



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

**(11) PI 0821314-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 18/12/2008

**(45) Data de Concessão:** 06/02/2018



---

**(54) Título:** MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE FORMAÇÕES CONTENDO HIDROCARBONETO COM COMPOSIÇÕES DE POLÍMERO FLUORADO

**(51) Int.Cl.:** C09K 8/60; C09K 8/80

**(30) Prioridade Unionista:** 21/12/2007 US 61/016.129

**(73) Titular(es):** 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

**(72) Inventor(es):** JIMMIE R. BARAN; MICHAEL S. TERRAZAS; RUDOLF J. DAMS; GEORGE G. I. MOORE

## "MÉTODOS PARA TRATAMENTO DE FORMAÇÕES CONTENDO HIDROCARBONETO COM COMPOSIÇÕES DE POLÍMERO FLUORADO"

### Antecedentes

5 Determinados tensoativos (incluindo certos tensoativos fluorados) têm sido usados na indústria de óleo e gás como aditivos fluidos para várias operações de fundo de poço (por exemplo, fraturação, injeção de água, e perfuração). Muitas vezes, esses tensoativos atuam para diminuir a tensão superficial do fluido ou para estabilizar os fluidos espumados.

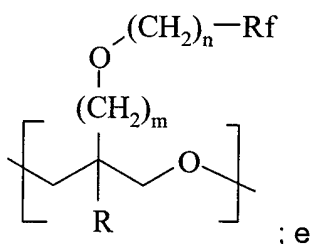
10 Alguns hidrocarbonetos e compostos fluoroquímicos têm sido usados para modificar a molhabilidade da rocha do reservatório, o que pode ser útil, por exemplo, para prevenir ou remediar o bloqueio de água (por exemplo, em poços de óleo ou gás) ou a acumulação de hidrocarboneto líquido (por exemplo, em poços de gás) próximo ao furo do poço (isto é, a região próxima ao furo do poço). O bloqueio da água e a acumulação de hidrocarboneto líquido podem ser provenientes de fenômenos naturais (por exemplo, zonas geológicas formadoras de água ou superelevação de condensação) e/ou operações conduzidas no poço (por exemplo, usando

15 fluidos aquosos ou hidrocarboneto). O bloqueio de água e a superelevação de condensação próximos à região do furo do poço de uma formação geológica formadora de hidrocarboneto podem inibir ou interromper a produção de hidrocarbonetos do poço e, portanto, são tipicamente indesejáveis. Nem todos os hidrocarbonetos e compostos fluoroquímicos, entretanto, fornecem a modificação de molhabilidade desejada, e sob algumas condições de fundo de poço.

20 A injeção de solvente (por exemplo, injeção de metanol) tem sido usada para aliviar os problemas de bloqueio de água e a superelevação de condensação em poços de gás, mas esse método pode proporcionar apenas um benefício temporário, e pode não ser desejável em certas condições de fundo de poço.

### Sumário

25 Em um aspecto, a presente descrição apresenta um método de tratamento de uma formação contendo hidrocarboneto que compreende colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com uma composição que compreende solvente e um polímero fluorado, no qual o polímero fluorado compreende unidades que tem a seguinte fórmula:



pelo menos um grupo hidrofílico,

30 sendo que

cada Rf representa, independentemente, um grupo fluoro alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono;

cada R é, independentemente, hidrogênio, alquila que tem 1 a 6 átomos de carbono, ou  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-R_f$ ;

cada m é, independentemente, 1, 2, ou 3; e

cada n é, independentemente, 0, 1, 2, ou 3;

5 Em algumas modalidades, a formação contendo hidrocarboneto é pelo menos um dentre uma formação siliciclástica ou formação fraturada compreendendo uma pluralidade de materiais de sustentação em uma fratura.

Em algumas modalidades do método mencionado anteriormente, a formação contendo hidrocarboneto é penetrada pelo furo do poço, sendo a região próxima ao furo do poço colocada em contato com a composição. Em algumas dessas modalidades, o método compreende, adicionalmente, a obtenção de hidrocarbonetos do furo do poço após colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição.

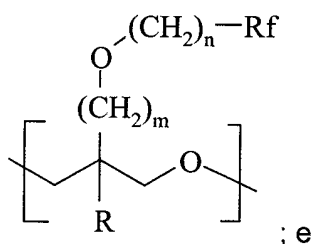
Em um outro aspecto, a presente descrição apresenta uma formação contendo hidrocarboneto tratada de acordo com o método aqui descrito.

