente aumentou devido à presença de íons cálcio em solução. O pH estabilizou em um valor em torno de 4,5 por causa do efeito de tamponamento do CO₂. Em baixo pH, a reação teórica entre o carbonato de cálcio e um ácido

policarboxílico é ditada pelo H⁺, de acordo com a equação 1:



onde H₄Y é um ácido tetracarboxílico.

Um comportamento similar foi observado no experimento de injeção com uma solução de GLDA a 20%, em peso a um pH = 3. A figura 17 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção. Como anteriormente, a queda de pressão aumentou ao longo do núcleo, mas nesse caso ela foi muito maior do que a um pH = 1,7. O aumento na queda de pressão é atribuído à viscosidade do GLDA a um pH 3 à temperatura ambiente, sendo maior do que a viscosidade do GLDA a um pH de 1,7, conforme mostrado na tabela 5.

A figura 18 mostra a concentração de cálcio total, a concentração de cálcio quelado e a concentração GLDA nas amostras do efluente para estas condições. Nesse caso, a concentração total de cálcio atingiu um valor máximo de 35.000 ppm, que foi menor do que a observada a um pH = 1,7. O pH do efluente = 5,2 resultou em 40% do cálcio sendo quelado pelo GLDA, versus 30% a um pH = 1,7. Novamente, a concentração de GLDA após o efluente da injeção atingiu os 20%, em peso, mostrando uma boa estabilidade do quelato de GLDA sob estas condições.

A figura 19 mostra a densidade e o pH para as amostras do efluente da injeção para uma solução de GLDA a 20%, em peso (pH = 3) a 2 cm³/min e 180°F. A densidade da solução de GLDA aumentou até seu valor máximo (1,16 g/cm³) após o GLDA ter penetrado no núcleo. O pH do efluente variou de pH 5 a 5,5, sendo maior do que o pH 4,5 observado quando fluido de GLDA a um pH = 1,7 foi utilizado. O pH nesse caso foi maior do que aquele quando pH = 1,7 foi utilizado porque a quantidade de ataque de hidrogênio à calcita foi menor com

o GLDA de pH 3 do que com GLDA de pH 1,7 e a quantidade de CO₂ desenvolvido foi menor do que aquela desenvolvida quando o GLDA de pH = 1,7 foi utilizado.

A figura 20 mostra a queda de pressão ao longo do núcleo durante o experimento de injeção para soluções de GLDA a 20%, em peso a um pH 13 a 2 cm³/min e 180°F. O comportamento da queda de pressão após o início da injeção deste fluido foi um pouco diferente daquela observada com fluidos a um pH 1,7 e 3. O aumento na quedas de pressão a um pH 13 foi pequeno em comparação ao fluidos com pH inferior. A queda de pressão atingiu 1.050 psi após aproximadamente 3 PV e, então, começou a diminuir lentamente. Isto pode ser atribuído à viscosidade do GLDA a 20%, em peso, pH = 13 ser menor do que a viscosidade no caso de pH = 1,7 e 3, vide tabela 5. A partir da figura 21, a quantidade máxima de cálcio dissolvido no caso de GLDA a 20%, em peso, de pH = 13 foi de 10.000 ppm, a viscosidade aumentou levemente, portanto, o aumento na queda de pressão não foi muito grande. Adicionalmente, o cálcio total dissolvido igualou a quantidade de cálcio quelado porque nesse caso, o mecanismo de dissolução foi devido apenas à quelação. Isto pode ser confirmado pela figura 26, na qual o pH das amostras de efluente do núcleo era de 12,5 a 13. Nesse caso, não houve quantidade significativa de CO₂ para tamponar a solução. Além disso, a densidade das amostras de efluente foi menor do que a concentração no caso de pH = 1,7 e pH = 3, uma vez que havia menor concentração de cálcio dissolvido nas amostras de efluente.

As figuras 23 a 25 resumem o efeito do pH das soluções de GLDA sobre a dissolução de calcita e formação de "wormholes" em núcleos de carbonato de cálcio. O volume de GLDA a 20%, em peso, necessário para formar "wormholes" aumentou de acordo com o aumento do pH. Especificamente, o

volume de fluido necessário a um pH = 1,7, 3 e 13 foi de 3,65; 3,8 e 18 PV, respectivamente. Podemos concluir que a forma ácida de GLDA (pH = 1,7) foi mais eficaz na dissolução de calcita do que a um pH = 13. A dissolução intensificada da calcita a um pH = 1,7 foi devida ao ataque de H⁺, mas, a um pH = 13, ela foi devida quase inteiramente à quelação. Portanto, a reação foi muito lenta a um pH = 13 e este grande PV foi necessário para formar os "wormholes".

A figura 29 mostra que a quantidade de cálcio dissolvido foi máxima a um pH = 1,7, mas mínima a um pH = 13. A dissolução da calcita em alto pH (pH = 13) foi causada apenas pela complexação.

EXEMPLO 10 - EFEITO DA TEMPERATURA

Em comparação ao Exemplo 9, experimentos de injeção similares foram executados a 250 e 300°F. Temperaturas mais elevadas intensificaram a dissolução de calcita pelo GLDA em todos os pHs examinados. As figuras 23 a 25 mostram o efeito do aumento da temperatura sobre o desempenho de GLDA. À medida que a temperatura foi aumentada de 180 para 300°F, o volume de GLDA necessário para formar "wormholes" diminuiu para 1,65, 2 e 8,5 PV para pH = 1,7; 3; e 13, respectivamente. Isto indicou que o GLDA foi muito eficaz na criação de "wormholes" em temperaturas altas e precisou de menos volume de poro que em baixas temperaturas. A quantidade de cálcio dissolvido aumentou em 1,32, 0,89, e 1,02 g para pH = 1,7, 3 e 13, respectivamente, conforme a temperatura foi aumentada de 180 para 300°F. A razão de permeabilidade atingiu seu valor mais elevado a 300°F e pH = 1,7.

Uma solução de GLDA e pH = 3 foi muito eficaz em criar "wormholes" a 180, 250, e 300°F em comparação a outros agentes quelantes. A quantidade de GLDA a 20%, em peso, a um pH = 3 necessária para penetrar o núcleo foi de 3,8 e 2,65 PV a 180 e 250°F, respectivamente, a uma vazão de 2 cm³/min. Os

resultados estão de acordo com as mesmas tendências obtidas para outros quelatos como Na_3HEDTA a 20%, em peso (pH = 2,5). Observou-se, portanto, que o GLDA a um pH 3 é muito eficaz e demandou menor volume para a criação de "wormholes" nos núcleos. A figura 26 mostra as faces de entrada e de saída do núcleo após os tratamentos de injeção para três diferentes núcleos com GLDA a 20%, em peso, a $2 \text{ cm}^3/\text{min}$ para diferentes pHs de GLDA (1,7, 3, e 13). O "wormhole" atingiu o diâmetro máximo a um pH 1,7 e havia "wormholes" muito pequenos no caso de pH = 13.

EXEMPLO 11 - ESTIMULAÇÃO DE NÚCLEOS DE DOLOMITA

Uma solução de GLDA a um pH = 1,7 foi utilizada para estimular um núcleo de dolomita de 6 polegadas que tem uma permeabilidade inicial de 45 md e uma porosidade de 30 vol% a 180°F e $5 \text{ cm}^3/\text{min}$. A figura 27 mostra as concentrações totais de cálcio e de magnésio nas amostras do efluente da injeção. O GLDA a 20%, em peso (pH = 1,7), dissolveu efetivamente o cálcio e o magnésio do núcleo de dolomita, a concentração total de cálcio atingiu um valor médio de 15.000 ppm e a concentração total de magnésio atingiu um valor médio de 9.000 ppm. A $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e 180°F , 6,4 PV foram necessários para a criação de "wormholes" e penetrar o núcleo, gerando uma permeabilidade final de 400 mD. Portanto, o GLDA pode ser utilizado para estimular núcleos de dolomita porque ele pode dissolver efetivamente rocha de dolomita. Além disso, a concentração de GLDA nas amostras de efluente do núcleo foi medida e foi observada próximo de 20%, em peso, nas amostras de efluente da injeção. Isto indicou que a estabilidade do GLDA não foi afetada pela alteração do tipo de núcleo (calcita ou dolomita). A quantidade do cálcio dissolvido foi 7,45 g e a quantidade de magnésio dissolvido foi de 4,2 g. A razão molar entre o cálcio e o magnésio dissolvido foi de 1,065 que é consistente

com o Ca que tem uma maior constante de complexação com GLDA, que é maior do que Mg-GLDA (5,2). Desta forma, o GLDA tende a preferir o Ca ao Mg.

EXEMPLO 12 - ESTIMULAÇÃO DE NÚCLEOS EXTENSOS DE CALCITA

5 As soluções de GLDA de pH = 1,7 e 3 também foram utilizadas para a criação de "wormholes" em núcleos de carbonato de cálcio extensos de 20 polegadas de comprimento. A tabela 6 fornece os dados para três experimentos de injeção com o uso de núcleos com 20 polegadas de comprimento.

10

Tabela 6: Dados de injeção para núcleos de calcita extensos de 20 polegadas.

	Exp. #1	Exp. #2	Exp. #3
Vazão, cm ³ /min	1	2	3
pH inicial da solução de GLDA	3	1,7	1,7
Temperatura, °F	250	200	200
Permeabilidade inicial do núcleo, md	0,8	6,1	10,2
Porosidade, vol %	16,7	19,7	20,0
Permeabilidade final do núcleo, md	250	130	270
K _{final} /K _{inicial}	312	21	27
Volume do poro para penetração, PV _{bt}	2,0	2,1	2,65

15 A figura 28 mostra as figuras tridimensionais para os "wormholes" formados após os experimentos de injeção para (a) 1 cm³/min, pH = 3 e 250 °F, (b) 2 cm³/min, pH = 1,7 e 200 °F e (c) 3 cm³/min, pH = 1,7 e 200 °F. O GLDA foi igualmente eficaz em criar "wormholes" em núcleos longos e em núcleos curtos. O GLDA a um pH 3 foi muito eficaz a 250°F e 1
20 cm³/min, apenas 2 PV foram necessários para a criação de "wormholes" através do núcleo com a permeabilidade do núcleo aumentando de 0,8 para 250 mD. O mesmo ocorreu com GLDA 20%, em peso, a um pH = 1,7, taxas de fluxo de 2 e 3 cm³/min a 200°F foram utilizadas para estimular núcleos de calcita de

20 polegadas de extensão. O volume de poro necessário para penetrar o núcleo e criar "wormholes" foi de 2,1 PV no caso de 2 cm³/min e 2,65 PV no caso de 3 cm³/min a 200°F. A baixa vazão permite um tempo de contato mais prolongado do GLDA com a rocha e menos volume de poro foi necessário para a criação de os "wormholes". A partir da figura 27, observa-se que o "wormhole" era uniforme em uma baixa vazão no caso de 1 cm³/min e pH = 3 a 250°F. A uniformidade do "wormhole" pode ser atribuída ao tempo de contato aumentado devido à baixa taxa combinada com a velocidade de reação acelerada em temperatura mais elevada. Em taxas mais elevadas, o "wormhole" é menos uniforme, uma vez que fluidos de GLDA passam através das regiões de alta permeabilidade para dissolver calcita. Portanto, taxas baixas são preferíveis para o funcionamento do GLDA do que taxas altas.

EXEMPLO 13 - ESTIMULAÇÃO DE NÚCLEOS DE ALTA PERMEABILIDADE
(CALCÁRIO PINK DESERT)

A tabela 7 fornece os dados para os experimentos de injeção que foram executados nos núcleos Pink Desert por GLDA 20%, em peso, com pH 1,7 a 180°F.

Tabela 7: Dados da injeção dos núcleos Pink Desert, GLDA 20% em peso, com pH = 1,7 a 180 °F.

N° do experimento	K _{inicial} , md	K _{final} , md	K _f /K _i	q, cm ³ /min	φ, fração	PV _{bt}	Ca, gm
1	120	1.000	8,33	0,75	0,20	4,35	8,20
2	100	1.500	15,0	1,00	0,23	4,25	7,53
3	50	990	19,8	2,00	0,20	3,95	6,65
4	36	820	23,1	3,00	0,19	3,75	6,23
5	50	890	17,8	5,00	0,22	5,00	5,74
6	50	655	13,1	6,00	0,22	5,55	5,23
7	55	570	10,4	7,50	0,20	6,20	5,10
8	56	430	7,68	10,0	0,21	8,00	4,85

para penetrar núcleos Pink Desert (GLDA 20% em peso, pH = 1,7 e 180°F) e formar os "wormholes". Os volumes de poro necessários para a criação de "wormholes" aumentaram com o aumento da taxa de injeção de 0,75 para 10 cm³/min. Houve uma vazão ideal, que foi de 3 cm³/min no caso de núcleos Pink Desert, acima desta taxa, os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo e criar "wormholes" aumentaram. Quatro volumes de poro a mais foram necessários para a criação de "wormholes" uma vez que a vazão foi aumentada de 3 para 10 cm³/min. O aumento da vazão resultou em uma redução no tempo de contato entre o GLDA e a calcita, portanto, mais volumes de poro foram necessários para compensar a diminuição no tempo de contato. A partir da figura 29, pode-se concluir que o GLDA funcionou melhor em taxas de fluxo baixas do que em taxas de fluxo mais elevadas, e isto pode ser atribuído ao tempo de contato aumentado. A figura 30 mostra o aumento na permeabilidade após os experimentos de injeção para os núcleos Pink Desert por GLDA a 20%, em peso, a um pH 1,7. Esta figura também mostrou um aumento na razão de permeabilidade (permeabilidade final /permeabilidade inicial) e, então, diminuição na permeabilidade. Isto confirmou a existência de uma vazão ideal na qual "wormholes" uniformes completos serão obtidos com permeabilidades mais elevadas do que "wormholes" não-uniformes ou incompletos. A figura 31 mostra a quantidade de cálcio total dissolvido com GLDA a 20% em peso, pH = 1,7 e 180 °F para núcleos Pink Desert. A quantidade máxima de cálcio dissolvido foi obtida na menor taxa (0,75 cm³/min) e a menor quantidade foi obtida na maior taxa (10 cm³/min). Isto confirmou que o GLDA funcionou melhor em baixas taxas de injeção; quanto menor é a vazão, maior é o tempo de contato e maior é a quantidade de cálcio dissolvido.

EXEMPLO 14 - ESTIMULAÇÃO DE NÚCLEOS DE BAIXA PERMEABILIDADE
(CALCÁRIO INDIANA) E EFEITO DA PERMEABILIDADE INICIAL DO

NÚCLEO

GLDA a 20%, em peso, e valores de pH de 1,7 e 3 foram utilizados para executar os experimentos de injeção para calcário Indiana. As tabelas 8 e 9 fornecem os dados para os experimentos de injeção que foram executados a 180°F.

Tabela 8: Dados da injeção para núcleos de calcário indiana GLDA 20% em peso, pH = 1,7 e 180°F.

Nº do experimento	$K_{inicial}$, md	K_{final} , md	K_f/K_i	q , cm ³ /min	ϕ , fração	PV _{bt}	Ca, gm
1	2,0	300	150	0,50	0,14	3,15	6,35
2	1,8	280	156	0,75	0,15	2,95	6,25
3	1,0	250	250	1,00	0,15	2,85	6,05
4	2,0	350	175	2,00	0,14	3,00	5,95
5	5,5	450	82	3,00	0,13	3,20	5,23
6	5,2	300	58	5,00	0,15	4,50	5,15
7	3,7	200	54	7,50	0,10	6,50	4,10

10 Tabela 9: Dados da injeção para núcleos de calcário indiana GLDA 20% em peso, pH = 3 e 180°F.

Nº do experimento	$K_{inicial}$, md	K_{final} , md	K_f/K_i	q , cm ³ /min	ϕ , fração	PV _{bt}	Ca, gm
1	0,65	260	400	0,50	0,12	3,26	5,45
2	0,50	420	840	1,00	0,12	3,11	5,25
3	2,73	480	176	2,00	0,14	3,35	4,85
4	3,45	507	147	3,00	0,14	5,00	4,56
5	4,70	611	130	4,00	0,15	6,27	4,25
6	1,00	95	95	5,00	0,13	7,00	3,54
7	2,75	239	87	6,00	0,14	7,65	2,95

A figura 32 mostra o efeito da vazão sobre os volumes de poro para penetração com GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7 e 180 °F para núcleos de calcário Indiana. Também neste caso, houve uma taxa de injeção ideal na qual PV_{bt} mínimos foram necessários para a criação de "wormholes"; esta taxa foi de 1 cm³/min. Novamente, o aumento da taxa, levou a um aumento dos volumes de poro de GLDA necessários, devido à

diminuição no tempo de contato. Os núcleos de calcário Indiana tinham permeabilidades iniciais muito baixas (de 1 a 5 md). Portanto, o uso do GLDA a 20%, em peso, a um pH 1,7 foi muito eficaz em criar "wormholes" e aumentar a permeabilidade do núcleo. À medida que mostrado na figura 33, na taxa ideal (1 cm³/min) a permeabilidade foi aumentada de 1 a 250 md. Os "wormholes" eram uniformes e não se observou dissolução facial após os experimentos. A quantidade de cálcio dissolvido foi a maior nas menores taxas injetadas devido ao tempo de contato aumentado e foi a menor na taxa mais elevada devido ao menor tempo de contato, conforme mostrado na figura 34.

Os mesmos resultados foram obtidos com o GLDA a 20%, em peso, a um pH 3 e 180°F. A figura 35 mostra os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo com o GLDA a 20%, em peso a um pH 3 a 180°F. À medida que observado a um pH 1,7, o fluxo ideal foi de 1,0 cm³/min. Nesta taxa de injeção, o volume mínimo de GLDA para a criação de "wormholes" foi de 3,11 PV. Foi observado que o número de volumes de poro necessários para penetrar o núcleo foi levemente superior do que no caso de pH 1,7, na mesma taxa. Ele foi 0,16 PV maior; o que pode ser atribuído ao GLDA a um pH 1,7, que tem mais íons de hidrogênio para atacar a rocha do que o GLDA a um pH 3. O GLDA a um pH 1,7 tem um total de quatro grupos carboxílicos, cada um deles na forma de íon de hidrogênio (H₄GLDA) em comparação com GLDA a um pH 3, que tem três íons de hidrogênio e um íon de sódio (H₃NaGLDA). A figura 36 mostra a razão de permeabilidade para os núcleos antes e depois do experimento de injeção e ela atingiu 840 na taxa ideal. Este núcleo tinha uma permeabilidade muito baixa antes do teste de injeção; após o tratamento deste núcleo com 20%, em peso, de GLDA a um pH 3 e 180°F, a permeabilidade foi aumentada de 0,5 md para 420 md. Isto significa que o GLDA a

um pH 3 também foi muito eficaz em dissolver calcita e criar "wormholes" que aumentaram a permeabilidade do núcleo com uma razão de 840. Além disso, a quantidade de cálcio dissolvido foi a máxima na menor taxa, conforme representado na figura 5 37.

A figura 38 mostra os volumes de poro para penetrar no caso de GLDA a 20%, em peso, com pH 1,7 e 3 a 180°F. O volume de poro necessário para a penetração para o GLDA a um pH 1,7 foi muito próximo daquele para o GLDA a um pH 3 a 10 taxas baixas. À medida que a taxa foi aumentada, a diferença nos volumes de poro para a penetração entre pH 1,7 e pH 3 também aumentou. Em taxas baixas, o tempo de contato desempenhou um papel importante na reação de GLDA com calcita, portanto, a diferença nos volumes de poro foi 15 pequena. À medida que a taxa aumentou, o tempo de contato necessário para o GLDA de pH 3 foi muito maior do que a um pH 1,7. Isto se deve ao fato da reação a um pH 1,7 com calcita ser mais rápida e, desta forma, um número menor de volumes de poro foi necessário para a criação de "wormholes". A um pH 3 20 com altas taxas de injeção, os volumes de poro necessários para a penetração foram superiores para compensar a diminuição no tempo de contato.

O efeito da permeabilidade do núcleo foi óbvio na quantidade de cálcio dissolvido e os volumes de poro 25 necessários para a penetração no caso de permeabilidade alta e baixa do núcleo. Nas mesmas condições, a quantidade de cálcio dissolvido foi maior no caso de núcleos de alta permeabilidade do que com núcleos de baixa permeabilidade. Por sua vez, os volumes de poro necessários para penetrar o 30 núcleo foram maiores no caso de alta permeabilidade do que em núcleos com baixa permeabilidade. A porosidade e a permeabilidade foram maiores nos conjuntos de núcleos Pink Desert do que no conjunto de calcário Indiana. A vazão ideal

para os núcleos Pink Desert menos permeáveis foi de 3 cm³/min, na qual um "wormhole" uniforme foi criado e um volume de poro mínimo foi necessário para a penetração. A taxa de injeção ideal para os núcleos de calcário Indiana foi menor do que 2 cm³/min, e o comportamento da vazão e do PVbt foi diferente do que no caso de núcleos Pink Desert, conforme mostrado nas figuras 29 e 32. O aumento na permeabilidade do núcleo aumentou a razão área-volume e o volume de GLDA necessário para penetrar o núcleo nos núcleos de alta permeabilidade foi maior do que o necessário para núcleos de baixa permeabilidade.

O "rock typing", que é $(k/\Phi)^{0,5}$ foi calculado para cada um dos conjuntos de núcleos. Foi verificado que a tipificação de rocha foi maior no caso do conjunto de núcleos Pink Desert do que no conjunto de calcário Indiana. Quanto maior a tipificação de rocha, maior a quantidade de cálcio dissolvido sob as mesmas condições. A 1 cm³/min para um núcleo Pink Desert, o fator de tipificação foi de 20,85 e a quantidade de cálcio dissolvido foi de 7,53 g, e para um núcleo de calcário Indiana com um fator de tipificação de 2,58 a quantidade de cálcio dissolvido foi de 6,05 g.

EXEMPLO 15 - EFEITO DO COMPRIMENTO DO NÚCLEO SOBRE O VOLUME DE GLDA NECESSÁRIO PARA A PENETRAÇÃO

Os experimentos de injeção foram executados em núcleos extensos para estudar o efeito do comprimento do núcleo sobre a reação de GLDA com calcita. Dois experimentos de injeção foram feitos a pH 1,7 em uma vazão de 2 cm³/min a 250°F. O volume de poro do núcleo de 20 polegadas foi de 95 cm³ e o volume de poro do núcleo de 6 polegadas foi de 25 cm³. O volume de poro do núcleo extenso foi mais de três vezes o volume do curto. Por sua vez, o tempo de contato de GLDA com o núcleo extenso será maior do que o com o núcleo curto na mesma vazão. Os volumes de poro necessários para a

penetração no núcleo no caso do núcleo de 20 polegadas foi 2 PV e o para o núcleo de 6 polegadas foi de 2,45 sob as mesmas condições. A redução no número de volumes de poro nos núcleos extensos foi causada pelo aumento do tempo de contato. O mesmo cenário se repetiu a um pH 3, dois experimentos de injeção foram feitos em uma vazão de 1 cm³/min a 250°F. Os volumes de poro necessários para a penetração no núcleo no caso do núcleo extenso de 20 polegadas foram de 1,6 PV e o para o núcleo de 6 polegadas foram de 2,3. O volume de poro do núcleo de 20 polegadas também foi mais de três vezes o do núcleo de 6 polegadas. Isto significou que o GLDA teve melhor desempenho com os núcleos extensos do que com os núcleos curtos. O desempenho do GLDA a um pH 3 com núcleos de 20 polegadas foi melhor do que a um pH 1,7. A redução nos volumes de poro exigiu 0,7 PV e 0,45 PV a um pH 3 e 1,7, respectivamente. Finalmente, o aumento do comprimento do núcleo em qualquer taxa será melhor para o GLDA criar "wormholes" e isto permitiu mais tempo para a reação. O GLDA não foi degradado durante os experimentos de injeção e sua concentração foi quase a mesma após a injeção de modo que ele pode penetrar profundamente e pode contornar a zona de dano, caso seja injetado por um período longo.

EXEMPLO 16 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE GLDA

Várias concentrações de GLDA - 10, 15, 20, e 30%, em peso, foram estudadas a um pH 1,7 e 3. A tabela 10 lista o resultado dos experimentos de injeção realizados para estudar o efeito da concentração de GLDA sobre o volume de GLDA necessário para formar os "wormholes".

A figura 39 mostra o efeito da concentração da solução de GLDA sobre os volumes de poro de GLDA necessários para penetrar o núcleo a 2 cm³/min e 250°F. Para concentrações mais elevadas, a velocidade de reação diminuiu por causa da atividade reduzida do fluido causada pelos

efeitos de retardamento dos produtos de reação dissolvidos e pela viscosidade aumentada do GLDA. Em uma concentração da solução de GLDA de 30%, em peso, o volume necessário para penetrar o núcleo foi de 3,85 e 4 PV a um pH 1,7 e 3, respectivamente.

Tabela 10: Dados de injeção para o efeito de concentração de GLDA em diferentes valores de pH.

Concentração da solução de GLDA (% em peso)	Temp. °F	Vazão, cm ³ /min	pH inicial da solução de GLDA			
			1,7		3	
			Máximo Ca ²⁺ , ppm	PV _{bt}	Máximo Ca ²⁺ , ppm	PV _{bt}
10	250	2	32.000	5,85	18.000	7,35
15	250	2	35.000	3,10	25.000	3,55
20	250	2	45.000	2,30	32.000	2,65
30	250	2	24.000	4,50	28.000	4,00

10 Quanto menor a concentração, maior é o volume de poro necessário para penetrar o núcleo. Em soluções de GLDA a 10%, em peso, o volume de GLDA necessário para a criação de "wormholes" aumentou para 5,85 e 7,35 PV para valores de pH de 1,7 e 3, respectivamente. A concentração ideal na qual o

15 menor volume de GLDA necessário para a criação de "wormholes" foi de 20%, em peso, para ambos os valores de pH. A figura 40 mostra a quantidade máxima de cálcio dissolvido nas amostras do efluente da injeção em diferentes concentrações de soluções de GLDA. A uma vazão de 2 cm³/min e 250°F, o máximo

20 de cálcio dissolvido foi obtido na concentração de 20%, em peso, indicando que esta é a concentração ideal que deve ser utilizada para se obter a maior taxa de dissolução de calcita. Em concentrações maiores ou menores que 20%, em peso, de GLDA, o processo de dissolução foi menos eficaz. A

25 partir da figura 40, observa-se que a reação do GLDA a um pH 3 com calcita não foi reduzida com a mesma magnitude que a reação a um pH 1,7. O GLDA a um pH 1,7 resultou em mais

cálcio dissolvido, que então aumentou a viscosidade do fluido e, assim, provavelmente retardou a reação mais do que o GLDA a um pH 3, que tem baixa capacidade de dissolução.

EXEMPLO 17 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DE INJEÇÃO

5

IDEAL

Estudos anteriores investigaram o efeito do aumento da temperatura sobre a taxa de injeção ideal de ácido HCl com carbonato. Foi verificado que o aumento da temperatura, aumentou a taxa de injeção ideal necessária para formar "wormholes". Quanto maior a temperatura do reservatório, maior é a taxa de injeção ideal do HCl, e ela algumas vezes, estava além da injeção máxima permitida, que é a taxa para evitar a fratura da formação. O aumento da temperatura de 72 para 122°F aumentou a taxa de injeção ideal de 1 para 3,5 cm³/min para HCl a 3,4%, em peso, conforme mostrado na figura 41. Em temperaturas mais elevadas e concentrações de HCl mais elevadas, previu-se que a taxa de injeção ideal excederá a taxa de injeção máxima possível. O aumento da temperatura aumentou o volume de HCl necessário para penetrar o núcleo. A 1 cm³/min, o volume de HCl aumentou de 1,6 PV à temperatura ambiente para 5,5 PV a 122°F.

A figura 42 mostra o efeito do aumento da temperatura de sobre a taxa de injeção ideal para uma solução GLDA a 20%, em peso, a um pH 3. O aumento da temperatura de 180 para 250°F diminuiu os volumes de poro de GLDA necessários para a criação de o "wormhole" e não desviou a curva da esquerda para a direita, como o HCl fez. O aumento da temperatura intensificou a reação de GLDA com calcita em diferentes taxas de injeção e a taxa de injeção ideal estava na mesma faixa. O aumento da temperatura intensificou o desempenho do GLDA e não alterou a taxa de injeção ideal necessária, como observado com o HCl. Desta forma, há menos de um efeito de aumento da temperatura sobre a taxa de

injeção ideal de GLDA. Em total contraste ao HCl, o aumento da temperatura de fato reduziu o volume do fluido de GLDA necessário para penetrar o núcleo. A 1 cm³/min, o volume de GLDA diminuiu de 3,11 PV a 180°F para 2,5 PV a 250°F para os 5 núcleos de calcário Indiana tratados com soluções de GLDA a 20%, em peso, a um pH 3. O aumento da temperatura intensificou o desempenho do GLDA e reduziu o desempenho do HCl com calcita.

EXEMPLO 18 - COMPARAÇÃO DE GLDA COM HCL E OUTROS QUELATOS

10 O GLDA a 16%, em peso, a um pH 3 foi comparado com outros quelatos, como HEDTA a 20%, em peso, a um pH 4 e HEDTA a 20%, em peso, a um pH 2,5 a 2 cm³/min e 250°F. Os volumes de poro necessários para penetrar os núcleos de calcita nestas condições foram 3,3; 7,5; e 11 PV para o GLDA a 16%, 15 em peso, a um pH 3, HEDTA a 20%, em peso, a um pH 4 e HEDTA a 20%, em peso, a um pH 2,5, respectivamente. Portanto, o desempenho do GLDA foi melhor do que o do HEDTA. O problema com o HEDTA é sua baixa biodegradabilidade enquanto que o GLDA é prontamente biodegradável. A figura 43 mostra uma 20 comparação entre o "wormhole" para núcleos de calcita tratados por HCl a 15% em peso, e GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7. Ambos os experimentos de injeção foram realizados a 2 cm³/min. O GLDA a 20%, em peso, foi testado a 200°F, enquanto que o HCl a 15% foi testado à temperatura ambiente. Não houve 25 dissolução facial no núcleo que foi tratado pelo GLDA e o "wormhole" estava uniforme, mas lavagem é claramente mostrada no caso de HCl 15%, em peso, mesmo quando injetado à temperatura ambiente. O formato do "wormhole" não era uniforme no caso de HCl a 15%, em peso, e a largura do 30 "wormhole" diminuiu para um quarto da sua largura original. A largura do "wormhole" era quase a mesma desde a entrada do núcleo até a saída do núcleo no caso de GLDA a 20%, em peso. Os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo foram

1,8 e 2,1 no caso de soluções de HCl a 15%, em peso, à temperatura ambiente e de GLDA a 20%, em peso, a 200°F, respectivamente.

EXEMPLO 19 - TAXA DE INJEÇÃO IDEAL PARA DIFERENTES VALORES DE
5 PH (NÚCLEOS DE 6 POLEGADAS)

Dois novos núcleos foram utilizados em cada experimento e as permeabilidades dos núcleos foram medidas primeiro com o uso de água deionizada. Os experimentos foram realizados em diferentes taxas de fluxo e 200°F. Soluções de
10 GLDA com uma concentração de 20%, em peso, a um pH 3,8 foram utilizadas em todos os experimentos. As amostras coletadas do efluente da injeção foram analisadas quanto a vazão, através da divisão do volume coletado do efluente para cada núcleo pelo tempo, e quanto a concentração total de cálcio com o uso
15 de absorção atômica (AAAnalyst 700). A injeção de soluções de GLDA continuou até que os "wormholes" penetraram os dois núcleos.

A taxa de injeção ideal para diferentes fluidos de estimulação foi determinada por muitos investigadores
20 anteriores. A importância de identificar a taxa de injeção ideal é obter a penetração máxima do fluido de estimulação através da zona tratada. O volume do fluido de estimulação necessário para a criação de "wormholes" profundos e uniformes é mínimo na taxa de injeção ideal, portanto, é
25 necessário que se determine a taxa de injeção ideal para cada fluido de estimulação.

A taxa de injeção ideal para HCl 0,5M foi de 1 cm³/min e o volume de poro necessário para penetrar o núcleo foi de 0,9 PV. Para taxas de injeção maiores que a ideal, o
30 PVbt aumentou para 2,5 PV a 10 cm³/min. Em taxas de injeção menores que a ideal, o PVbt atingiu 100 PV a 0,1 cm³/min. Tendências similares foram obtidas por outros para ácido acético a 10%, em peso, e LCA a 10%, em peso (ácido

carboxílico de cadeia longa). Os resultados para HCl, ácido acético, e ácido carboxílico de cadeia longa mostraram que em taxas maiores que a ideal, o aumento no PVbt foi pequeno. Em taxas de injeção menores que a ideal, o aumento do PVbt foi muito alto. O GLDA exibiu uma taxa de injeção ideal em diferentes valores de pH. Diferentemente do HCl e do ácido acético, o aumento da taxa de injeção acima da taxa ideal, fez com que o PVbt aumentasse mais do que quando se reduziu a taxa de injeção abaixo da taxa ideal. Este desempenho do PVbt com a taxa de injeção foi observado por outros. O desempenho dos agentes quelantes (EDTA, e DTPA) foi diferente daquele do HCl na relação entre PVbt e taxa de injeção.

A figura 44 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7 e temperaturas de 180, 250 e 300 °F com o uso de núcleos de calcário Indiana a 1 cm³/min. O volume de poro na penetração (PVbt) na taxa ideal foi de 2,85 PV a 180°F, em taxas de injeção abaixo da ideal, por exemplo, em 0,5 cm³/min, o PVbt foi de 3,15 PV na mesma temperatura. Em taxas de injeção maiores que a ideal, por exemplo, a 7,5 cm³/min, o PVbt foi de 6,5 PV. Uma tendência similar foi obtida para EDTA por outros. A taxa de injeção ideal de 1 cm³/min para GLDA a um pH 1,7 permite o uso de GLDA nas formações com baixa pressão de fratura, onde o HCl não pode ser utilizado. A tendência para GLDA foi diferente daquela para o HCl, em baixas taxas de injeção, o HCl causou dissolução facial e exigiu volumes maiores para a criação de os "wormholes". O GLDA, quando injetado a taxas baixas não exigiu o grande volume de poro que o HCl exigiu, ele demandou um pequeno volume de poro. A baixa taxa de injeção no caso de GLDA permitiu mais tempo para a reação e dissolveu quantidades maiores de cálcio do que altas taxas de injeção.

A taxa de injeção ideal, identificada por outros,

para HCl a 15%, em peso, foi de 20 cm³/min para núcleos de calcita de 20 polegadas. O HCl deveria ser injetado na taxa de injeção máxima para proporcionar uma penetração profunda e criar "wormholes" uniformes, mas isto não será atingido em reservatórios com baixa pressão de fratura. O GLDA tem o benefício em relação ao HCl de que uma redução da taxa abaixo da taxa ideal, por exemplo, a 0,5 cm³/min, não criou dissolução facial como o HCl criou, mas consumiu 0,3PV mais fluido do que na taxa ideal.

10 A figura 45 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, pH 3 a 180, 250 e 300 °F com o uso de calcário Indiana. A taxa de injeção ideal não é claramente óbvia para GLDA a um pH 1,7. Uma faixa de 0,5 a 2 cm³/min existiu para a taxa de injeção ideal porque a 15 diferença no PVbt foi pequena nas três taxas 0,5, 1 e 2 cm³/min. Os volumes de poro para a penetração foram 3,26; 3,11; e 3,35 PV a 0,5, 1, e 2 cm³/min respectivamente. Embora a diferença tenha sido pequena nesta faixa, o mínimo foi 1 cm³/min, então podemos concluir que para GLDA a 20%, em peso, 20 a um pH 3, a taxa de injeção ideal variou de 0,5 a 2 cm³/min.

A figura 46 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, pH 1,7 a 180, 250 e 300°F com o uso de núcleos de calcário Pink Desert. Uma taxa de injeção ideal existiu em cada temperatura, e ela foi 25 constante a 3 cm³/min. A taxa de injeção ideal para Pink Desert foi maior do que aquela para núcleos de calcário Indiana sob as mesmas condições. O aumento na taxa de injeção ideal para núcleos Pink Desert de alta permeabilidade foi atribuído ao aumento na razão de área-volume. Por sua vez, 30 mais GLDA foi necessário para formar "wormholes" sob as mesmas condições. Mais cálcio foi dissolvido nos núcleos de alta permeabilidade; portanto mais volumes de poro foram necessários para a criação de "wormholes". O volume de poro

para penetração no caso de núcleos Pink Desert foi maior do que aquele para núcleos de calcário Indiana na taxa de injeção ideal.

EXEMPLO 20 - TAXA DE INJEÇÃO IDEAL PARA GLDA A UM PH 3

5

(NÚCLEOS DE 20 POLEGADAS)

É importante investigar o efeito do comprimento do núcleo sobre a taxa de injeção ideal, porque quando nós injetamos o fluido na formação, precisamos da penetração máxima para este fluido para contornar a zona danificada. Todo o trabalho feito na estimulação de calcita por HCl, EDTA, e ácido acético foi feita em núcleos curtos (5 polegadas, no máximo).

A figura 47 mostra o volume de poro para penetração com soluções de GLDA a 20% em peso, pH 3 a 250 °F para núcleos de calcário Indiana de 6 polegadas e de 20 polegadas. Os núcleos de 20 polegadas tiveram uma tendência similar aos núcleos de 6 polegadas, mas nesse caso, a taxa de injeção ideal foi de 2 cm³/min. A taxa de injeção ideal para os núcleos de calcário Indiana de 20 polegadas foi maior do que aquela para os núcleos de calcário Indiana de 6 polegadas devido ao tempo de contato aumentado. Para o comprimento de núcleo de 20 polegadas, o volume de poro médio foi de 70 cm³ e o volume de poro médio para os núcleos de 6 polegadas foi de 20 cm³. O volume de poro dos núcleos extensos foi mais de três vezes aquele dos núcleos curtos, então o tempo de contato para GLDA com calcita foi maior nos núcleos extensos do que nos núcleos curtos. O aumento do tempo de contato no caso de núcleos extensos permitiu que o GLDA dissolvesse mais cálcio do que em núcleos curtos. Além disso, o volume de fluido necessário para penetrar através do núcleo e formar os "wormholes" foi menor no caso dos núcleos de 20 polegadas em comparação aos núcleos de 6 polegadas. A uma vazão de 2 cm³/min, o volume de GLDA para penetrar o núcleo foi de 1,6

PV no núcleo de 20 polegadas, e 2,65 PV no núcleo de 6 polegadas. Portanto, a absorção de GLDA pela zona danificada irá dissolver mais cálcio e minimizar o volume necessário para contornar o dano.

5 EXEMPLO 21 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DE INJEÇÃO
 IDEAL EM DIFERENTES VALORES DE PH

 A demanda por petróleo nos dias de hoje levou as empresas das indústrias petrolíferas a perfurar poços profundos para encontrar petróleo e gás. Poços de petróleo e
10 gás profundos significam altas temperaturas. É importante investigar o efeito da temperatura sobre o desempenho do fluido de estimulação quando injetado em alta temperatura. A taxa de injeção deve ser ajustada de acordo com a temperatura da formação.

15 As figuras 44 a 46 mostram a taxa de injeção ideal em diferentes valores de pH e em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de 180 para 300°F não afetou a taxa de injeção ideal em diferentes valores de pH. A taxa de injeção ideal permaneceu a mesma, mas o aumento da temperatura
20 aumentou a velocidade da reação e reduziu o volume de poro necessário para penetrar o núcleo. O aumento da temperatura durante a estimulação de núcleos de calcita por HCl aumentou a taxa de injeção ideal. O aumento da temperatura de 72 para 122 °F aumentou a taxa de injeção ideal de para HCl a 3,4%,
25 em peso de 1 para 4 cm³/min. A taxa de injeção ideal para o EDTA aumentou com o aumento da temperatura de 72 para 175°F, mas os volumes de poro para a penetração reduziram com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura de 180 para 300 °F reduziu os volumes de poro necessários para formar
30 "wormholes" de 2,85 para 1,6 cm³/min para núcleos de calcário Indiana e a taxa ideal não se alterou de 1 cm³/min. O mesmo cenários se repetiu a um pH 3, conforme mostrado na figura 45. O aumento da temperatura a um pH 3 intensificou a reação

de GLDA com calcita e reduziu os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo. A figura 46 mostra a taxa de injeção ideal em diferentes temperaturas; o aumento na temperatura não alterou a taxa de injeção ideal para núcleos Pink Desert, que permaneceu fixa em 3 cm³/min. O aumento da temperatura reduziu os volumes de poro para penetração a 3 cm³/min de 3,75 para 3,1 cm³/min. A diminuição nos volumes de poro para penetração mediante o aumento da temperatura foi maior no caso de calcário Indiana do que nos núcleos Pink Desert. Isto pode ser atribuído à alta razão área-volume em núcleos Pink Desert por causa da alta permeabilidade. O aumento da temperatura intensificou a reação de GLDA com núcleos Pink Desert na mesma taxa no caso de núcleos de calcário Indiana. Diferentemente do HCl, o GLDA em diferentes valores de pH tem uma taxa de injeção ideal fixa, e esta taxa não foi afetada pelo aumento da temperatura até 300 °F.

EXEMPLO 22 - CÁLCULO DO NÚMERO DE DAMKÖHLER

Observou-se que a criação de "wormholes" em núcleos de calcita com o uso de HCl, EDTA, e ácido acético é dependente do número de Damköhler. Houve uma forte correlação entre o volume de fluido necessário para a criação de os "wormholes" e o número de Damköhler.

O número de Damköhler foi calculado com base nas dimensões finais do wormhole. O diâmetro médio do "wormhole" foi medido a partir de tomografia computadorizada. A figura 48 mostra a tomografia computadorizada tridimensional para núcleos Pink Desert de 6 polegadas a 180 °F que foram tratados por solução de GLDA a 20% em peso, a um pH = 1,7. Os números de Damköhler para as diferentes taxas de fluxo foram calculados. O mesmo foi feito para núcleos de calcita extensos (20 polegadas), o número de Damköhler foi calculado com base no diâmetro das imagens tridimensionais de tomografia computadorizada para núcleos de 20 polegadas,

figura 49. O número de Damköhler ideal para os núcleos Pink Desert foi 0,275 a 3 cm³/min e 0,280 para os núcleos de calcário Indiana de 20 polegadas. Nesta taxa, os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo e criar o "wormhole" foi o mínimo. Para escalonar esta taxa de injeção ideal para o rendimento com uma espessura de formação de 100 pés e raio do interior do poço de 0,328 pés, a taxa de injeção ideal será de aproximadamente 0,5 bbl/min. A taxa de injeção ideal pode ser predeterminada a partir do número de Damköhler ideal por, primeiramente, calcular a velocidade de injeção ideal. A taxa de injeção ideal também pode ser determinada.

A figura 50 mostra a dependência do número de volumes de poro para a penetração sobre o número de Damköhler para núcleos Pink Desert com GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7 e a 180 °F. A relação entre o volume de poro para a penetração e o número de Damköhler foi uma relação fraca. Ela não foi forte como no caso de HCl, EDTA, e ácido acético. O volume de poro para a penetração aumentou apenas de 4 para 8 PV, enquanto que o número de Damköhler diminuiu de 0,3 (1/Da = 3,33) para 0,07 (1/Da = 14). Houve uma tendência similar à vazão com volume de poro nesse caso, figura 46. O aumento do número de Damköhler significa alta taxa de dissolução e baixos volumes de poro necessários para penetrar o núcleo. Para o comprimento de núcleo de 6 polegadas e diâmetro de 1,5 polegada, a velocidade de injeção ideal foi de 3,8 x 10⁻³ cm/s e a taxa de injeção ideal foi de 2,6 cm³/min. A velocidade de injeção ideal e a taxa de injeção ideal foram calculadas, respectivamente, com o uso de um número de Damköhler ideal de 0,29.

30 EXEMPLO 23 - VOLUMES DE PORO PARA PENETRAÇÃO PARA DIFERENTES AGENTES QUELANTES, ÁCIDO ACÉTICO, E HCL

A figura 51 mostra uma comparação entre os volumes de poro para penetração com GLDA a 20% em peso a um pH 3,

ácido carboxílico de cadeia longa (LCA) a 10% em peso, e ácido acético a 10% em peso, a 250 °F. O GLDA teve desempenho melhor que o LCA e ácido acético, uma vez que os volumes de poro para penetração foram inferiores aos para LCA e ácido acético. A redução da vazão aumentou os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo em LCA e em ácido acético, e não afetou o GLDA. Além disso, Na₄GLDA 0,6M foi comparado com Na₄EDTA 0,6M a uma vazão de 2 cm³/min e 250 °F. Os volumes de poro necessários para penetrar o núcleo para 0,6M Na₄EDTA e 0,6M Na₄GLDA foram 24 e 14 PV, respectivamente. O GLDA a um pH mais elevado (13) teve melhor desempenho que o EDTA, uma vez que ele precisou de 10 PV a menos que o EDTA para penetrar o núcleo. O EDTA exibiu a mesma estrutura de "wormhole" que o HCl, a baixas taxas de injeção houve dissolução facial.

A figura 52 mostra as imagens de tomografia computadorizada bidimensionais para os núcleos de calcita Pink Desert de 6 polegadas tratados por HCl a 15% em peso, e GLDA a 20% em peso, a um pH 1,7 a 200 °F e uma vazão de 1 cm³/min. A dissolução facial foi óbvia no caso de HCl 15%, em peso, mas não houve dissolução facial no caso de GLDA a 20%, em peso. A permeabilidade inicial do núcleo foi de 55 md no caso de injeção de HCl e foi de 58 md no caso de GLDA. O diâmetro do "wormhole" diminuiu no caso de HCl a 15%, em peso, conforme o "wormhole" penetrou através do núcleo. O "wormhole" no caso de GLDA a 20%, em peso, teve um diâmetro quase constante ao longo de o comprimento do núcleo.