15 Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um método para a preparação de uma composição que compreende:

selecionar uma zona geológica de uma formação contendo hidrocarboneto que apresente uma temperatura, uma composição de hidrocarboneto, e uma composição de salmoura;

20 receber dados referentes à temperatura e pelo menos um dentre a composição de hidrocarboneto ou a composição de salmoura da zona geológica da formação;

gerar uma fórmula que compreende um polímero fluorado e solvente, sendo que o polímero fluorado compreende unidades que tem a seguinte fórmula:



pelo menos um grupo hidrofílico,

25 sendo que

cada R<sub>f</sub> representa, independentemente, um grupo fluoro alquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono;

cada R é, independentemente, hidrogênio, alquila que tem de 1 a 6 átomos de carbono, ou  $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-R_f$ ;

30 cada m é, independentemente, 1, 2, ou 3; e

cada n é, independentemente, 0, 1, 2, ou 3;

sendo que a formulação é gerada com base, pelo menos em parte, nas informações de compatibilidade referentes ao polímero fluorado, ao solvente, à temperatura, e pelo menos um dentre a composição de hidrocarboneto ou a composição de salmoura da zona geológica da formação; e

5 produzir a composição de acordo com a formulação.

Os métodos de tratamento de uma formação contendo hidrocarboneto aqui descritos podem ser usados para aumentar a permeabilidade na formação contendo hidrocarboneto, sendo que duas fases (isto é, uma fase gasosa e uma fase oleosa) do hidrocarbonetos estão presentes, (por exemplo, em poços de gás que tem condensado retrógrado e poços de óleo que tem óleo cru ou óleo volátil). Esses métodos são também, tipicamente, úteis para  
10 aumentar a permeabilidade da formação contendo hidrocarboneto que tem salmoura. Em algumas modalidades, pelo menos um dentre gás, condensado, óleo, ou permeabilidade à água é aumentado na formação contendo hidrocarboneto após o tratamento. O tratamento de uma região próxima ao furo do poço de um poço de óleo e/ou gás que tem pelo menos um  
15 dentre salmoura ou duas fases de hidrocarbonetos na região próxima ao furo do poço pode aumentar a produtividade do poço. O termo “produtividade”, como aplicado a um poço, refere-se à capacidade de um poço de produzir hidrocarbonetos (isto é, a razão entre a taxa de vazão de hidrocarbonetos em relação à queda de pressão, onde a queda de pressão é a diferença entre a pressão média do reservatório e a pressão de fluxo no fundo do poço (isto é,  
20 fluxo por unidade de força de direção). Embora não tencionando ater-se à teoria, acredita-se que os polímeros fluorados, em geral, adsorvem a formação contendo hidrocarboneto (por exemplo, formação siliciclástica) sob condições de fundo de poço e modificam as propriedades de molhagem da rocha na formação para facilitar a remoção de hidrocarboneto e/ou da salmoura. O polímero fluorado pode ser mantido na rocha durante a extração dos  
25 hidrocarbonetos da formação (por exemplo, 1 semana, 2 semanas, 1 mês, ou mais).

Neste pedido:

Os termos como “um”, “uma” e “o/a” não são somente destinados para referência a uma única entidade, mas incluem a classe geral na qual um exemplo específico pode ser usado para ilustração. Os termos “um”, “uma”, e “o/a” são usados de maneira  
30 intercambiável com o termo “pelo menos um”.

O termo “compreende pelo menos um dentre” seguido de uma lista refere-se a compreendendo qualquer um dos itens da lista e qualquer combinação de dois ou mais itens da lista.

O termo “salmoura” refere-se à água que tem pelo menos um sal eletrólito  
35 dissolvido (por exemplo, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de estrôncio, cloreto de magnésio, cloreto de potássio, cloreto férrico, cloreto ferroso, e hidratos dos mesmos) em qualquer concentração diferente de zero (em algumas modalidades, menor que 1000

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

5 O termo “formação contendo hidrocarboneto” inclui tanto as formações contendo hidrocarboneto no campo (isto é, formações subterrâneas contendo hidrocarbonetos) e porções dessas formações contendo hidrocarboneto (por exemplo, amostras de núcleo).