EXEMPLO 24 - EFEITO DA TEMPERATURA, VAZÃO, PERMEABILIDADE, E PH SOBRE O FORMATO E O TAMANHO DO WORMHOLE

A figura 53 mostra o efeito da temperatura sobre o tamanho do "wormhole" a uma vazão de 2 cm³/min e a um pH 3. As permeabilidades dos dois núcleos possuem valores próximos em 0,45 e 0,5 md. À medida que a temperatura foi aumentada de

200 para 300°F, o tamanho do "wormhole" aumentou. O tamanho do "wormhole" a 200°F era menor do que 1,5 mm, mas ele atingiu mais de 5 mm a 300°F. O aumento da temperatura em 100°F aumentou o tamanho do "wormhole" mais de três vezes, 5 indicando a eficácia do GLDA em criar grandes "wormholes" em altas temperaturas. A 200 °F, os "wormholes" eram círculos quase uniformes; conforme a temperatura foi aumentada para 300°F, o formato dos "wormholes" começou a mudar de formatos circulares para formatos irregulares e mais de um "wormhole" 10 foi formado. A 300°F, o GLDA reagiu vigorosamente com a rocha e criou muitos "wormholes".

A figura 54 mostra o efeito da vazão sobre o tamanho do wormhole. Fixando outros parâmetros, como permeabilidade e temperatura, estudou-se o efeito da vazão 15 sobre o formato e o tamanho dos "wormholes". A 2 cm³/min, os "wormholes" formados por GLDA a 20%, em peso, a um pH 3 foram maiores do que em 4 cm³/min. O aumento da vazão de 2 para 4 cm³/min reduziu o tempo de contato entre o GLDA e a calcita e, por sua vez, reduziu a velocidade de reação. A uma taxa de 20 injeção de 2 cm³/min, mais de um "wormhole" com formato irregular se formou. A 4 cm³/min, os "wormholes" começaram a adotar formatos redondos regulares, mas com tamanho menor do que a 2 cm³/min.

A figura 55 mostra o efeito da permeabilidade sobre 25 o tamanho do wormhole. Dois núcleos com permeabilidades de 0,45 e 4,7 md foram selecionados a 2 cm³/min e 200°F com o uso de GLDA a 20%, em peso, a um pH 3. O tamanho do "wormhole" do núcleo de alta permeabilidade (4,7 mD) foi maior do que o do núcleo de baixa permeabilidade (0,45 mD) 30 sob as mesmas condições. À medida que a permeabilidade do núcleo aumentou, a razão área-volume aumentou e a área superficial exposta à reação aumentou. Por sua vez, "wormholes" maiores foram formados em alta permeabilidade e

não em baixa permeabilidade. O aumento da permeabilidade do núcleo também aumentou a quantidade de GLDA necessária para formar "wormholes" sob as mesmas condições. Os volumes de poro necessários para formar os "wormholes" de tamanho menor no núcleo de baixa permeabilidade (0,45 mD) a 2 cm³/min e 200°F foram 2,65 PV. Os volumes de poro necessários para a criação de "wormholes" maiores no caso do núcleo de alta permeabilidade (4,7 mD) foram 3,35 PV sob as mesmas condições.

10 A figura 56 mostra o efeito do pH de solução de GLDA 20% em peso sobre o tamanho do wormhole. A reação química de GLDA foi investigada com calcita em diferentes valores de pH. Em baixo pH (1,7), a reação do GLDA com calcita foi atribuída ao ataque dos íons de hidrogênio e a um pH mais elevado (13) a reação foi apenas de complexação. Observou-se uma pequena diferença entre os tamanhos do "wormhole" nos valores de pH de 1,7 e 3. a um pH 3, o GLDA tem 3 íons de hidrogênio nos grupos carboxílicos e ele também tem ataque de hidrogênio. O aumento do pH do GLDA de 1,7 para 20 3 não criou alterações notáveis no formato e tamanho do wormhole. Um volume de poro adicional de 0,1 PV foi necessário para a criação de o "wormhole" a um pH 3. Os volumes de poro para penetração a 2 cm³/min e 200 °F no caso de GLDA a um pH 3 foram de 3,55 PV e de 3,45 PV a um pH 1,7, 25 sob as mesmas condições.

EXEMPLO 25 - EFEITO DO NaCl SOBRE O DESEMPENHO DE GLDA

DURANTE A INJEÇÃO

Foram preparadas soluções de GLDA contendo diferentes concentrações de cloreto de sódio. Soluções de 30 GLDA com uma concentração de 20%, em peso, a um pH 3,8 foram utilizadas, e foi empregada uma concentração de NaCl de 5%, em peso. Dois experimentos de injeção foram realizados com o uso das soluções preparadas a uma vazão de 2 cm³/min e a

300°F. A figura 57 mostra os efeitos da concentração de NaCl sobre o desempenho do GLDA (20% em peso, pH 3) durante experimentos de injeção a 2 cm³/min e 300 °F. O "wormhole" penetrou o núcleo a 3 PV e 3,5 PV para GLDA a 20%, em peso, sem NaCl e com 5%, em peso, de NaCl respectivamente. A adição de 5%, em peso, de NaCl intensificou o desempenho do GLDA e economizou 0,5 PV. A concentração de cálcio atingiu um máximo de 25.000 ppm no caso de GLDA com 5%, em peso, de NaCl, e 17.000 ppm no caso de GLDA sem NaCl. A presença de cloreto de sódio intensificou a estabilidade térmica do GLDA a 300°F.

A figura 58 mostra o efeito da adição de NaCl a 5% em peso sobre o formato e o tamanho do wormhole. Os experimentos de injeção foram feitos com o uso de GLDA a 20% em peso, a um pH 3,8, a uma vazão de 2 cm³/min e a 300°F com o uso de núcleos de 6 polegadas. A permeabilidade inicial do núcleo foi de 3 mD para o GLDA sem NaCl, e foi de 3,2 md para o GLDA com 5%, em peso, de NaCl. A adição de 5%, em peso, de NaCl intensificou a reação do GLDA com calcita através do aumento da sua estabilidade térmica. Mais "wormholes" foram criados com diâmetros maiores do que os criados sem a adição de NaCl. O formato do "wormhole" mudou de pontos circulares para irregulares após a adição do sal à solução de GLDA. O NaCl aumentou a estabilidade térmica do GLDA, e a 300°F a velocidade da reação foi alta, de modo que o GLDA reagiu mais com a rocha para a criação de "wormholes" com formato irregular. Outros pesquisadores investigaram o efeito da adição de cloreto de sódio ao EDTA nos experimentos de disco rotativo. Eles observaram que aumentando a concentração de cloreto de sódio de 0 para 0,7M (aproximadamente 4,1%, em peso), a velocidade de reação do EDTA com calcita foi reduzida em aproximadamente 25%. A diminuição na velocidade de reação foi atribuída à associação de Na⁺ com EDTA e ao transporte de complexos de Na-EDTA.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A CRIAÇÃO DE CANAIS DE FLUXO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO por contato de uma formação com uma solução, que é caracterizado por compreender ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, 5 ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.
2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solução ser uma solução aquosa que 10 compreende aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, em peso, de GLDA e/ou um sal do mesmo, MGDA e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.
3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solução compreender, adicionalmente, um 15 sal.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo sal compreender um sal de cloreto, um sal de formiato, um sal de brometo, ou uma combinação dos mesmos.
5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, 20 caracterizado pelo pH da solução ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.
6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela taxa de injeção da solução ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 barris/min.
- 25 7. PROCESSO PARA REMOVER DANOS DO INTERIOR DO POÇO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO por contato de uma zona danificada do reservatório de carbonato com uma solução, caracterizada por compreender ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina- 30 N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.
8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela solução ser uma solução aquosa que

compreende aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, em peso, de GLDA e/ou um sal do mesmo, MGDA e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.

5 9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela solução compreender, adicionalmente, um sal.

10 10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo sal compreender um sal de cloreto, um sal de formiato, um sal de brometo, ou uma combinação dos mesmos.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo pH da solução ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

15 12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela taxa de injeção da solução ser de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 barris/min.

20 13. SOLUÇÃO, caracterizada por compreender um sal e compreender adicionalmente ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.

14. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo sal compreender um sal de cloreto, um sal de formiato, um sal de brometo, ou uma combinação dos mesmos.

25 15. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada ser uma solução aquosa que compreende aproximadamente 10 a aproximadamente 30%, em peso, de GLDA e/ou um sal do mesmo, MGDA e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.

30 16. SOLUÇÃO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo pH da solução ser de aproximadamente 3 a aproximadamente 5.

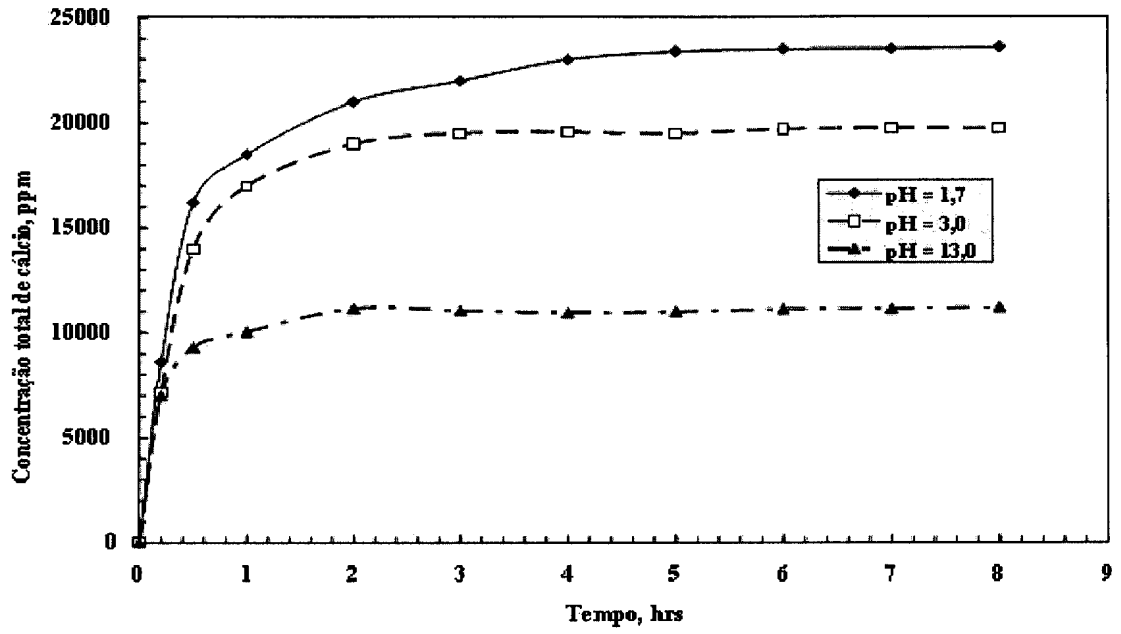


FIG. 1

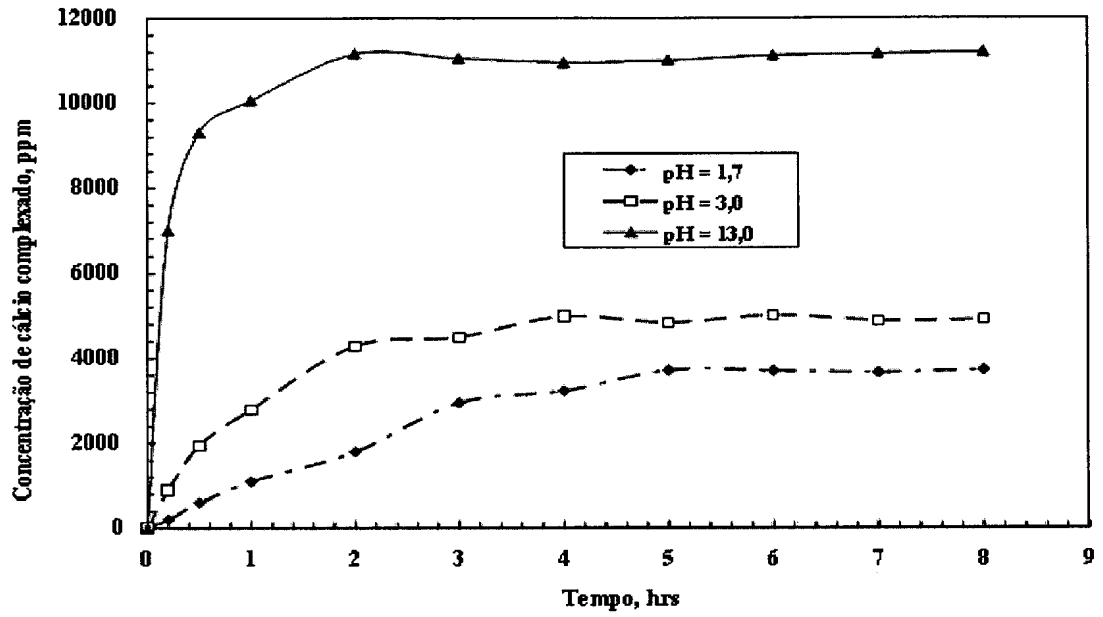


FIG. 2

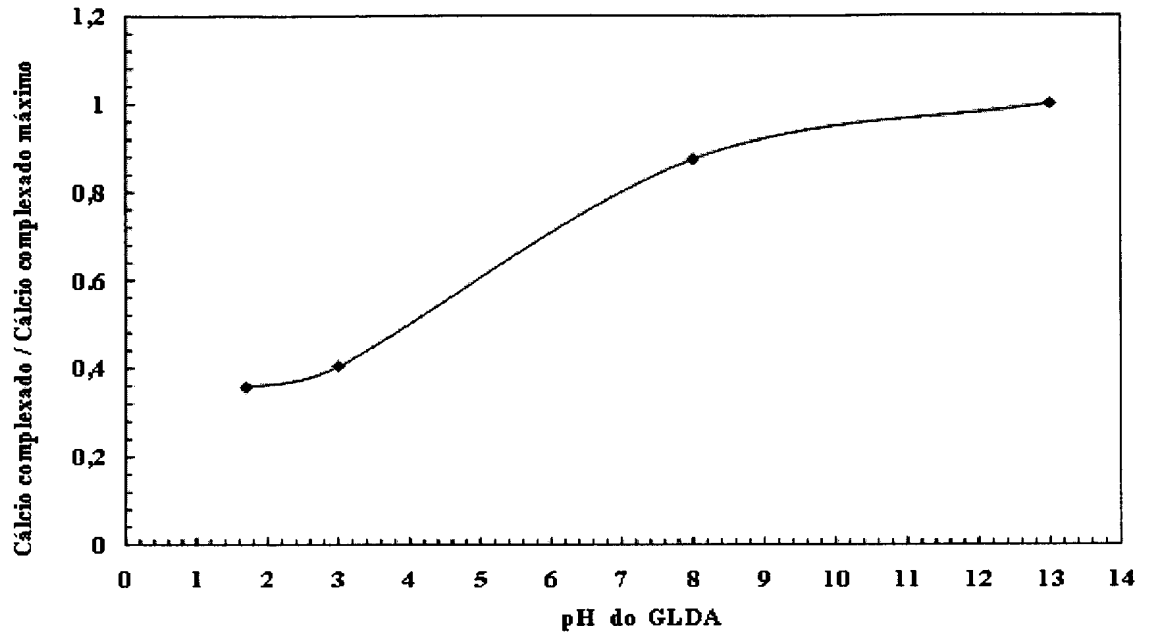


FIG. 3

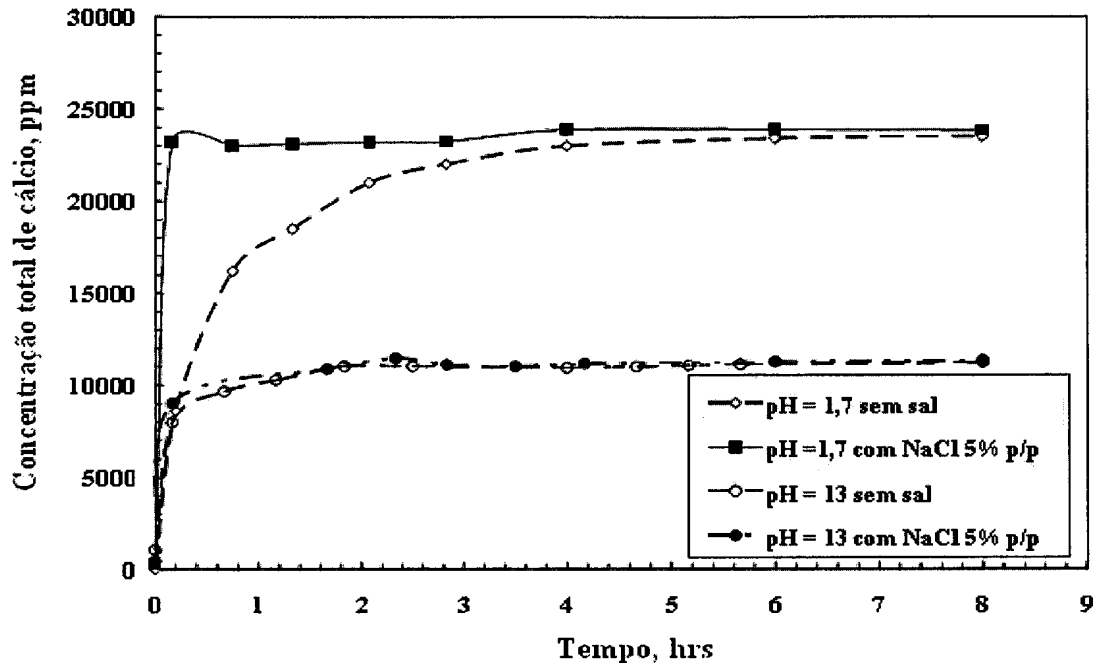


FIG. 4

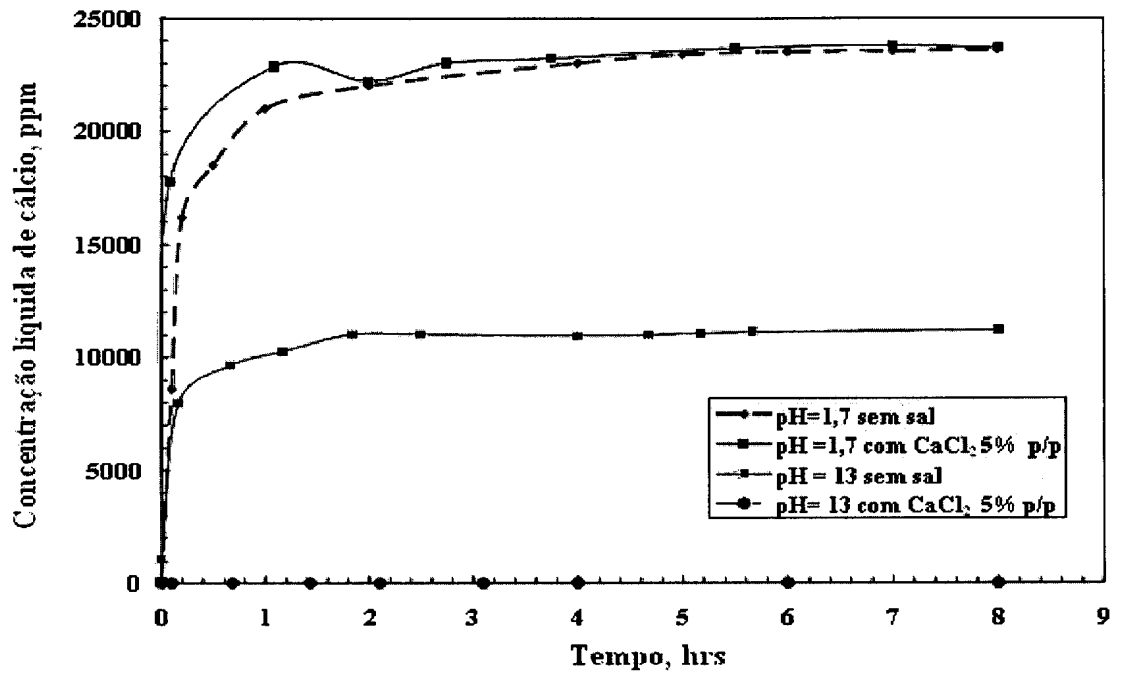


FIG. 5

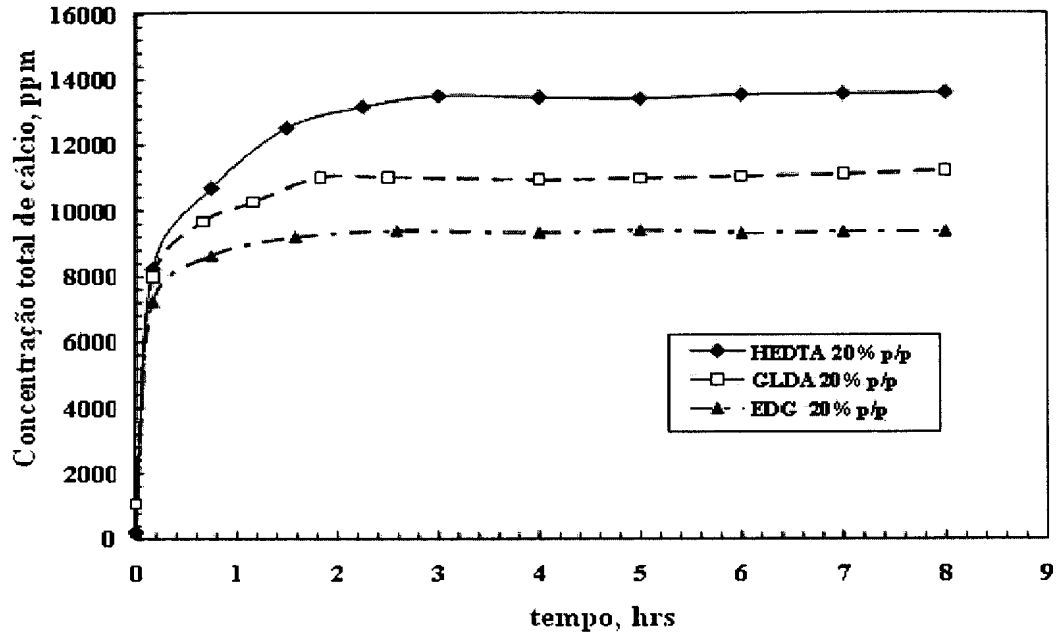


FIG. 6

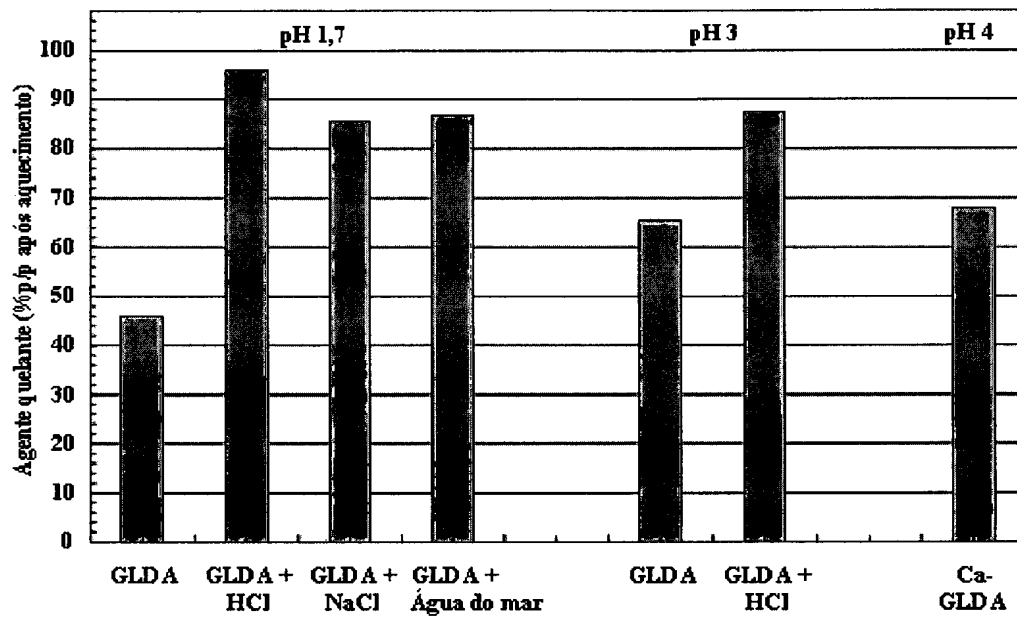


FIG. 7

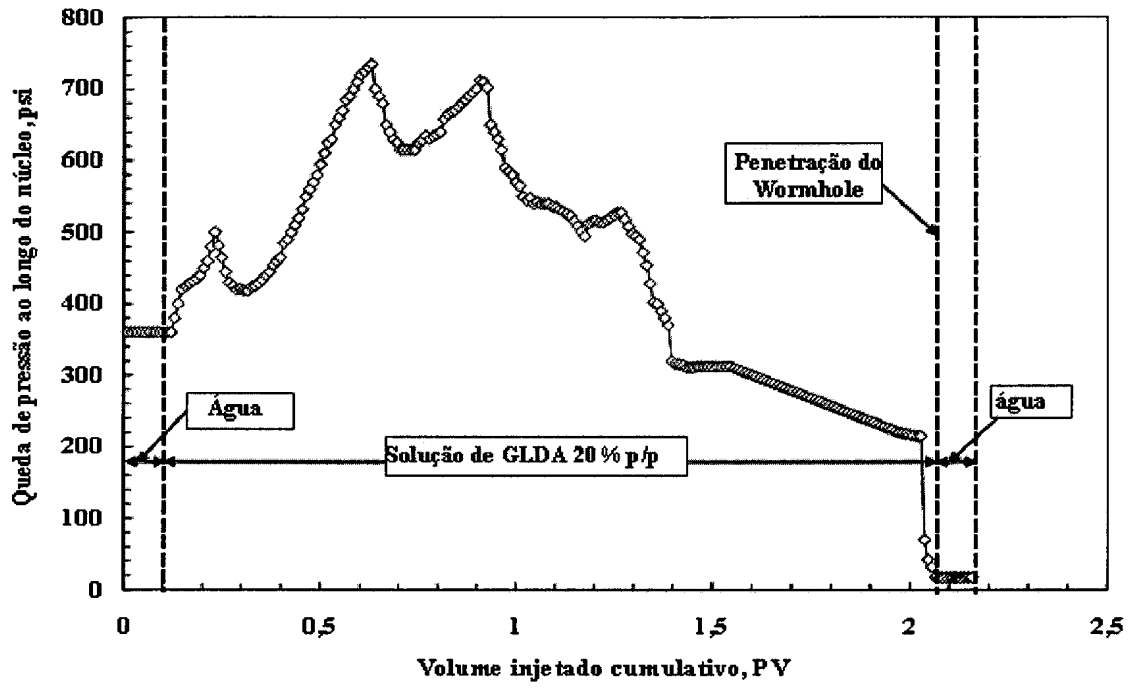


FIG. 8

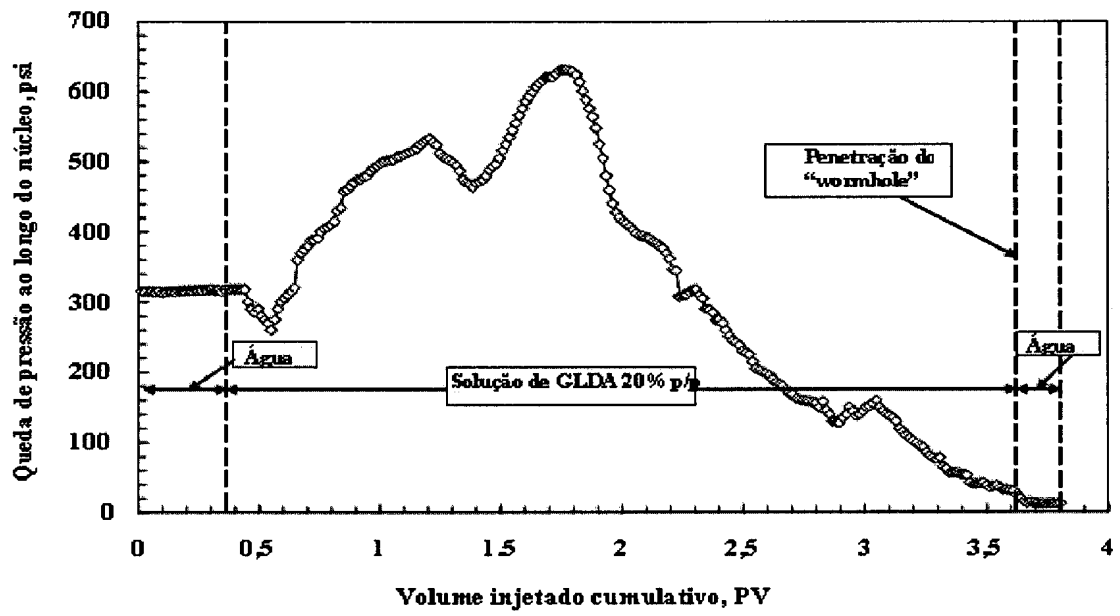


FIG. 9

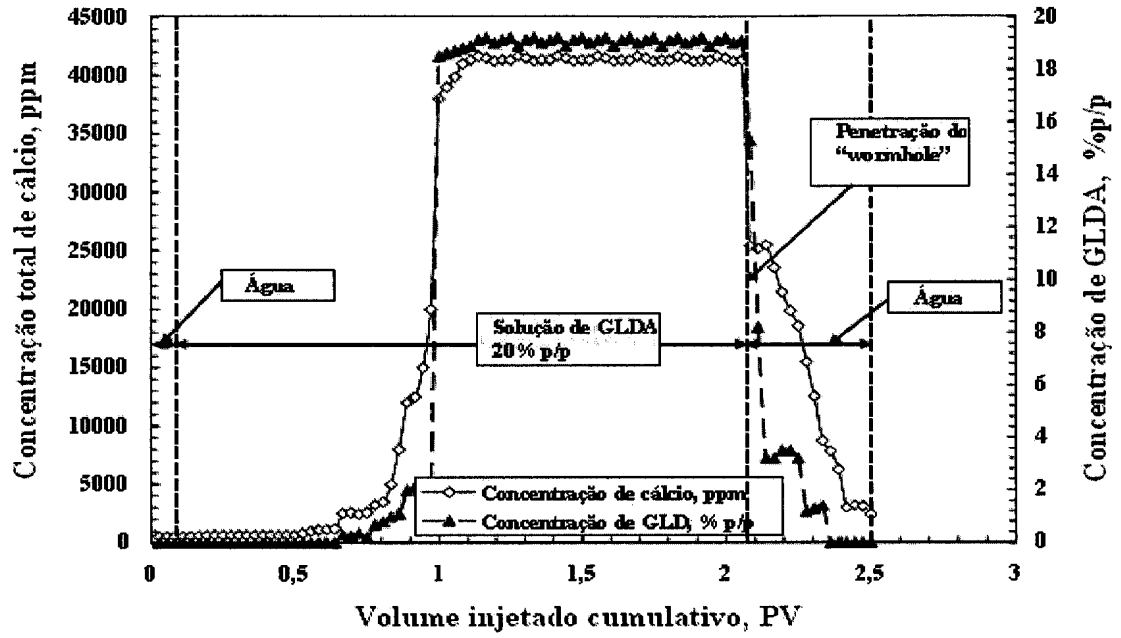


FIG. 10

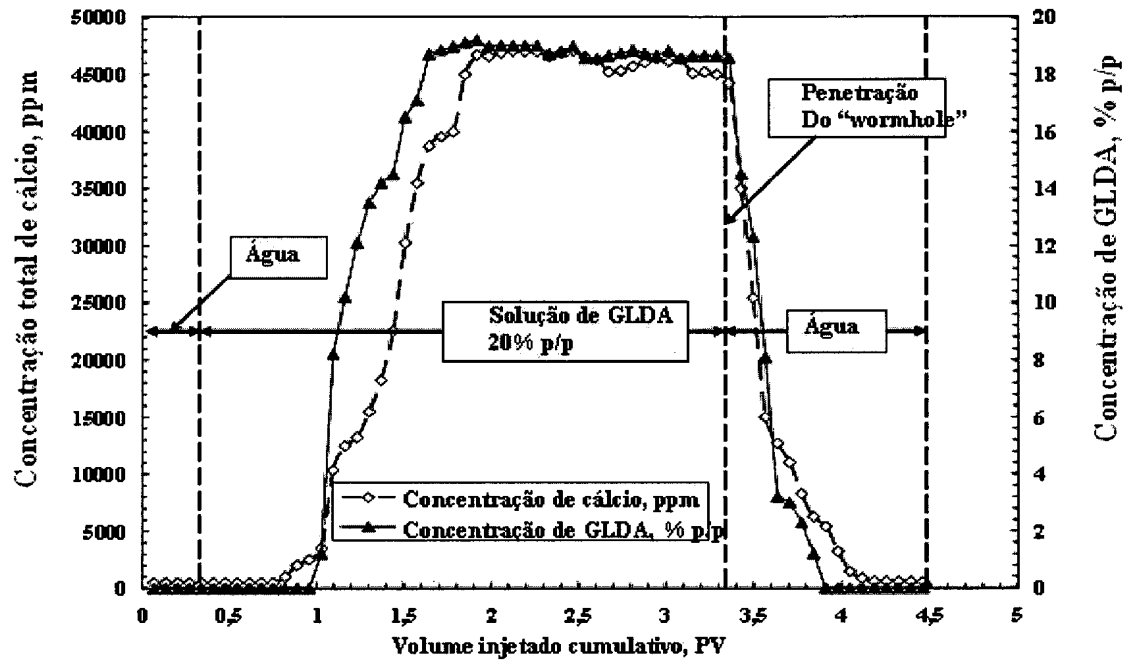
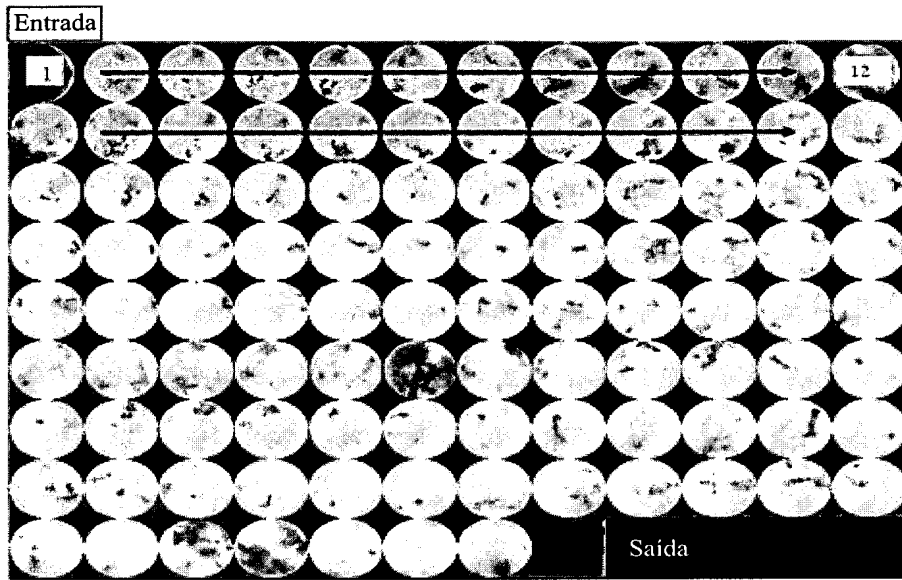
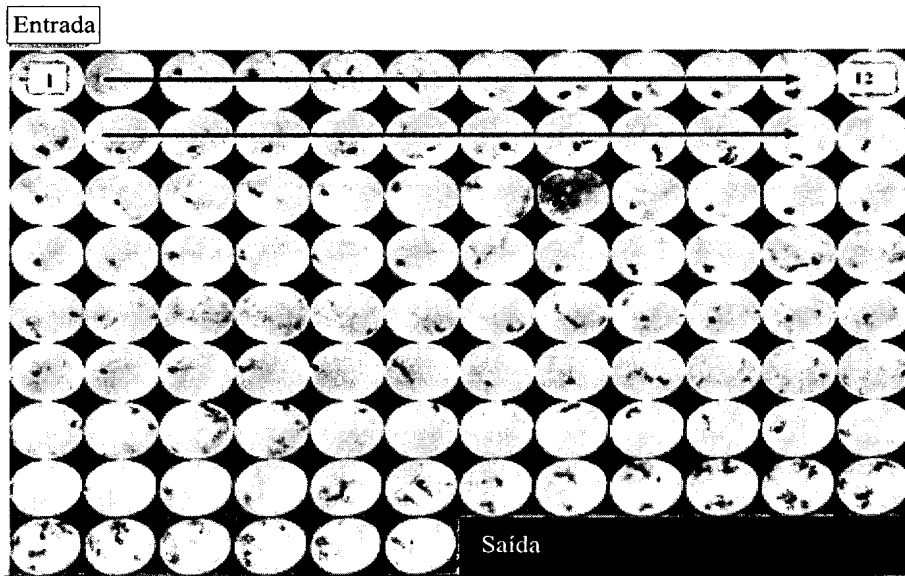


FIG. 11



(a)



(b)