“Grupo alquila” e o prefixo “alq-” são inclusivos de ambos os grupos de cadeia linear e ramificada e de grupos cíclicos. A menos que de outro modo especificado, os grupos alquila da presente invenção têm até 20 átomos de carbono. Os grupos cíclicos podem ser monocíclicos ou policíclicos e, em algumas modalidades, ter de 3 a 10 átomos de carbono do anel.

O termo “polímero” refere-se a uma molécula de peso molecular de pelo menos 1000 gramas/mol, cuja estrutura essencialmente inclui a repetição múltipla de unidades derivadas, realmente ou de forma conceitual, a partir de moléculas de baixa massa molecular relativa.

15 O termo “grupo fluoroalquila” inclui grupos alquila linear, ramificados e/ou cíclicos nos quais todas as ligações C-H são substituídas por ligações C-F, bem como grupos nos quais os átomos de hidrogênio ou os átomos de cloro estão presentes no lugar de átomos de flúor, desde que até um átomo de hidrogênio ou de cloro esteja presente para cada dois átomos de carbono. Em algumas modalidades do grupo fluoroalquila, quando pelo menos um hidrogênio ou cloro está presente, o grupo fluoroalquila inclui pelo menos um grupo trifluorometil.

Todos os intervalos numéricos incluem seus limites (intervalo fechado), exceto onde especificado em contrário.

#### Breve Descrição dos Desenhos

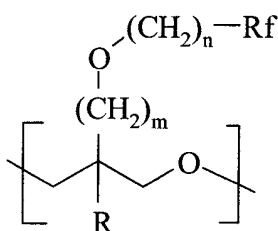
25 Para um entendimento mais completo das características e vantagens da presente descrição, é feita no momento uma referência à descrição detalhada da invenção junto às FIGURAS em anexo, nas quais:

A FIGURA 1 é uma ilustração esquemática de uma modalidade exemplificadora de uma plataforma de óleo marítima operando um aparelho para tratar progressivamente uma região próxima ao furo do poço, de acordo com a presente descrição; e

30 A FIGURA 2 é uma ilustração esquemática da estrutura de encharcamento do núcleo usada para os exemplos.

#### Descrição Detalhada

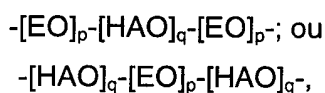
Os métodos da presente descrição incluem um polímero fluorado que compreende (por exemplo, pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou mesmo, pelo menos, 10 até 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ou mesmo até 100) unidades que tem a seguinte fórmula:



Nesta fórmula, Rf representa um grupo alquila fluorado tendo de 1 a 4 (em algumas modalidades, 1 a 3 ou mesmo 1 a 2) átomos de carbono. R é hidrogênio, alquila que tem de 1 a 6 átomos de carbono, ou  $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ ; Em algumas modalidades, R é hidrogênio ou alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, cada R é, independentemente, hidrogênio, metil, ou etil. Em algumas modalidades, R é metil. Cada m é, independentemente, 1, 2, ou 3, e cada n é, independentemente, 0, 1, 2, ou 3. Em algumas modalidades, cada n é, independentemente, 1 ou 2. Em algumas modalidades, m e n são, cada, 1.

Em adição às unidades fluoradas, os polímeros fluorados úteis às práticas dos métodos descritos na presente invenção tem pelo menos um (por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5 ou mais) grupo hidrofílico (por exemplo, um grupo polar). Os polímeros fluorados úteis à prática dos métodos apresentados na presente invenção podem ser não-iônicos, aniônicos, catiônicos, ou anfotéricos (por exemplo, zwitteriônicos). P uso de misturas de polímeros fluorados está dentro do escopo da presente descrição.

Em algumas modalidades, o polímero fluorado compreende uma pluralidade de (isto é, múltiplos) grupos alquilenóxi tendo de 2 a 4 átomos de carbono, que podem estar presentes em um bloco de unidades de óxido de etileno de repetição. Em algumas dessas modalidades, pelo menos uma porção da pluralidade de grupos alquilenóxi tendo de 2 a 4 átomos de carbono está presente nos segmentos representado pela fórmula:



sendo que

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

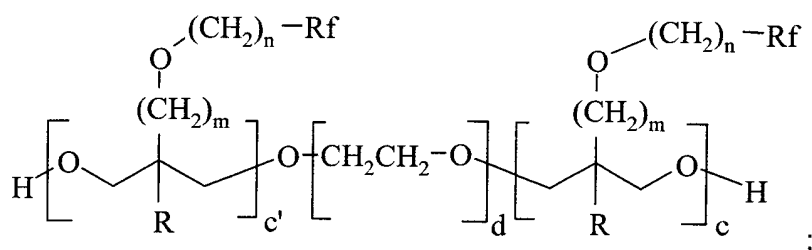
cada HAO representa, independentemente,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ , ou  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$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

cada p é, independentemente, um número inteiro de 1 a cerca de 250 (em algumas modalidades, 1 a 150, 1 a 100, ou 1 a 50); e

cada q é, independentemente, um número inteiro de 0 a cerca de 55. Em algumas modalidades, cada HAO representa, independentemente,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ . Em algumas modalidades, q é na faixa de 1 a 55 (por exemplo, 1 a 30, 1 a 20, ou 1 a 15) e a razão p/q tem um valor de pelo menos 0,5, 0,75, 1 ou 1,5 a 2,5, 2,7, 3, 4, 5, ou mais. Em algumas modalidades sendo que o polímero fluorado compreende uma

pluralidade de grupos alquilenóxi tendo de 2 a 4 átomos de carbono, o polímero fluorado é um polímero não-iônico. Polímeros fluorados que compreendem uma pluralidade de grupos alquilenóxi podem conter, também, pelo menos um grupo aniônico, catiônico, ou anfotérico.

Em algumas modalidades, o polímero fluorado é representada pela seguinte fórmula:



5 sendo que

c e c' tem cada um, independentemente, um valor de 0 a 5, com a condição de que c + c' seja pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou mesmo, pelo menos, 10; e

d é um número inteiro de cerca de 5 a cerca de 50 (por exemplo, na faixa de 5 a 10, 5 a 20, 5 a 25, 5 a 30, 5 a 40, 10 a 50, 10 a 40, 10 a 30, ou 10 a 25). Alguns  
 10 polímeros fluorados dessa fórmula estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Omnova Solutions Inc., Fairlawn, Ohio, EUA., sob as designações comerciais "POLYFOX PF-151N" e "POLYFOX PF-159".

Em algumas modalidades, o polímero fluorado é um polímero aniônico que tem pelo menos 1, 2, 3, 4 ou mesmo 5 grupos aniônicos. Os grupos aniônicos típicos incluem  
 15 carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, e fosfonatos. Em algumas modalidades, o polímero fluorado compreende pelo menos um dentre -P(O)(OY)<sub>2</sub>, -O-P(O)(OY)<sub>2</sub>, (-O)<sub>2</sub>-P(O)(OY), -SO<sub>3</sub>Y, -O-SO<sub>3</sub>Y, e -CO<sub>2</sub>Y, onde Y é hidrogênio ou um contra-cátion. Em algumas modalidades, o grupo aniônico é -O-P(O)(OY)<sub>2</sub> ou -O-SO<sub>3</sub>Y. Em algumas modalidades, Y é hidrogênio. Em algumas modalidades, Y é um contra-cátion. Os contra-cátions Y  
 20 exemplificadores incluem íons de metal alcalino (por exemplo, sódio, potássio, e lítio), íons de metal alcalino-terroso (por exemplo, cálcio e magnésio), amônio, alquil amônio (por exemplo, dialquil amônio, trialquil amônio, e tetraalquil amônio sendo que a alquila é, opcionalmente substituída por hidroxila, fluoreto, ou grupo arila), e cinco a sete elementos de grupos heterocíclicos que tem um átomo de nitrogênio carregado positivamente (por exemplo, um íon  
 25 pirrólio, íon pirazol, íon pirrolidina, íon imidazólio, íon triazólio, íon isoxazólio, íon oxazólio, íon tiazol, íon isotiazólio, íon oxadiazólio, íon oxatriazólio, íon dioxazólio, íon oxatiazólio, íon piridínio, íon poridazínio, íon pirimidina, íon pirazínio, íon piperazina, íon triazino, íon oxazínio, íon piperidina, íon oxatiazina, íon oxadiazínio, e íon morfolínio). Em algumas modalidades, Y é um íon de metal alcalino (por exemplo, sódio, potássio, e lítio). Em algumas modalidades, Y é  
 30 amônio. Em algumas modalidades, o contra-íon é fluorado.