FIG. 12

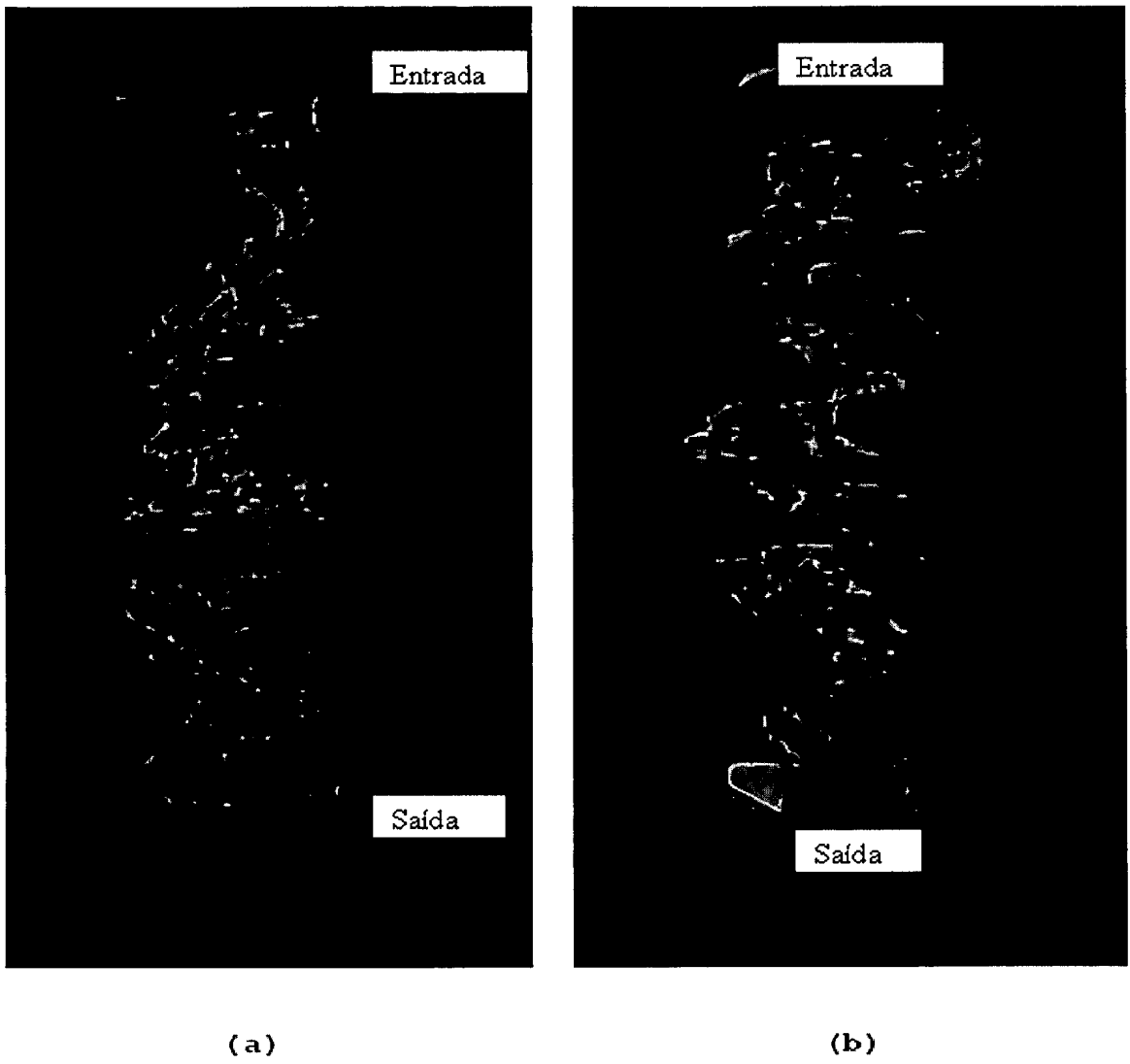


FIG. 13

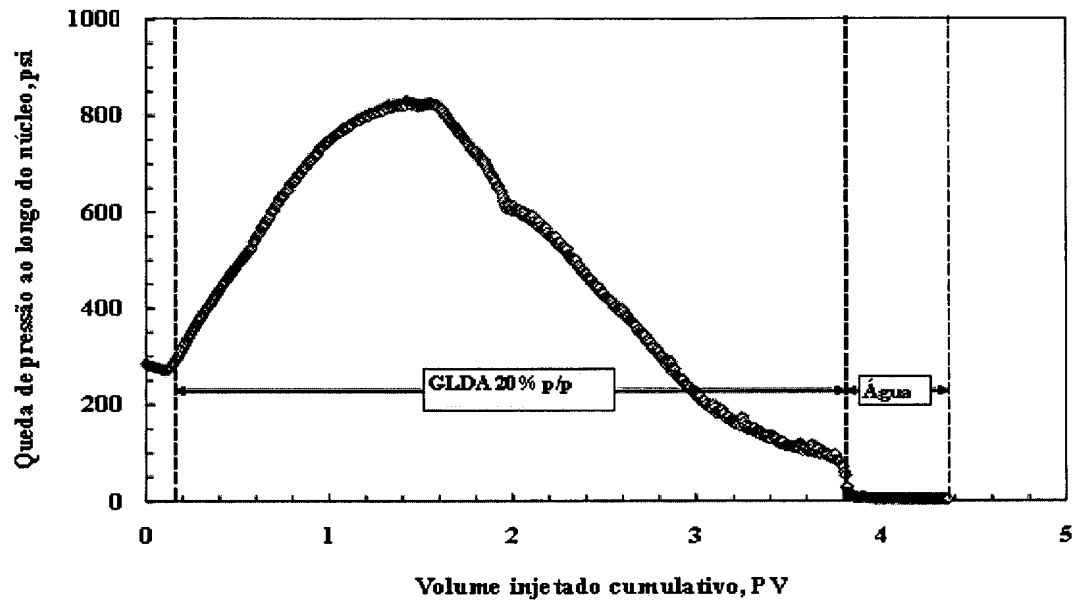


FIG. 14

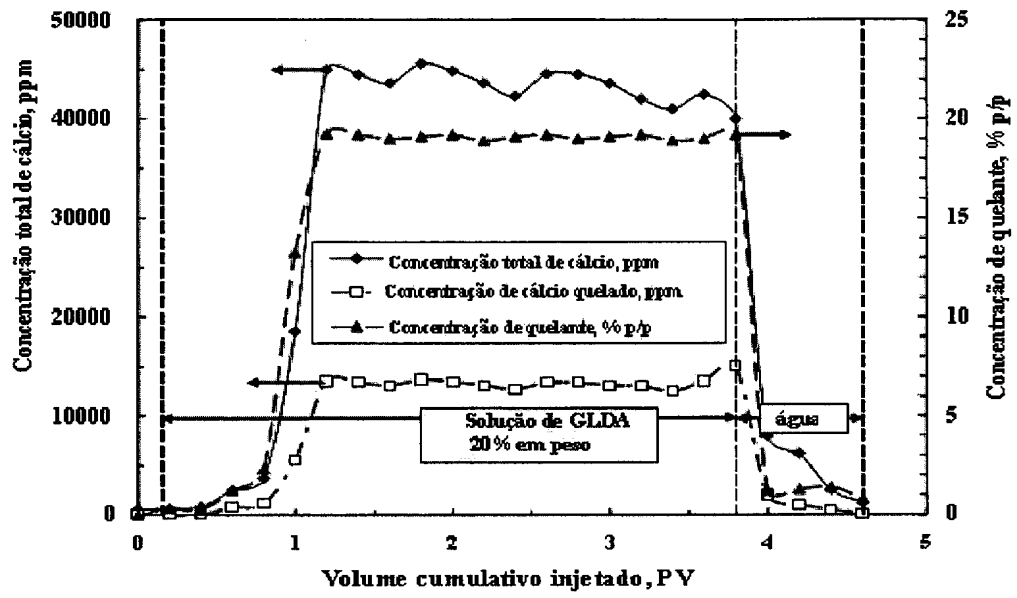


FIG. 15

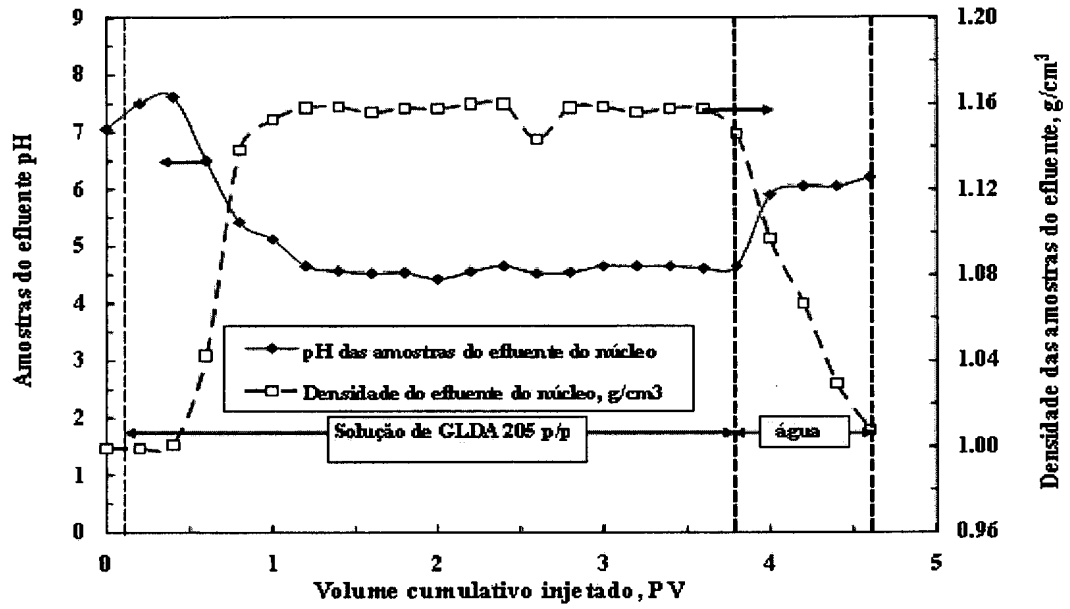


FIG. 16

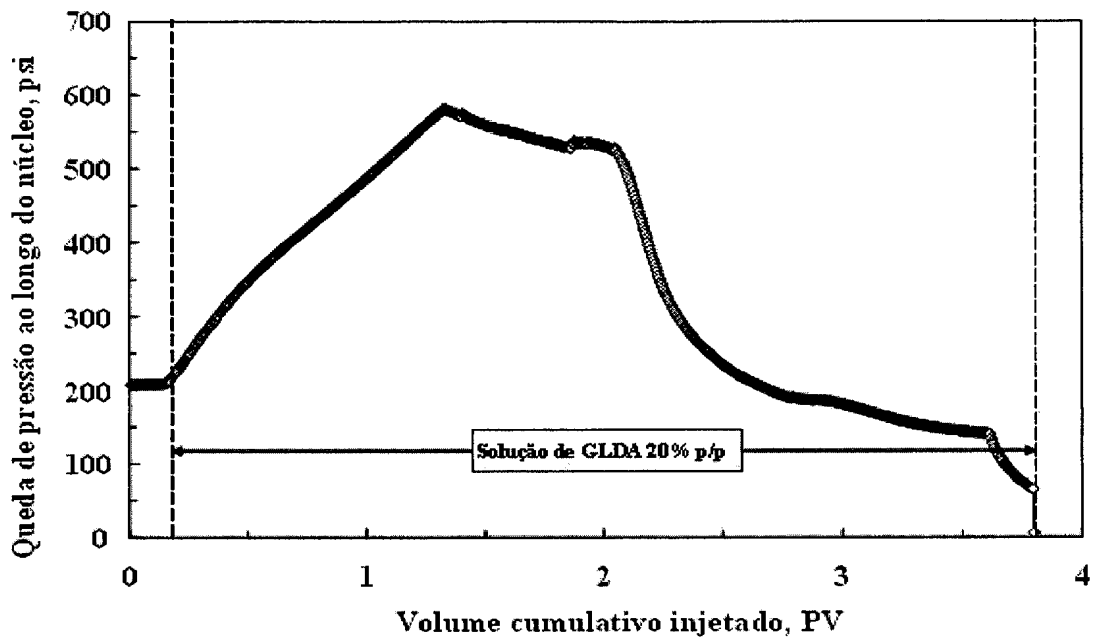


FIG. 17

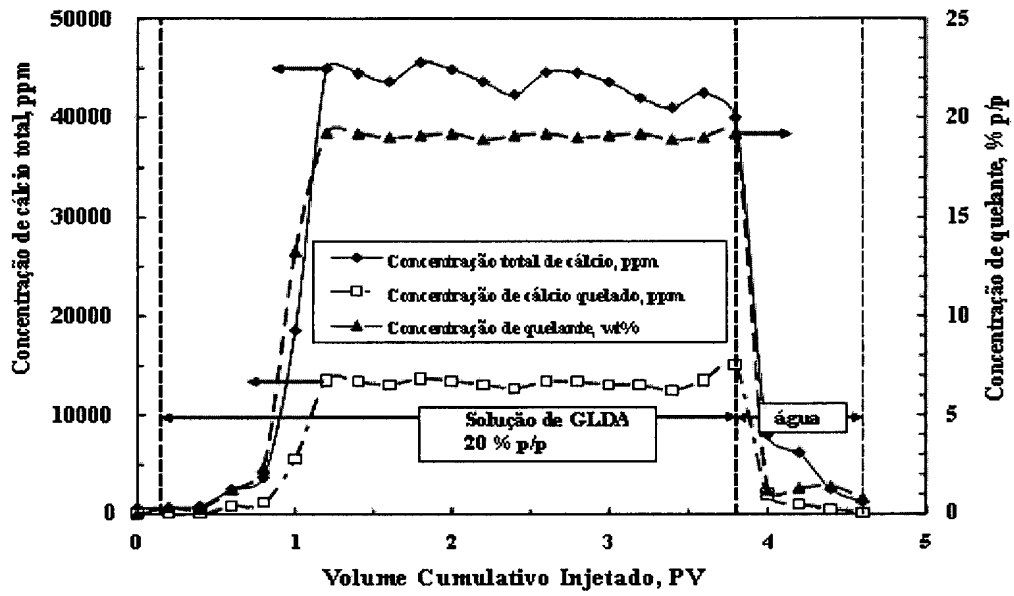


FIG. 18

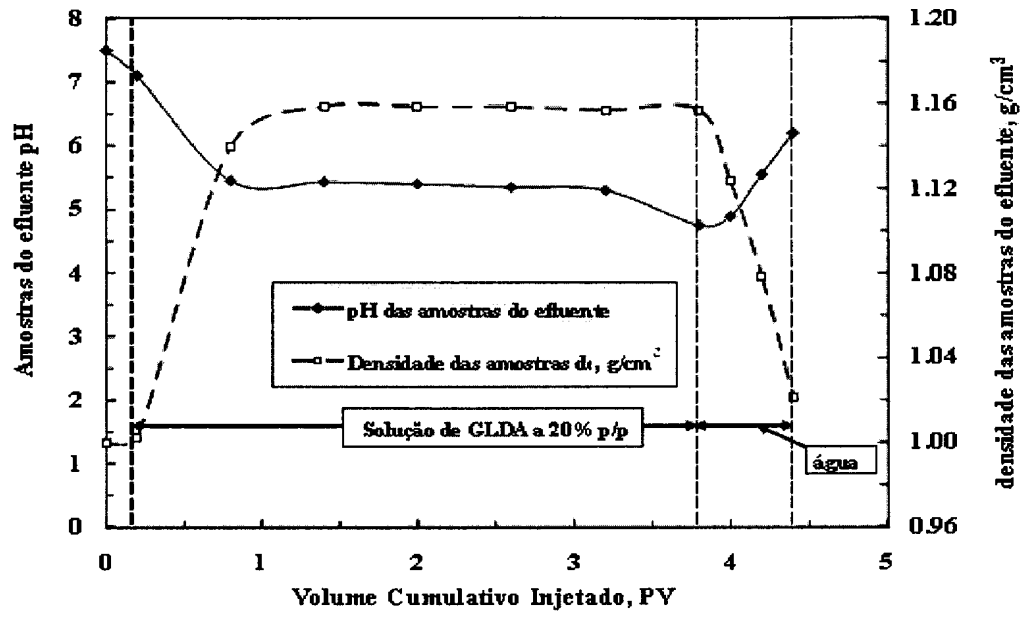


FIG. 19

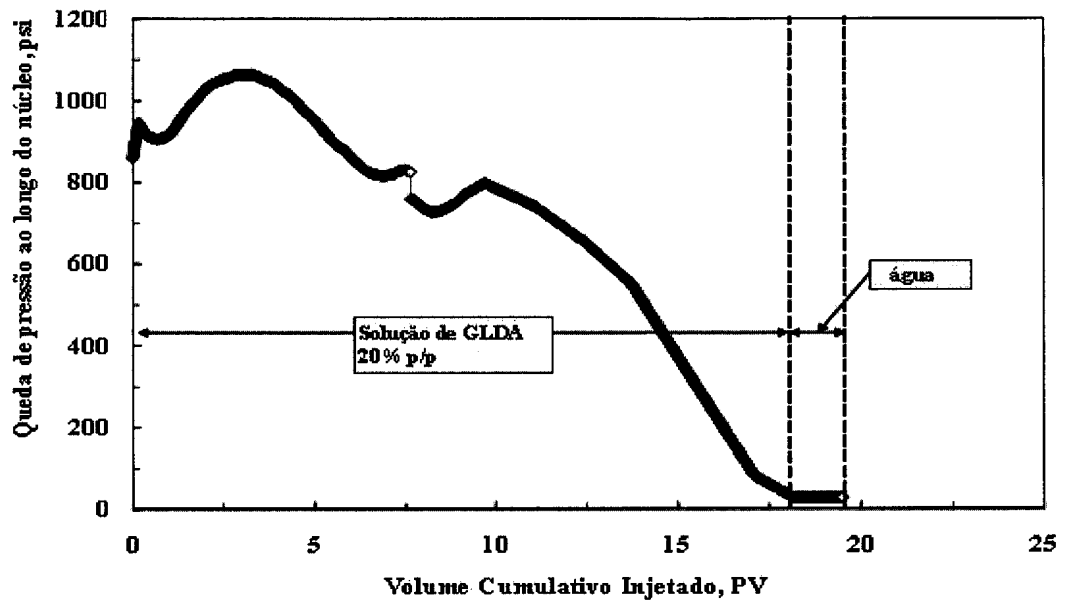


FIG. 20

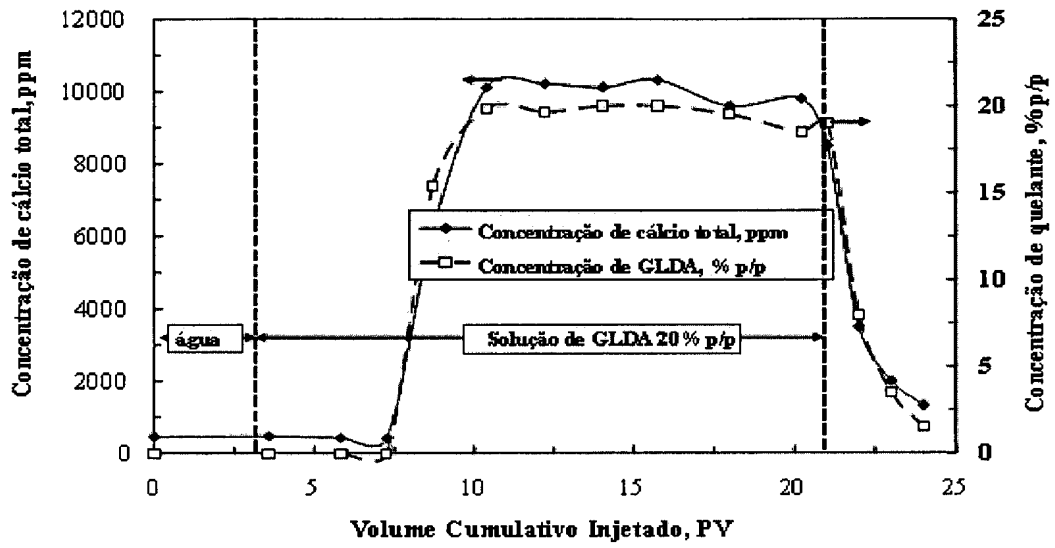


FIG. 21

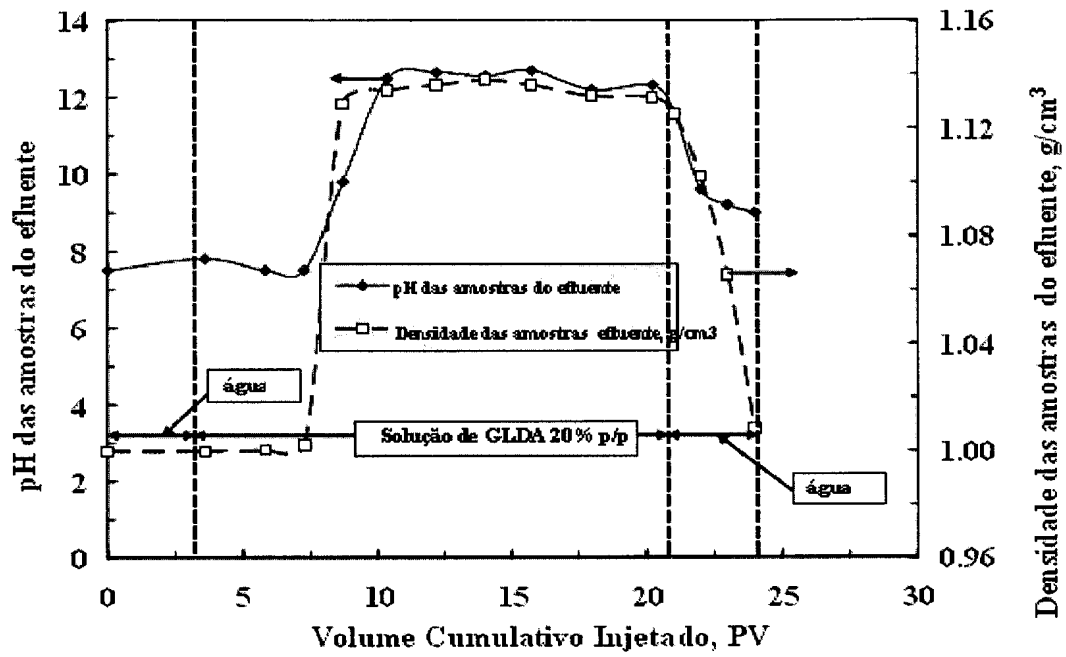


FIG. 22

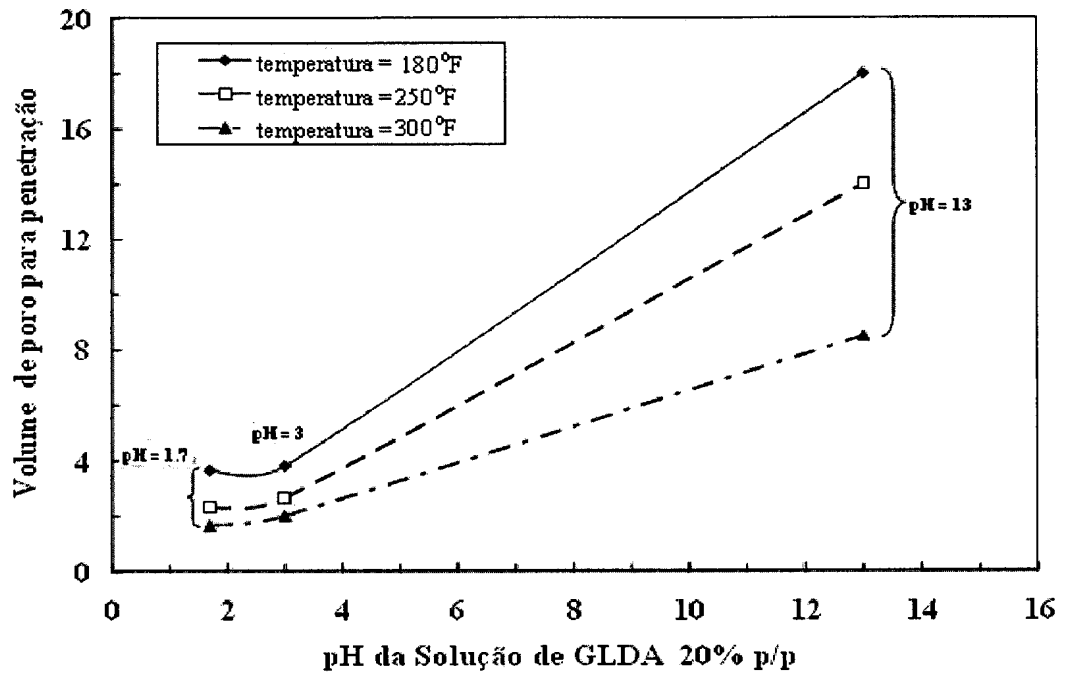


FIG. 23

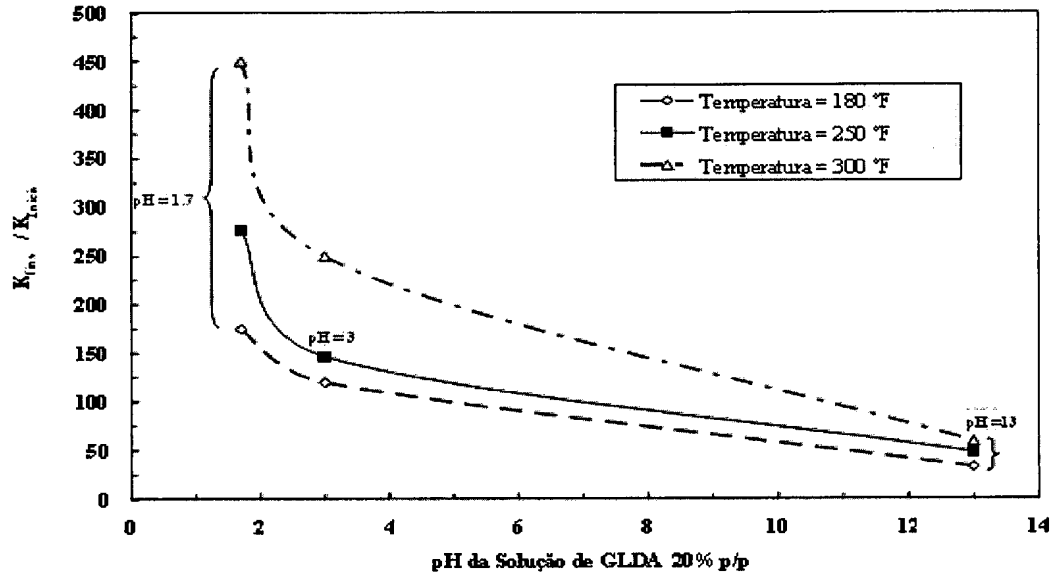


FIG. 24

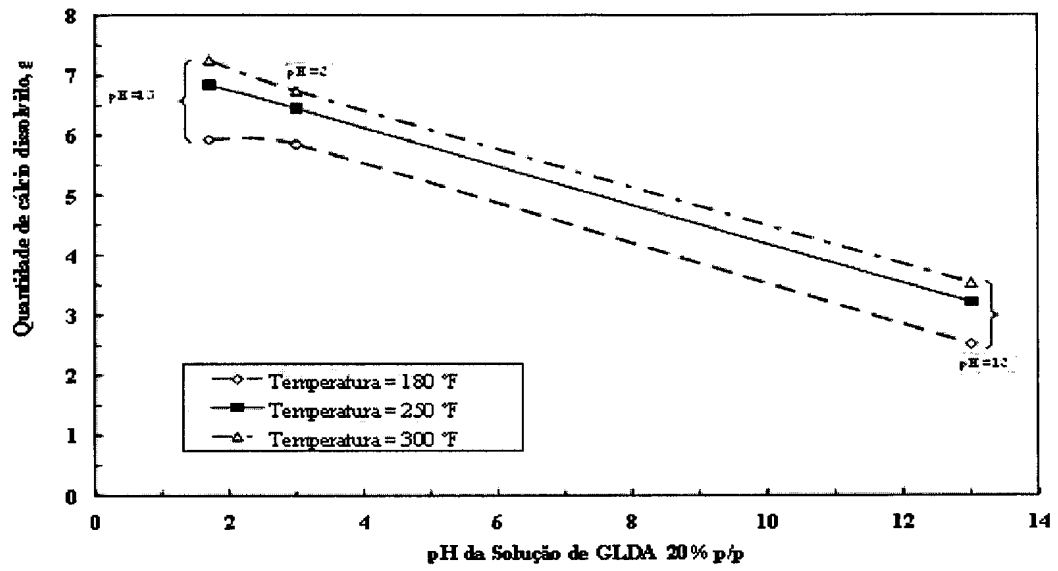


FIG. 25

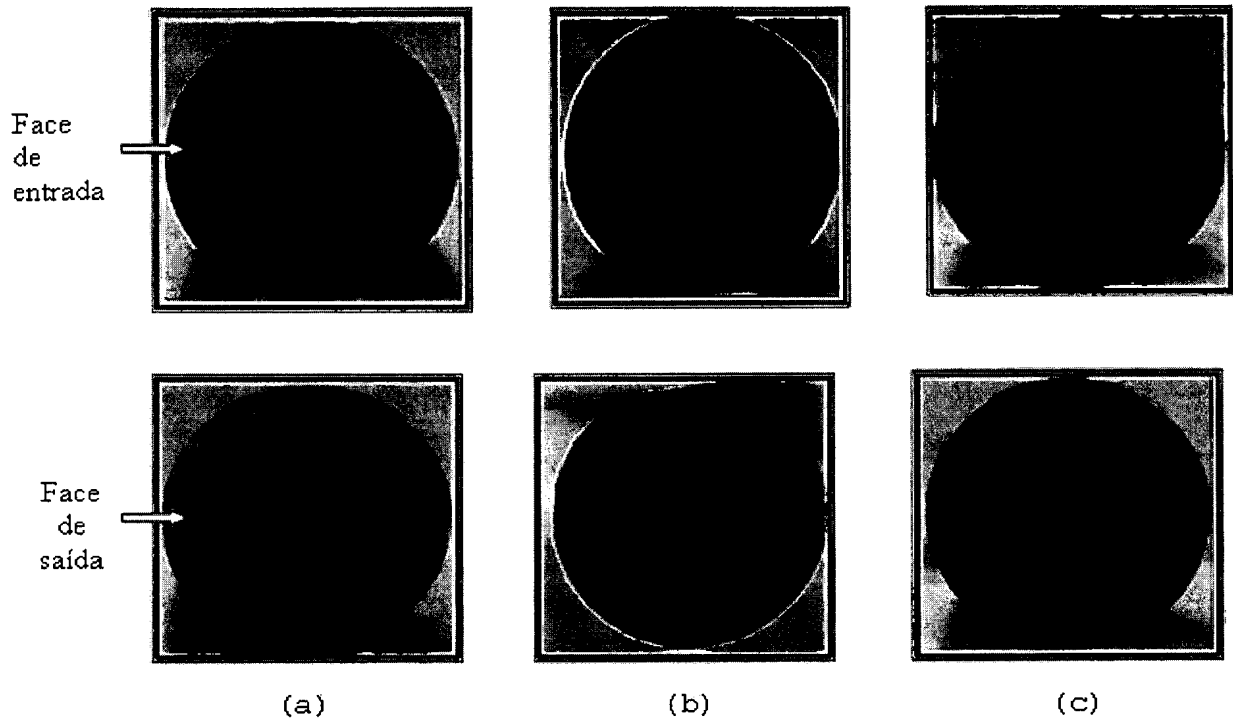


FIG. 26

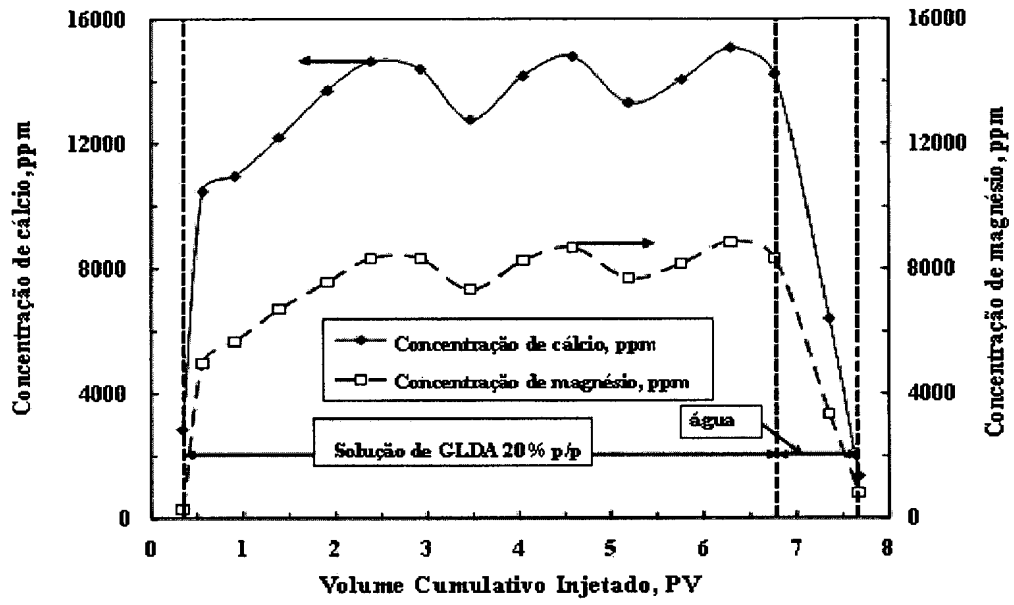
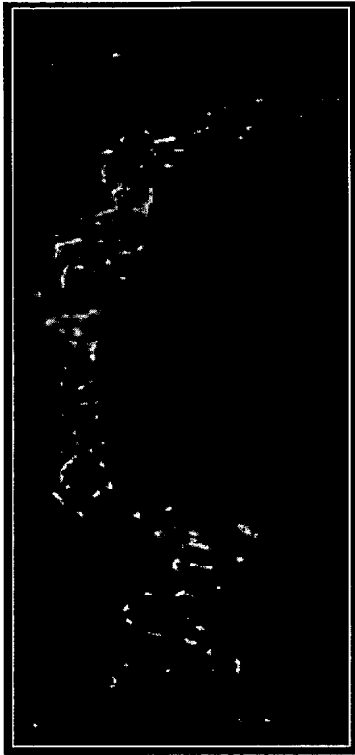
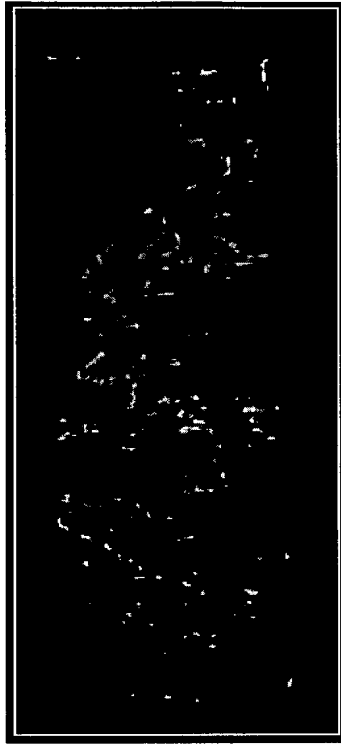


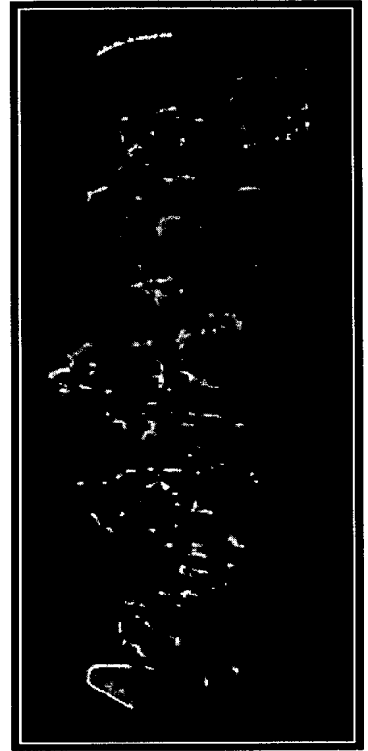
FIG. 27



(a)



(b)



(c)