Em algumas modalidades, o polímero fluorado é representada pela fórmula:

a tem um valor de 2 a cerca de 10 (por exemplo, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou 10);

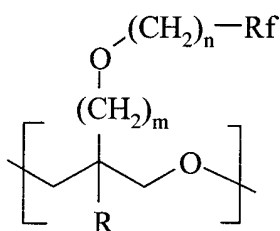
5 X' é alquilenos que é opcionalmente interrompido por -O- ou -S-; e

Y é hidrogênio ou a contra-cátion (conforme definido acima, por exemplo, amônio cátion metal alcalino). Em algumas modalidades, X é etoxietileno, etileno, propileno, ou pentila. Em algumas modalidades, X' é pentila (por exemplo, neopentila). Polímeros fluorados dessa fórmula estão comercialmente disponíveis, por exemplo, Omnova Solutions Inc., Fairlawn, OH, EUA, sob as designações comerciais "POLIFOX PF-156A" e "POLIFOX PF-136A".

Em algumas modalidades, o polímero fluorado é um polímero catiônico que tem pelo menos 1, 2, 3, 4 ou mesmo 5 grupos catiônicos. Grupos catiônicos típicos incluem amônio quaternário e grupos fosfônios. Os grupos amônio e fosfônio podem servir como substitutos por até três grupos alquila (por exemplo, alquil amônio, dialquil amônio, e trialquil amônio, sendo que alquila é, opcionalmente substituída por hidroxila, fluoreto, ou arila). Contraíons aniônicos típicos em polímeros catiônicos incluem haletos (isto é, fluoreto, cloreto, brometo, e iodeto), sais de ácido orgânico (por exemplo, acetato e citrato), sais de ácido sulfônico orgânico (por exemplo, sulfatos de alquila), nitrato, e tetrafluoroborato. Os sais de ácido orgânico e sais de ácido sulfônico podem ser parcialmente fluorados ou perfluorinados. Contraíons para tensoativos catiônicos podem também incluir tensoativos aniônicos (por exemplo, tensoativos aniônicos fluorados).

Em algumas modalidades, o polímero fluorado é um polímero de óxido de amina (por exemplo, neutralizado com um tensoativo aniônico, como um tensoativo aniônico fluorado).

Polímeros fluorados que compreendem unidades que tem a fórmula:



podem ser preparados pelas reações de abertura do anel de oxetano que tem grupos fluorados pendentos. Precursores úteis a esses materiais de partida de oxetanos substituídos por flúor incluem 3-bromometil-3-metiloxetano, 3,3-bis(clorometil)oxetano, 3,3-bis(bromometil)oxetano, e 3,3-bis-(hidróxi metila)oxetano di-para-toluenesulfonato, que  
 5 estão disponíveis comercialmente ou podem ser preparados pelos métodos conhecidos; (consulte, por exemplo, a patente US nº 5.650.483 (Malik et al.). Para preparar oxetanos com substituição por flúor, esses oxetanos substituídos por halogênios ou sulfonatos pode ser reagidos com álcool fluorado (por exemplo, trifluoroetanol, heptafluorobutanol, nonafluorohexanol) na presença de uma base (por exemplo, hidreto de sódio, hidreto de  
 10 potássio, t-butoxido de potássio, hidreto de cálcio, hidróxido de sódio, e hidróxido de potássio), em um solvente adequado (por exemplo, um solvente aprótico polar, como dimetil formamida, dimetilacetamida, e sulfóxido de dimetila). A reação pode ser realizada a uma temperatura elevada (por exemplo, 60°C to 90°C) até a temperatura de refluxo do solvente.