FIG. 28

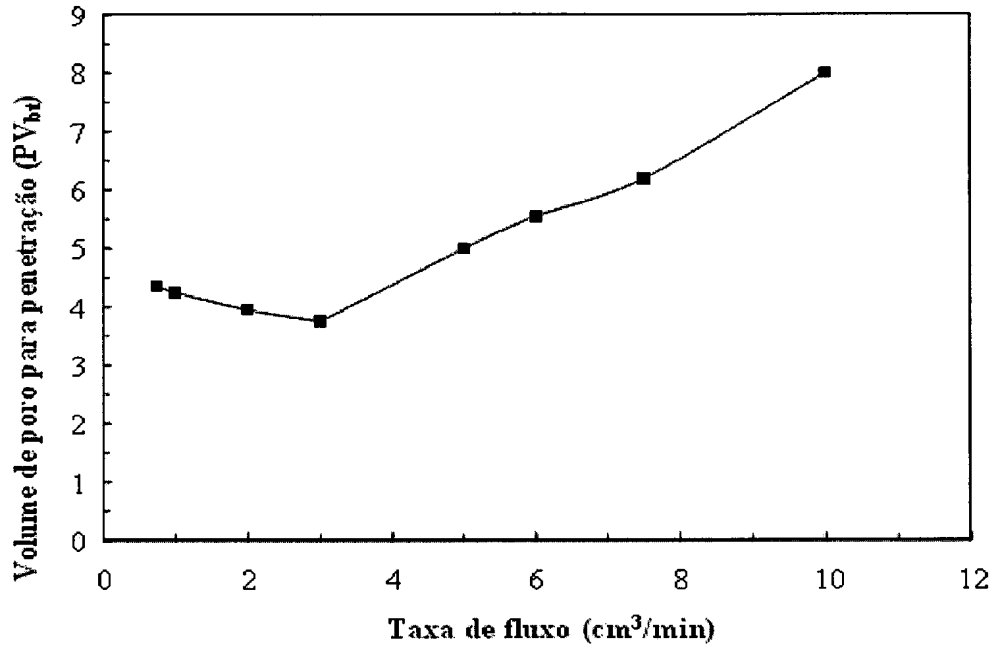


FIG. 29

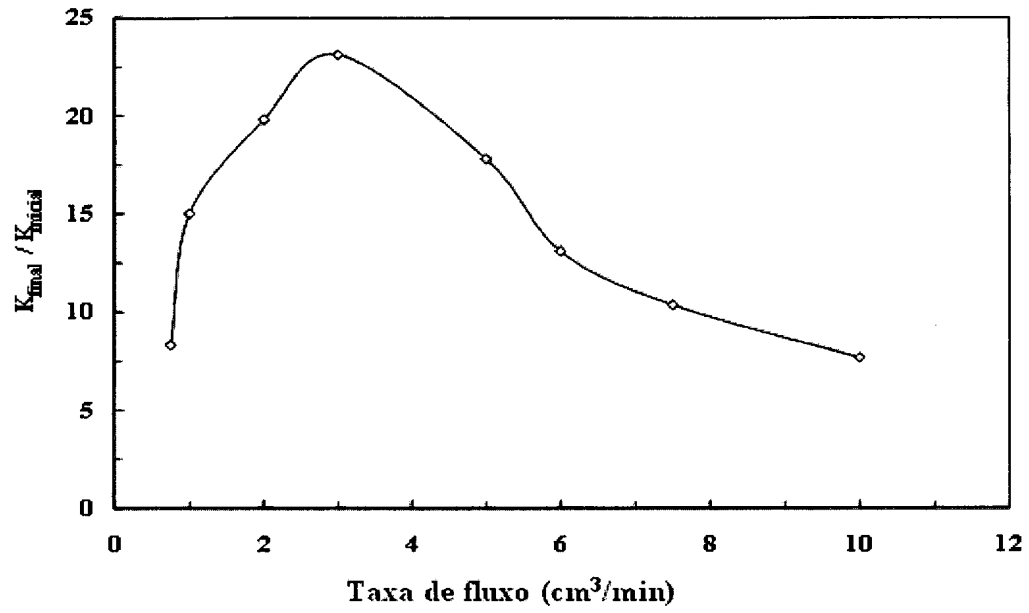


FIG. 30

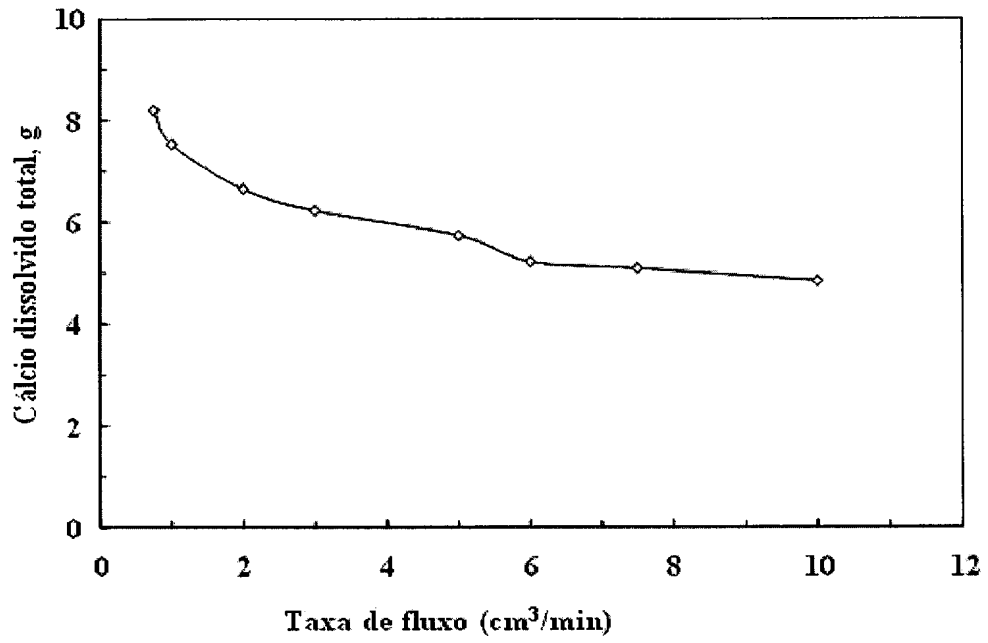


FIG. 31

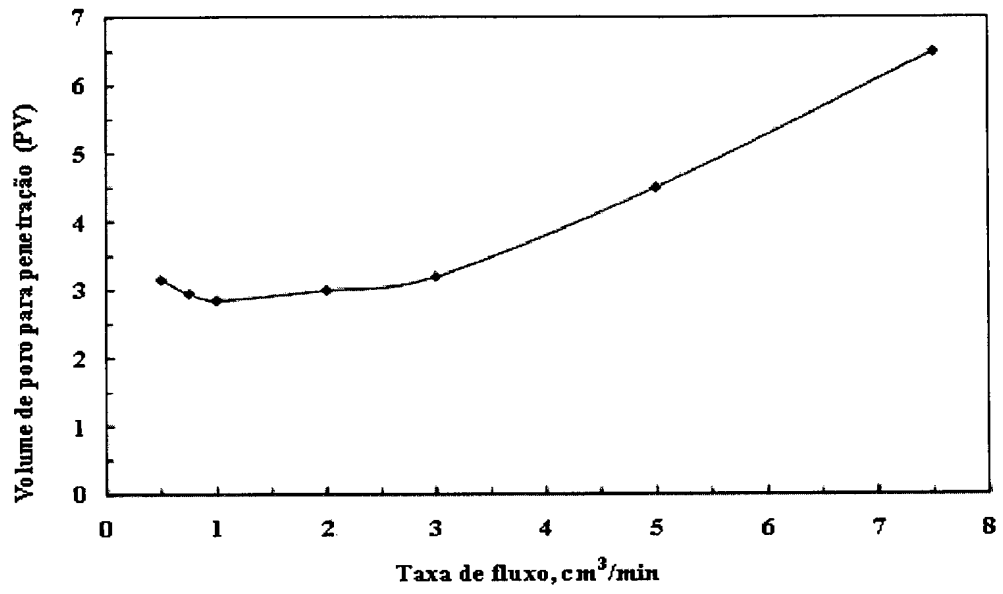


FIG. 32

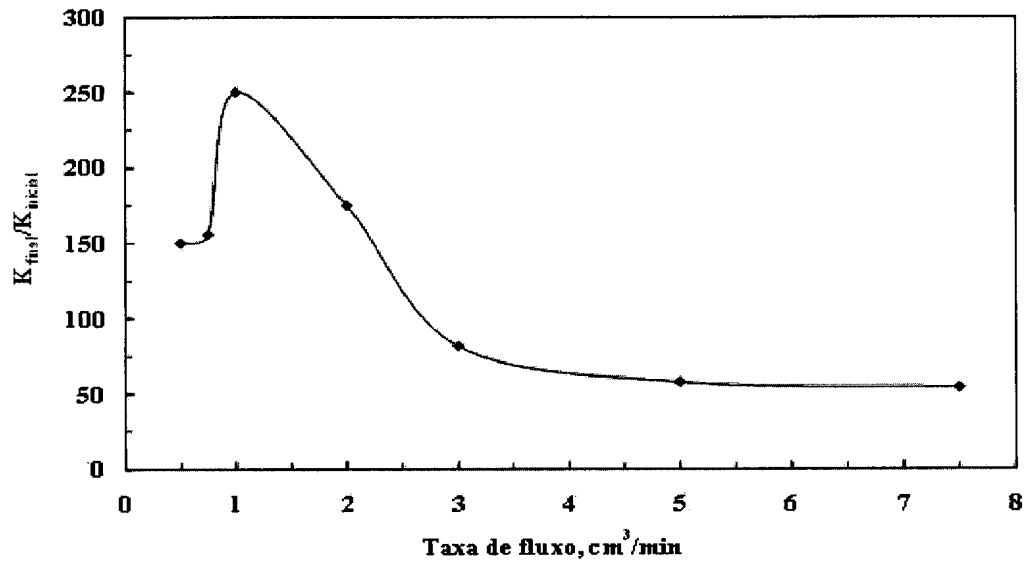


FIG. 33

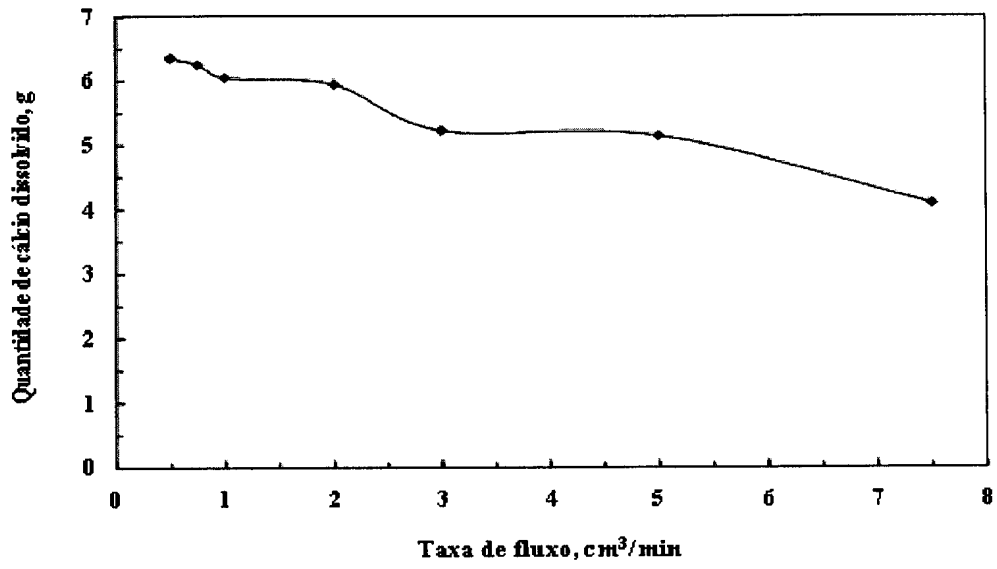


FIG. 34

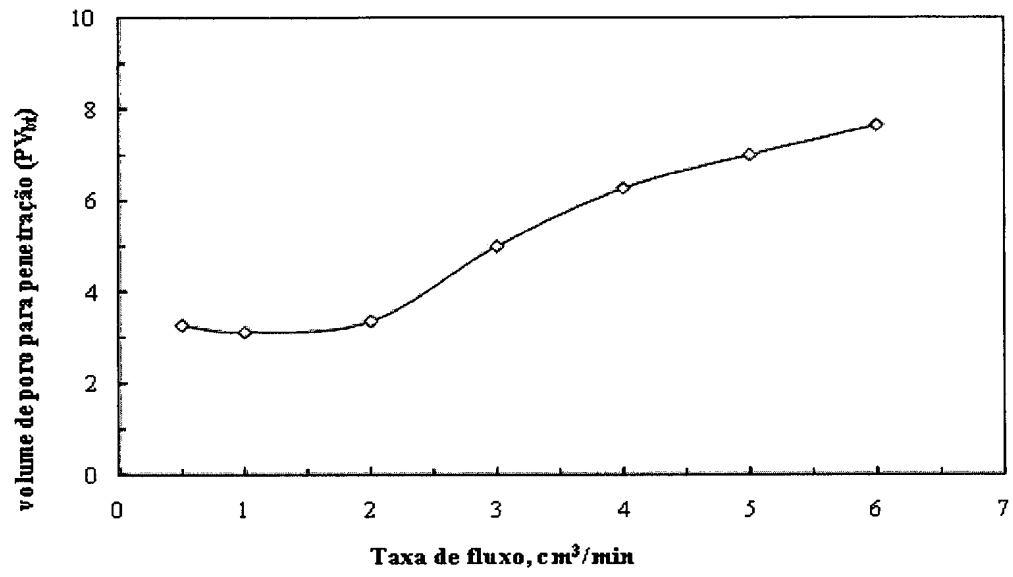


FIG. 35

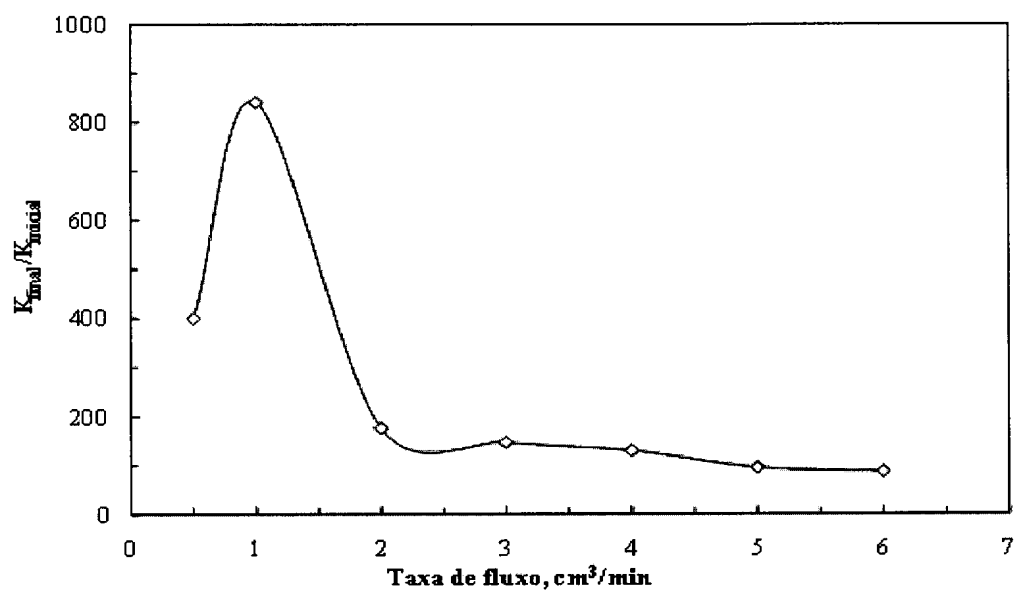


FIG. 36

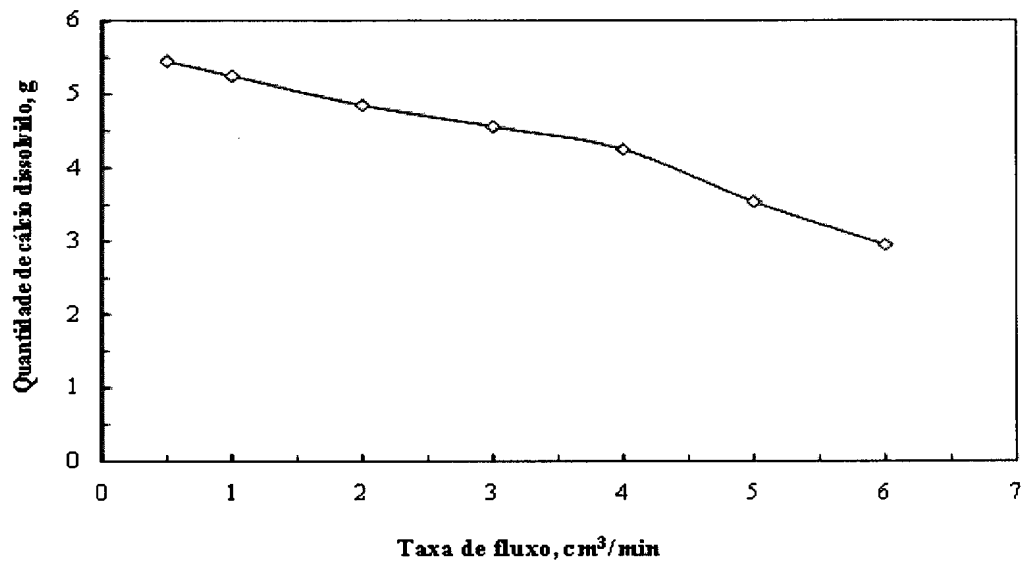


FIG. 37

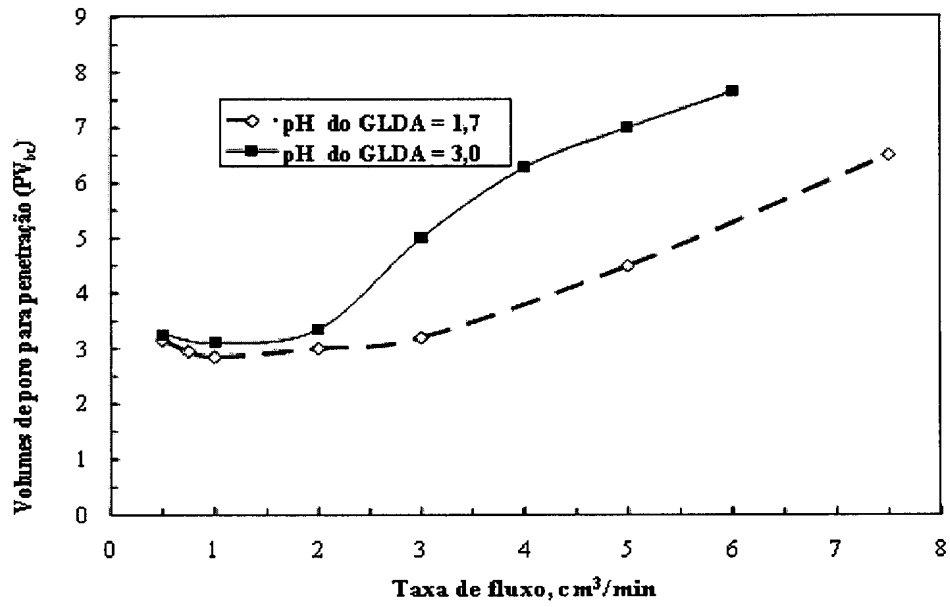


FIG. 38