Os anéis de oxetano fluorado tipicamente sofrem polimerização por abertura de anel na  
 15 presença de catalisadores de ácido de Lewis, como complexos de trifluoreto de boro (por exemplo, trifluoreto de boro eterato, trifluoreto de boro tetrahidropirano, e trifluoreto de boro tetraidrofurano), pentafluorido fosforoso, pentafluorido antimônio, cloreto de zinco, e brometo de alumínio. A reação é tipicamente realizada na presença de um composto que tem pelo menos um grupo hidroxila, como um álcool fluorado (por exemplo, trifluoroetanol, heptafluorobutanol, e  
 20 nonafluorohexanol), um diol (por exemplo, etileno glicol, 1,4-butano diol, propileno glicol, 1,5-pentano diol, e neopentila glicol), um álcool multi-funcional (por exemplo, pentaeritritol e trimetilol propano), um álcool monohidróxi (por exemplo, metanol, etanol, e n-propanol), ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o composto que tem pelo menos um grupo hidroxila compreende uma pluralidade de grupos alquilenóxi que tem de 2 a 4 átomos de  
 25 carbono (por exemplo, tendo a fórmula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-). Os compostos desse tipo incluem poli(etileno glicol) de vários pesos moleculares (por exemplo, peso molecular numérico médio de pelo menos 200, 300, ou mesmo 500 gramas por mol até 1000, 2000, 4000, 5000, 8000, 10000, ou mesmo 15000 gramas por mol). Poli(etileno glicóis) estão disponíveis, por exemplo, junto a uma variedade de fontes comerciais (por exemplo, junto à Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri,  
 30 EUA e junto à Dow Chemical, Midland, MI, EUA, sob a designação comercial "CARBOWAX"). Os compostos que tem pelo menos um grupo hidroxila e uma pluralidade de grupos alquilenóxi tendo de 2 a 4 átomos de carbono (por exemplo, que tem fórmula -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) também

incluem copolímeros de bloco de óxido de etileno e óxido de propileno que tem um peso molecular de cerca de 500 a 15000 gramas por mol (por exemplo, os disponíveis junto à BASF Corporation, Ludwigshafen, Alemanha, sob a designação comercial "PLURONIC").

5 A polimerização por abertura de anéis oxetanos fluorados pode também ser executada na presença de diaminas. As diaminas úteis incluem as polieteraminas disponíveis junto à Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas, EUA., sob a designação comercial "JEFFAMINE".

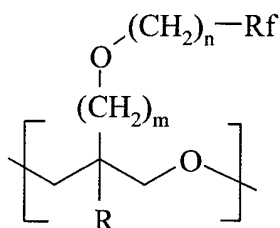
10 Em alguns casos, pode ser útil incluir outro monômero na polimerização por abertura de anel de oxetanos substituídos. Por exemplo, oxiranos (por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de propileno perfluorooctil), tetraidrofurano, tetrahidropirano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxalano, e trioxano podem ser usados como comonômeros em uma reação de polimerização. Caprolactona pode, também ser usada como um comonômero em uma reação de polimerização; Entretanto, em algumas modalidades, o polímero fluorado é isento de grupos éster carboxilato.

15 As polimerizações por abertura de anel são tipicamente executadas em um solvente adequado como um solvente de hidrocarboneto ou um solvente halogenado (por exemplo, diclorometano, tetracloreto de carbono, tricloro etileno, ou dicloro etano). A reação pode ser executada a, próximo ou abaixo da temperatura ambiente (por exemplo, em uma faixa de cerca de 0°C a 40°C).

20 Os polímeros produzidos pela polimerização por abertura de anel de oxetanos e opcionalmente outros monômeros contêm, geralmente, um grupo final hidroxila, que pode ser convertido, por exemplo, em um grupo final aniônico para preparação dos polímeros fluorados aniônicos ou até em um grupo final catiônico para preparação do polímero fluorado catiônico. Por exemplo, pode ser adicionado ácido sulfúrico a um polímero  
25 terminado com hidroxila para preparação do polímero aniônico que tem grupos finais sulfato. O contraíon pode, então, ser intercambiado com o uso de métodos convencionais. O ácido (por exemplo, ácido sulfúrico) pode ser adicionado ao polímero a uma temperatura em uma faixa de cerca de -20°C a 50°C (ou -5°C a 15°C) em um solvente adequado (por exemplo, tetraidrofurano). A neutralização com uma base (por exemplo, hidróxido de amônio aquoso) pode ser executada a uma temperatura na faixa de cerca de 0°C a 60°C,  
30 ou cerca de 15°C a 40°C. Em outro exemplo, grupos hidroxilas terminais podem ser convertidos em grupos de saída (por exemplo, ésteres alceno sulfonatos ou ésteres areno sulfonato), que podem, então, ser tratados com aminas terciárias nucleofílicas para se obter um polímero catiônico que tem grupos finais alquil amônio. Esses ésteres de sulfonato  
35 podem ser preparados, por exemplo, pelo tratamento de grupos hidroxilas terminais com um anidrido sulfônico (por exemplo, anidrido sulfônico de trifluorometano) ou um sulfonil haleto (por exemplo, cloreto de para-tolueno sulfonila), tipicamente na presença de trietilamina em

um solvente orgânico adequado a uma temperatura abaixo da temperatura ambiente (por exemplo, cerca de  $-40^{\circ}\text{C}$  a cerca de  $0^{\circ}\text{C}$ ). A amina terciária (por exemplo, trimetilamina, trietilamina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina, ou 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano) podem, então, ser usadas para deslocar o sulfonato e fornecer o polímero catiônico.

- 5 Os grupos hidroxila finais (por exemplo, em polímeros disfuncionais) de oxetanos polimerizados podem, também, ser tratados com ácidos carboxílicos disfuncionais (por exemplo, ácido adípico) ou com isocianatos para fornecer outros polímeros úteis. Detalhes ou métodos de preparo adicionais de polímeros fluorados que contêm unidades que tem a seguinte fórmula:



podem ser encontrados, por exemplo, na patente US nº 7.087.701 (Medsker et al.).

- 10 Em algumas modalidades, os polímeros fluorados úteis à prática dos métodos de tratamento e métodos de preparo da composição apresentada na presente invenção são isentos de grupo silano (isto é, um grupo que tem pelo menos uma porção  $\text{Si}-\text{O}-\text{Z}$ , sendo que Z é H ou alquila ou arila substituída ou não substituída). Em algumas modalidades, o polímero fluorado é isento de grupos éster carboxilato. A ausência de grupos silano e
- 15 grupos éster carboxilato pode ser vantajosa, por exemplo, devido ao fato de que os grupos silanos podem sofrer hidrólise e formar polissiloxanos na presença de alguma salmoura e em algumas temperaturas durante a aplicação do polímero fluorado na zona geológica.

- As composições úteis à prática dos métodos de tratamento apresentados na presente invenção compreendem solvente. Os exemplos de solventes úteis para qualquer um desses
- 20 métodos incluem solventes orgânicos, água, fluidos facilmente gaseificados (por exemplo, amônia, hidrocarbonetos de baixo peso molecular, e dióxido de carbono líquido ou supercrítico), e combinações dos mesmos. Em algumas modalidades, as composições são essencialmente isentas de água (isto é, contêm menos que 0,1%, em peso, de água, com base no peso total da composição). Em algumas modalidades, o solvente é um solvente miscível em água (isto é, o
- 25 solvente é solúvel em água em todas as proporções). Exemplos de solventes orgânicos incluem solventes miscíveis em água e/ou polar, por exemplo, álcoois monohidróxi tendo de 1 a 4 ou mais átomos de carbono (por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, propanol, ou butanol); Polióis, como glicóis (por exemplo, etileno glicol ou propileno glicol), alcanodióis terminais (por exemplo, 1,3- propanodiol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, ou 1,8-octanediol), poliglicol (por
- 30 exemplo, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, ou poli(propileno glicol)), triol (por exemplo, glicerol, trimetilol propano), ou pentaeritritol; Éteres como éter dietílico, éter metil-t-butílico, tetraidrofurano, p-dioxano, ou éteres de polil (por exemplo, éteres de glicol (por exemplo,

éter monobutílico de etileno glicol, éter monometílico de dietileno glicol, éter monometílico de dipropileno glicol, éter monometílico de propileno glicol, 2-butóxi etanol, ou os éteres de glicol disponível sob a designação comercial "DOWANOL", junto à Dow Chemical Co., Midland, MI, EUA)); cetonas (por exemplo, acetona ou 2-butanona); e combinações das mesmas.

5 Em algumas modalidades dos métodos de tratamento e de preparo de uma composição apresentada na presente invenção, o solvente compreende pelo menos um dentre um poliol ou poliol éter independentemente tendo de 2 a 25 (em algumas modalidades, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 9, ou mesmo 2 a 8) átomos de carbono. Em algumas modalidades, o solvente compreende um poliol. O termo "poliol" refere-se a uma molécula orgânica que consiste em  
10 átomos C, H, e O conectados uns aos outros por ligações simples C-H, C-C, C-O, O-H, e que tem pelo menos dois grupos C-O-H. Em algumas modalidades, os polióis úteis têm 2 a 25, 2 a 20, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 8, ou mesmo 2 a 6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o solvente compreende um poliol éter. O termo "poliol éter" refere-se a uma molécula orgânica que consiste em átomos C, H, e O conectados uns aos outros por ligações simples C-H, C-C, C-O,  
15 O-H, e que é pelo menos teoricamente derivável por eterificação pelo menos parcial de um poliol. Em algumas modalidades, o poliol éter tem ao menos um grupo C-O-H e ao menos uma ligação C-O-C. Éteres de poliol úteis podem ter de 3 a 25 átomos de carbono, 3 a 20, 3 a 15, 3 a 10, 3 a 9, 3 a 8, ou mesmo de 5 a 8 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o poliol é pelo menos um dentre etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, ou  
20 1,8-octanediol, e o éter de polil é pelo menos um dentre 2-butóxi etanol, dietileno glicol monometil éter, etileno glicol monobutil éter, dipropileno glicol monometil éter, ou 1-metóxi-2-propanol. Em algumas modalidades, o poliol e/ou poliol éter tem um ponto de ebulição normal menor que 232°C (450°F), que pode ser útil, por exemplo, para facilitar a remoção do poliol e/ou do poliol éter de um poço após o tratamento.

25 Em algumas modalidades, os solventes úteis à prática dos métodos de tratamento ou de preparo da composição apresentados na presente invenção compreendem pelo menos um dentre água, um álcoolmonohidróxi, um éter, ou uma cetona, sendo que o álcool monohidróxi, o éter, e a cetona têm, cada um, independentemente, até 4 átomos de carbono. Alcoóis monohidróxi exemplificadores tendo de 1 a 4 átomos de carbono incluem metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, e t-butanol. Éteres exemplificadores tendo de 2 a 4 átomos de carbono incluem éter dietílico, éter metílico de etileno glicol, tetraidrofurano, p-dioxano, e éter dimetílico de etileno glicol. Cetonas exemplificadoras tendo de  
30 3 a 4 átomos de carbono incluem acetona, 1-metóxi-2-propanona, e 2-butanona. Em algumas modalidades, os solventes úteis à prática dos métodos apresentados na presente invenção compreendem pelo menos um dentre metanol, etanol, isopropanol, tetraidrofurano, ou acetona.  
35

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento e de preparação de uma composição apresentados na presente invenção, as composições compreendem pelo menos

dois solventes orgânicos. Em algumas modalidades, o solvente compreende pelo menos um dentre um poliol ou poliol éter que tem, independentemente, de 2 a 25 (em algumas modalidades, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 9, ou mesmo 2 a 8) átomos de carbono e pelo menos um de água, um álcool monohidróxi, um éter, ou uma cetona, sendo que o álcool monohidróxi, o éter, e a cetona tem, cada um, independentemente, até 4 átomos de carbono. Nessas modalidades, na hipótese de um componente do solvente ser um elemento de duas classe funcionais, poderá ser usado em qualquer uma das classes, mas não em ambas. Por exemplo, o éter metílico de etileno glicol pode ser um poliol éter ou um álcool monohidróxi, mas não como ambos simultaneamente. Nessas modalidades, cada componente solvente pode estar presente como um componente único ou uma mistura de componentes. Em algumas modalidades, as composições úteis à prática de qualquer uma dos métodos apresentados na presente invenção compreendem pelo menos um dentre um poliol ou poliol éter tendo, independentemente, de 2 a 25 (Em algumas modalidades, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 9, ou mesmo 2 a 8) átomos de carbono e pelo menos um álcool monohidróxi que tem até 4 átomos de carbono. Em algumas modalidades, o solvente consiste essencialmente em (isto é, não contém quaisquer componentes que substancialmente afetam a solubilização em água ou propriedades de deslocamento de uma composição sob condições de fundo de poço) pelo menos um dentre um poliol tendo de 2 a 25 (em algumas modalidades, 2 a 20, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 9, 2 a 8, ou mesmo 2 a 6) átomos de carbono ou poliol éter tendo de 3 a 25 (em algumas modalidades, 3 a 20, 3 a 15, 3 a 10, 3 a 9, 3 a 8, ou mesmo de 5 a 8) átomos de carbono, e pelo menos um álcool monohidróxi tendo de 1 a 4 átomos de carbono, um éter