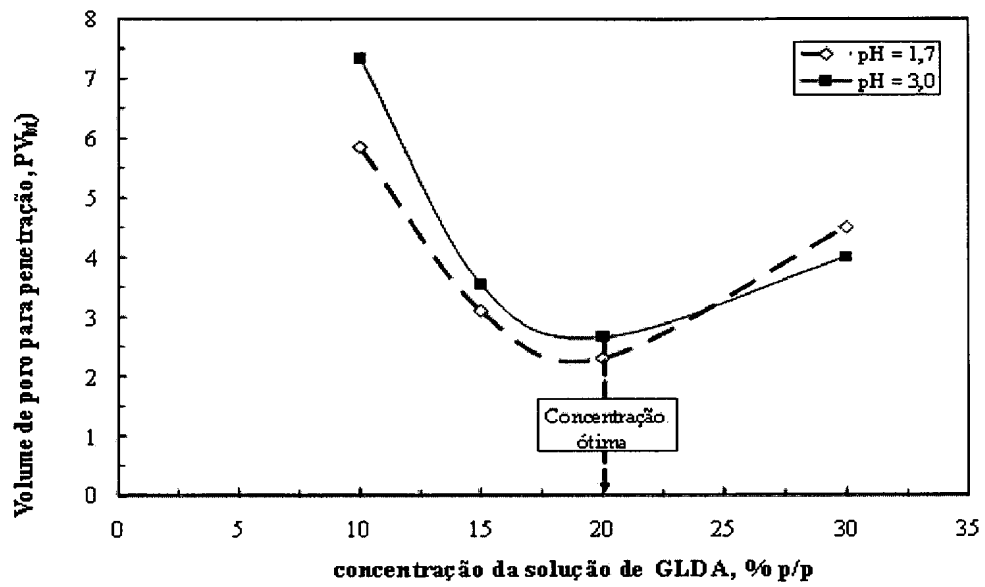


FIG. 39

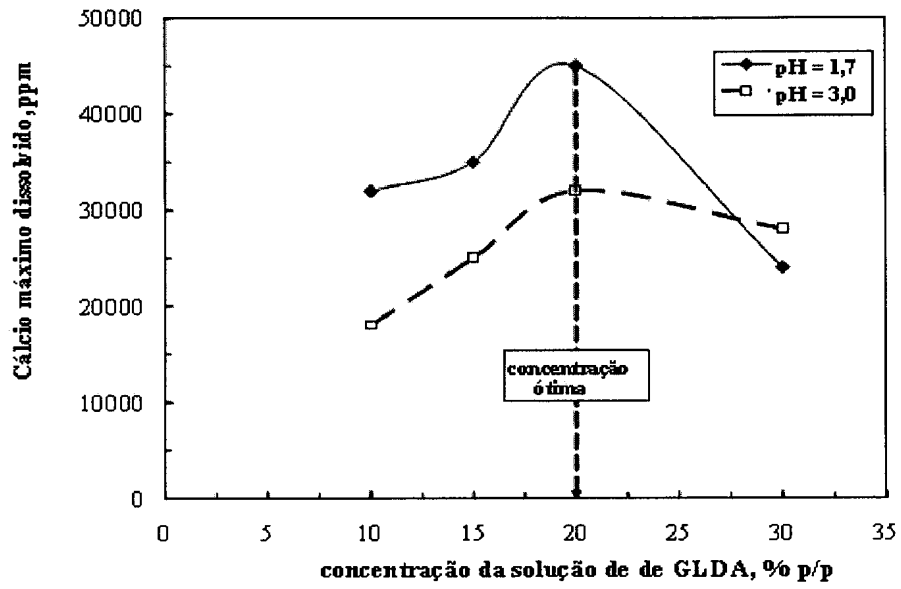


FIG. 40

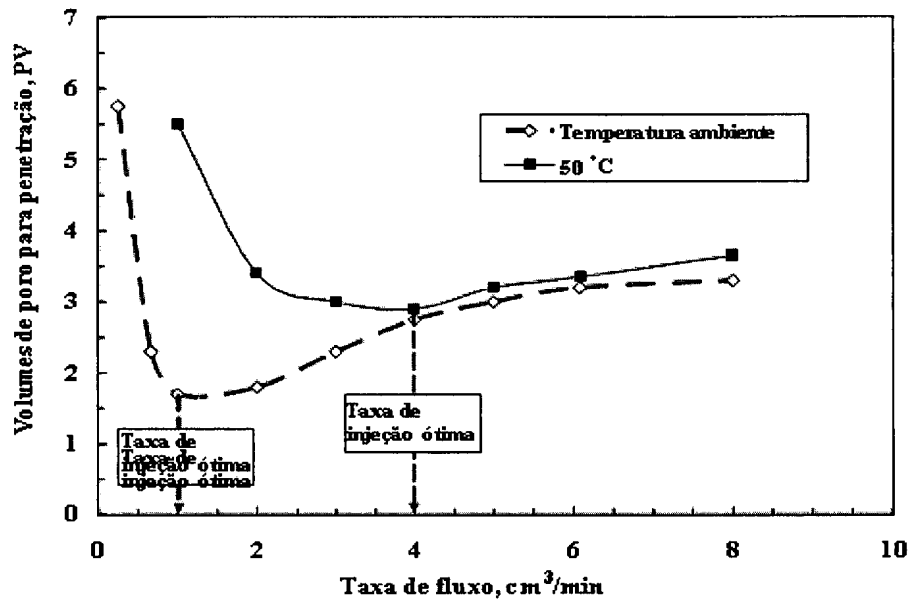


FIG. 41

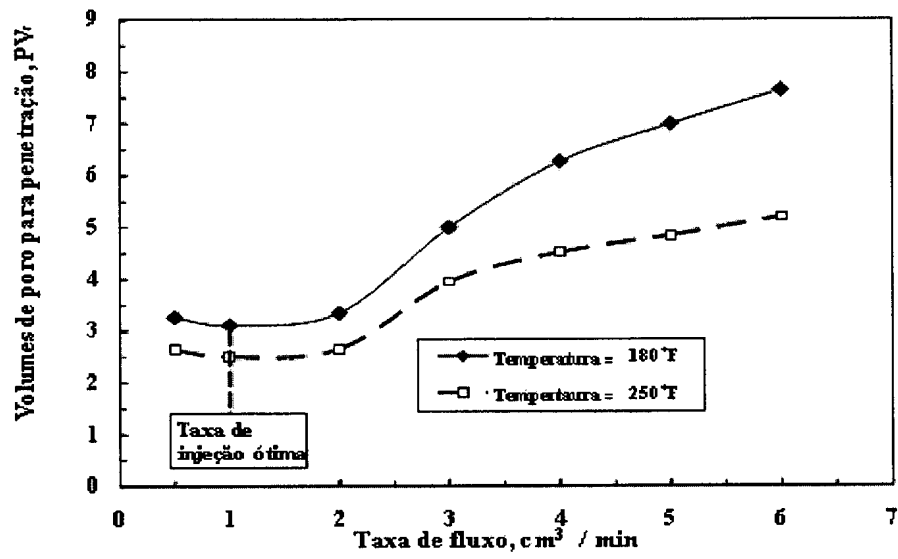


FIG. 42

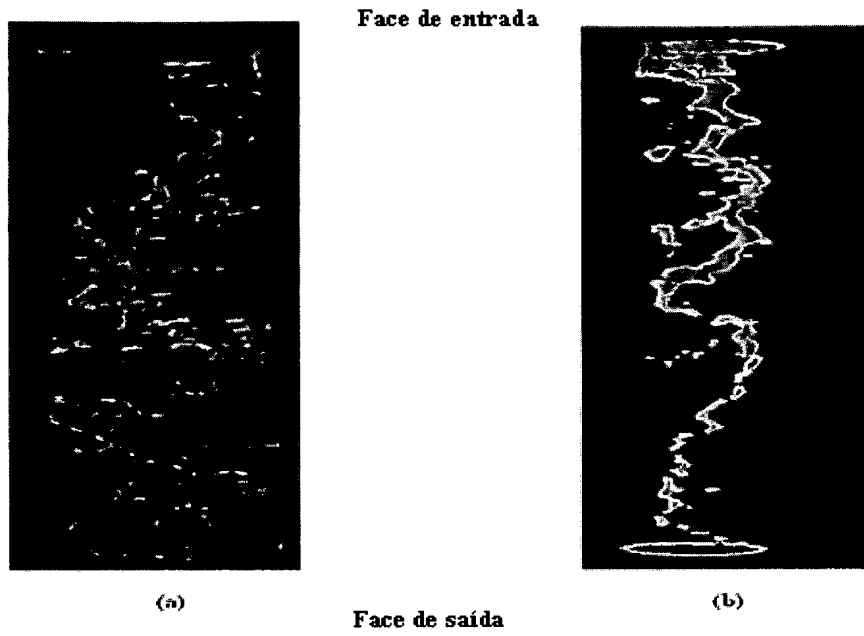


FIG. 43

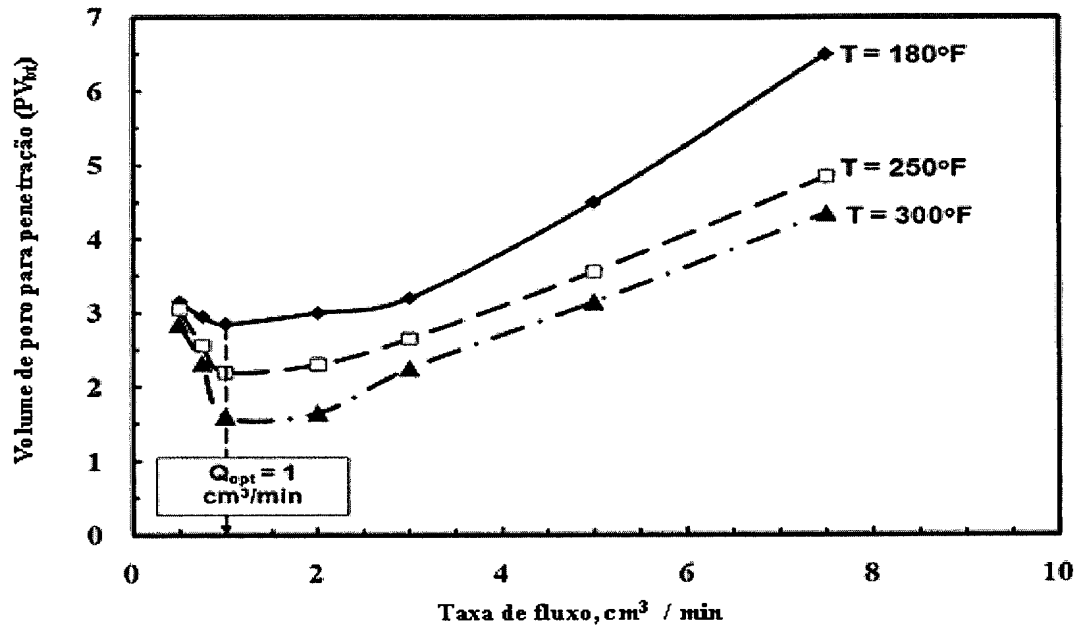


FIG. 44

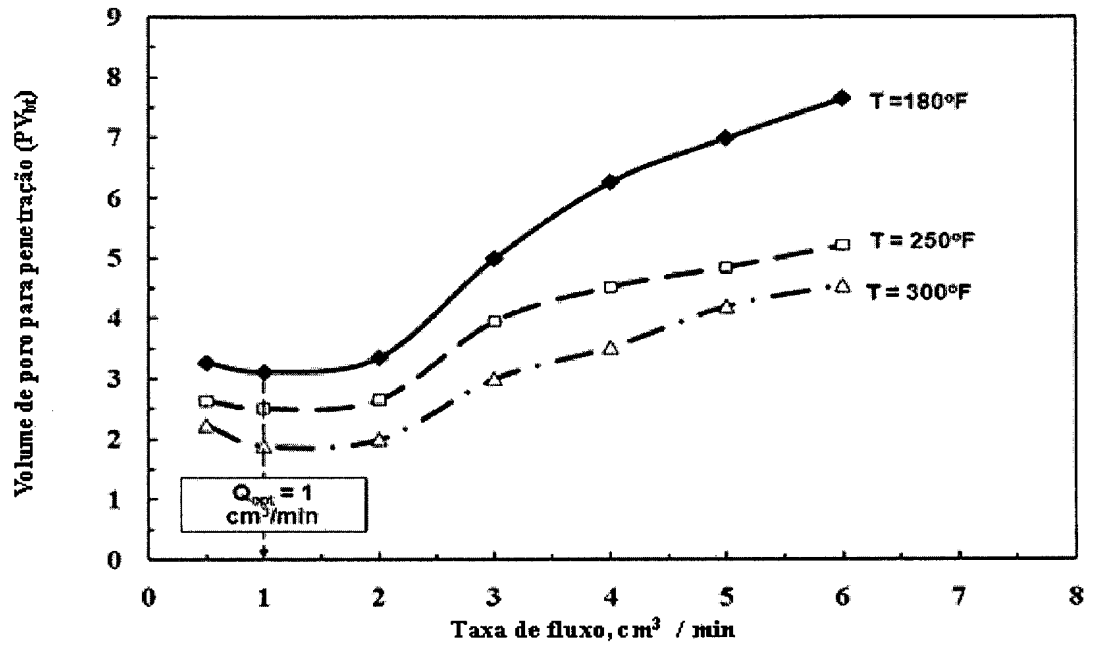


FIG. 45

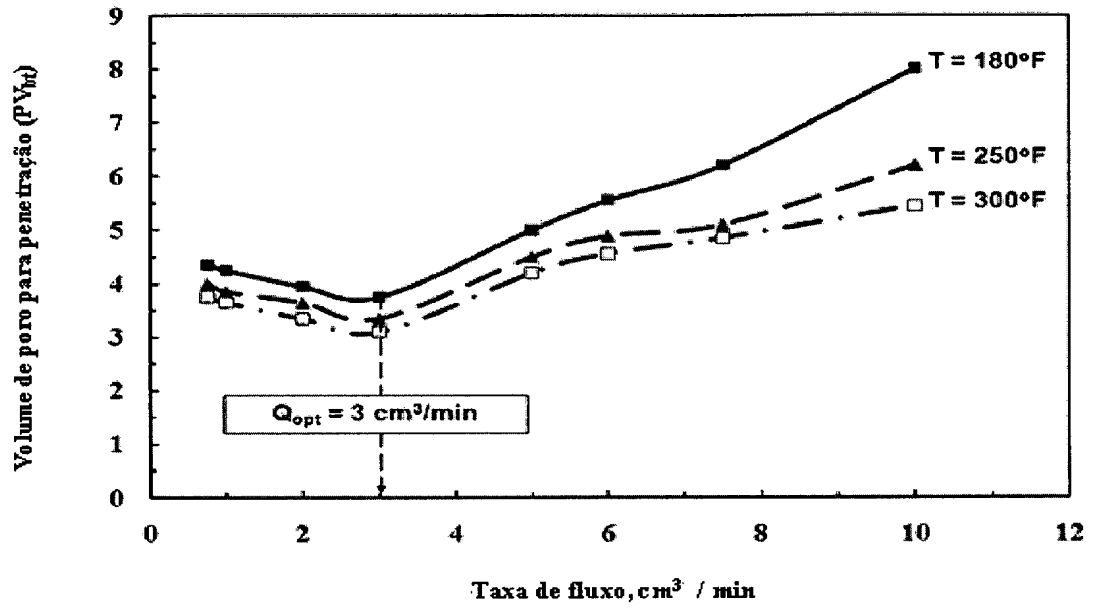


FIG. 46

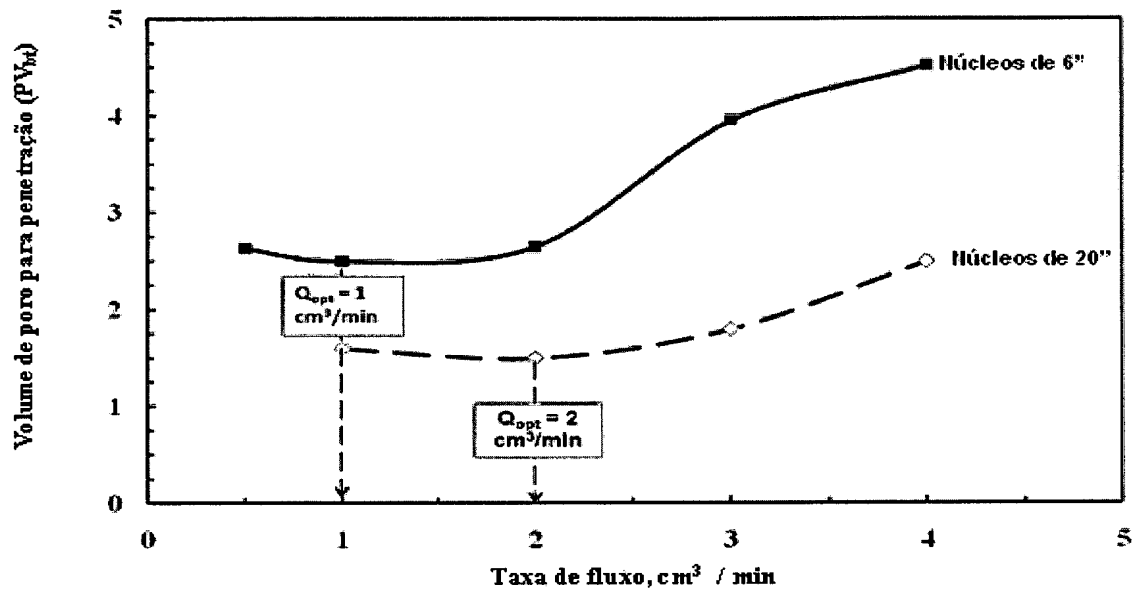


FIG. 47

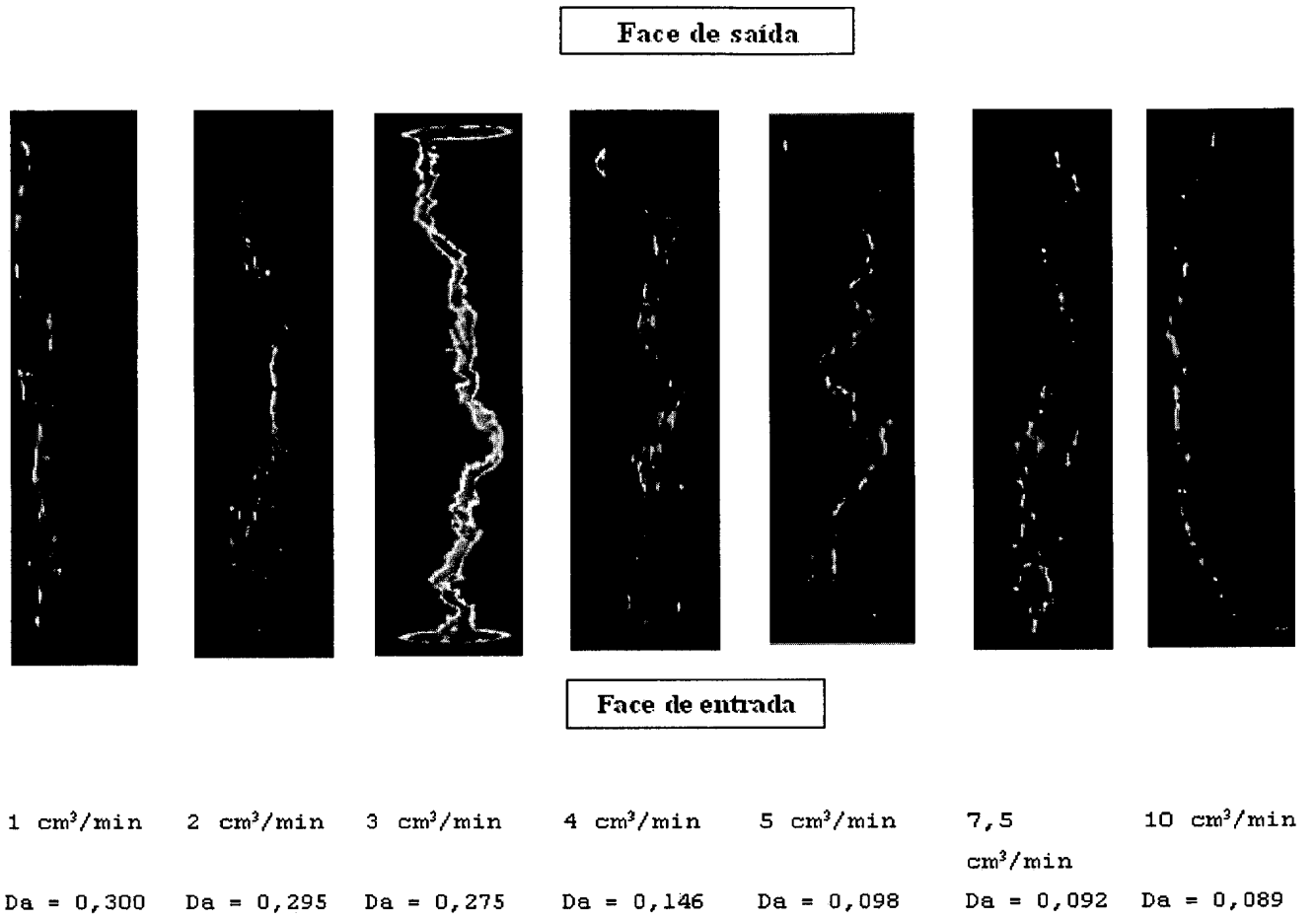
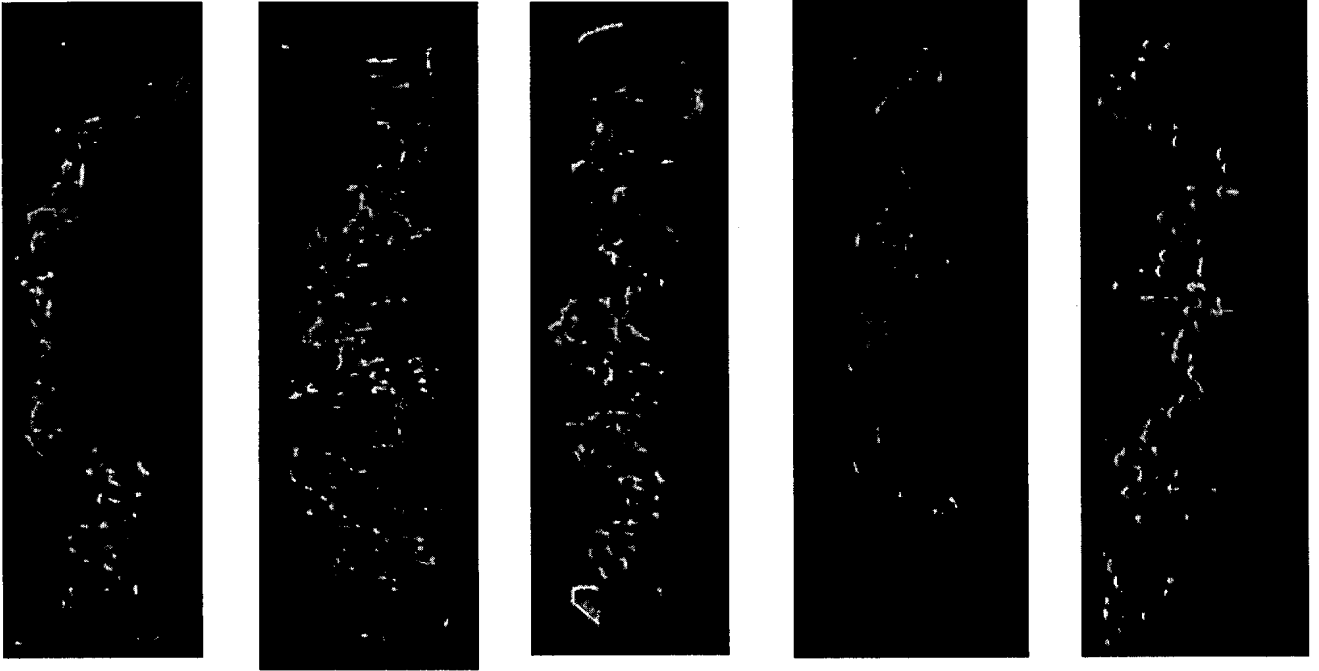


FIG. 48

Face de saída



Face de entrada

FIG. 49

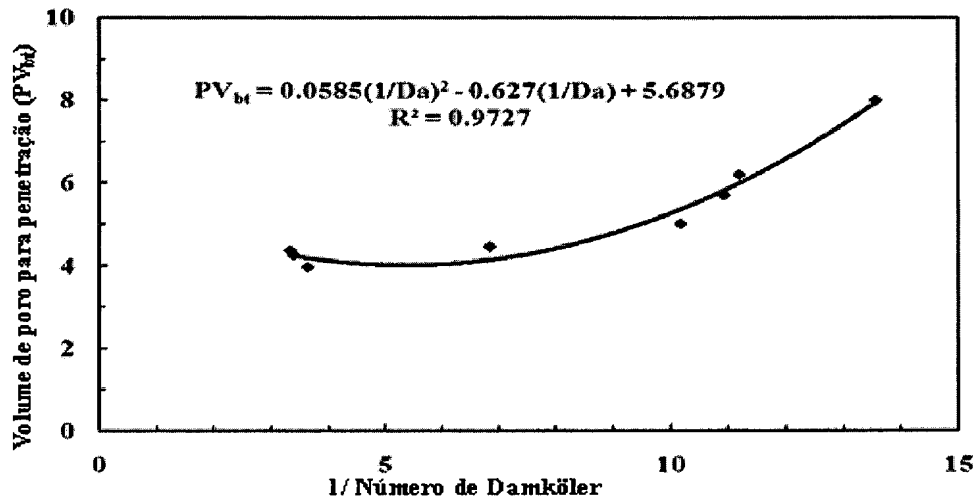


FIG. 50

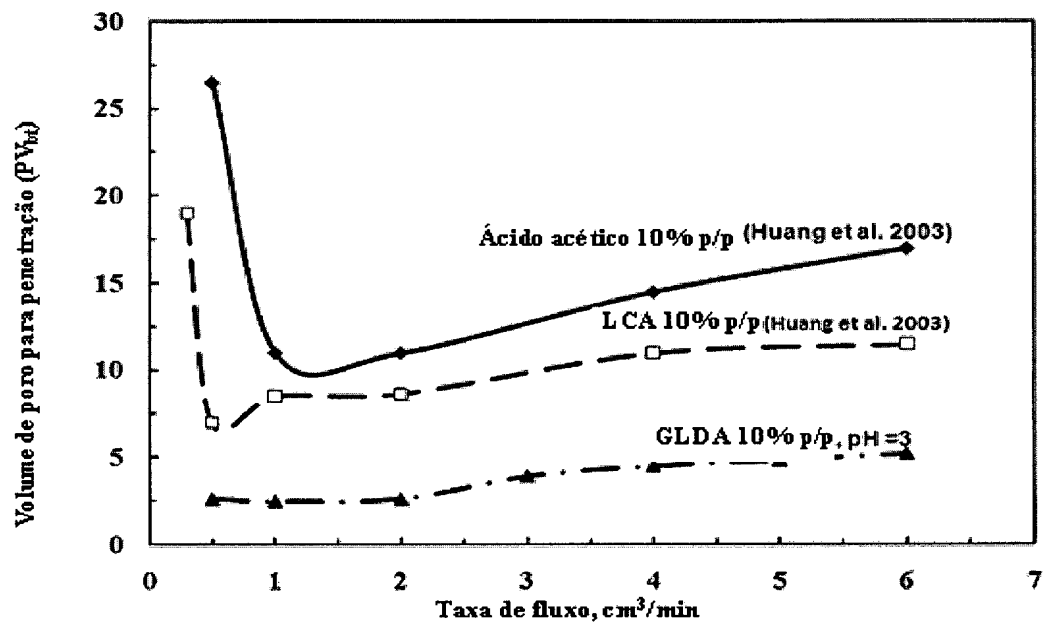


FIG. 51

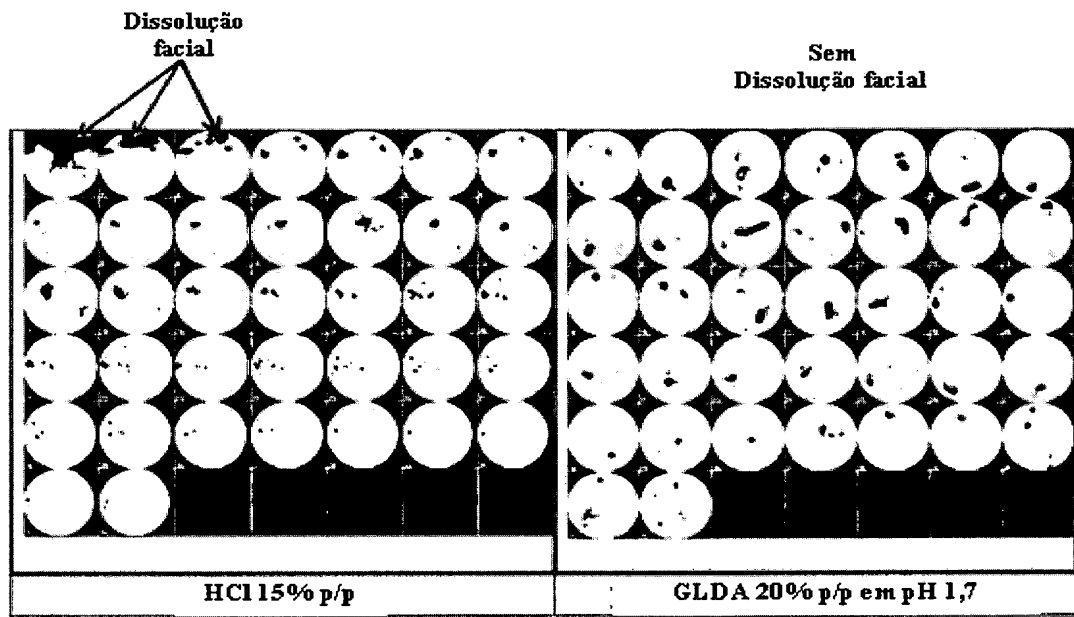


FIG. 52

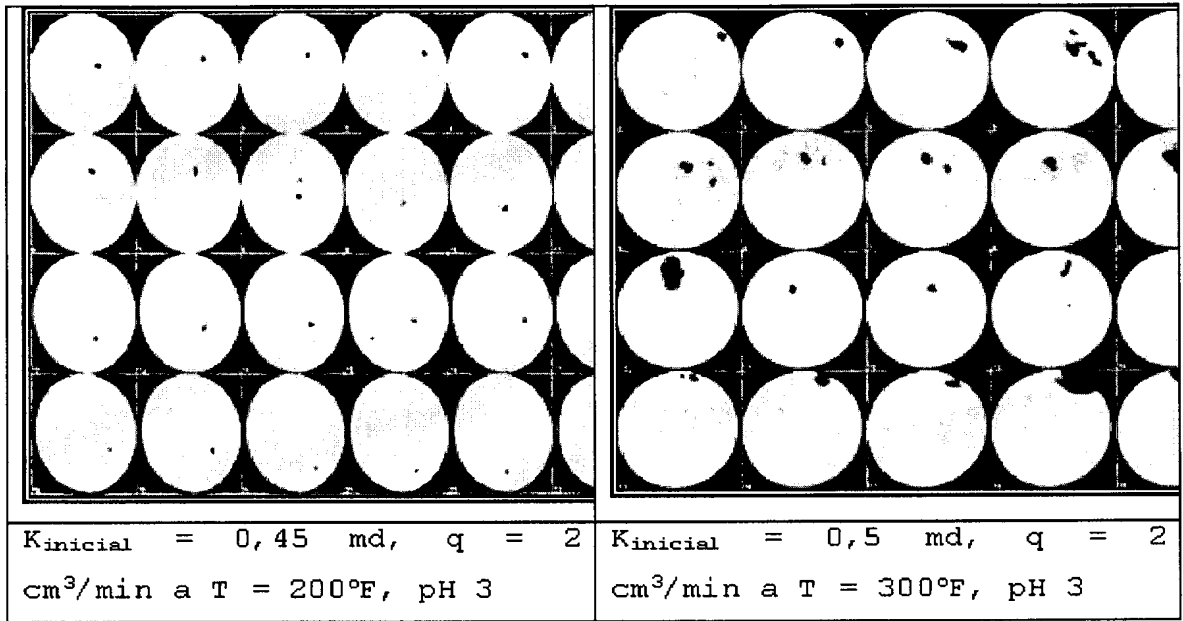


FIG. 53

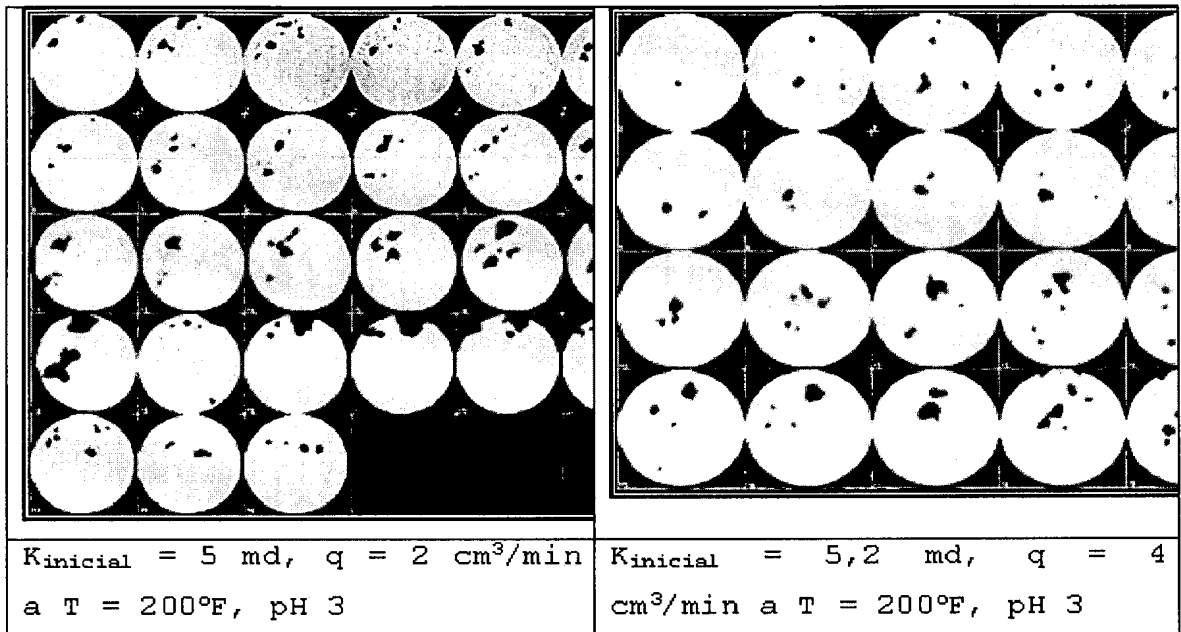


FIG. 54

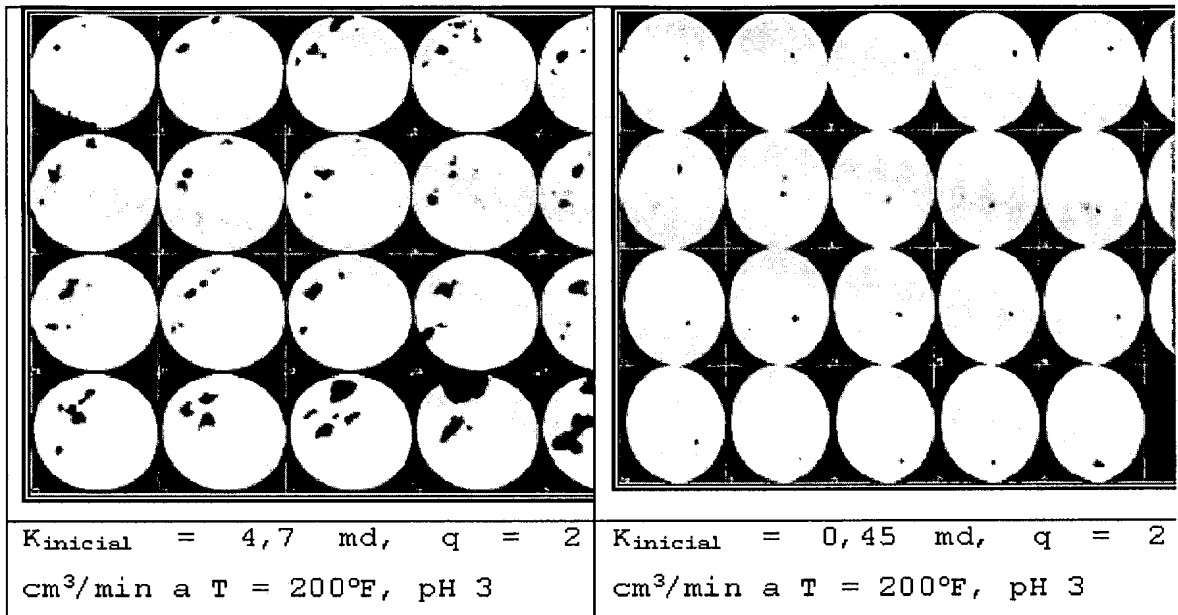


FIG. 55

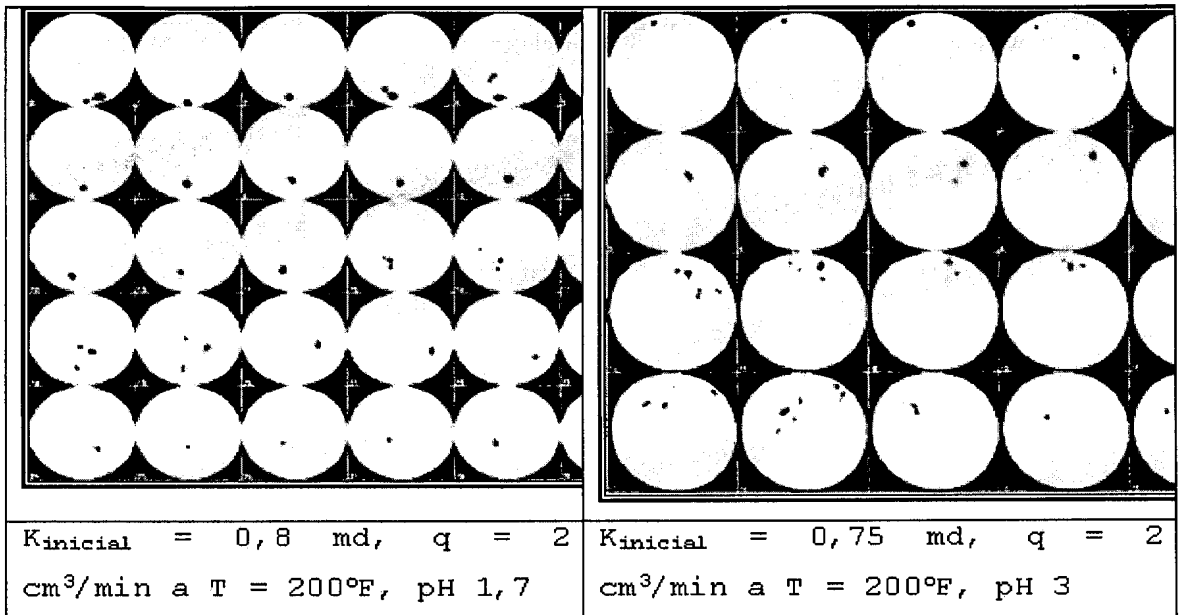


FIG. 56

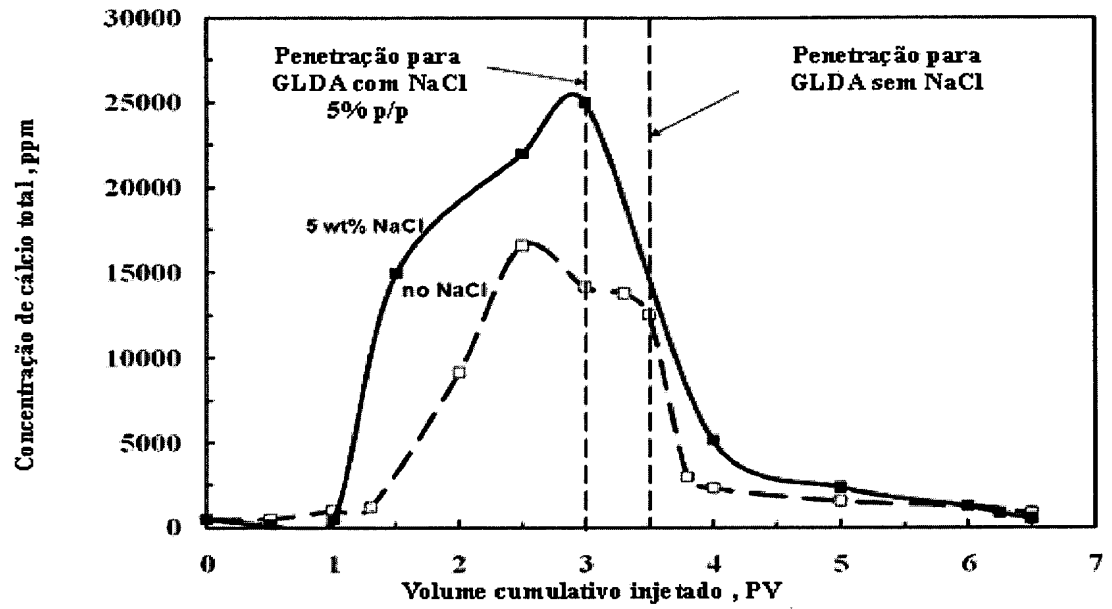


FIG. 57

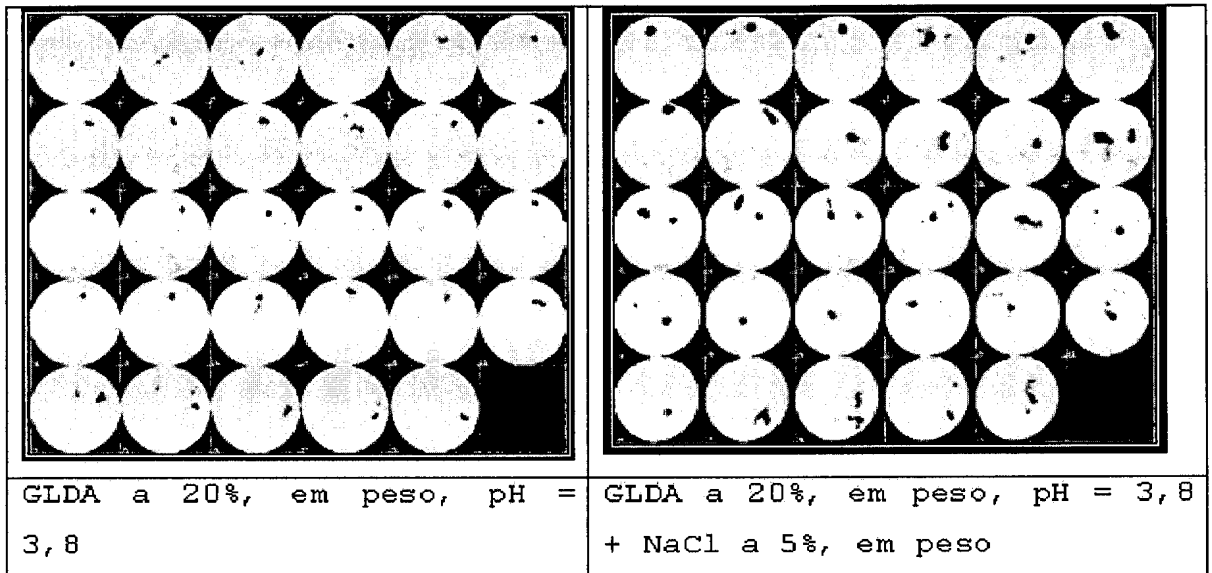


FIG. 58

RESUMO

PROCESSO PARA A CRIAÇÃO DE CANAIS DE FLUXO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, PROCESSO PARA REMOVER DANOS DO INTERIOR DO POÇO EM UM RESERVATÓRIO DE CARBONATO, E, SOLUÇÃO

5 A presente invenção apresenta processos para a criação de "wormholes" em reservatórios de carbonato através do contato de uma formação com uma solução que compreende ácido glutâmico ácido N,N-diacético (GLDA) e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do
10 mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A presente invenção também apresenta processos para remover danos ao poço em um reservatório de carbonato através do contato de uma zona danificada do reservatório de carbonato com uma solução que compreende GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-
15 diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. A presente invenção apresenta, ainda, soluções que compreendem um sal e que também compreendem GLDA e/ou um sal do mesmo, ácido metilglicina-N,N-diacético (MGDA) e/ou um sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos.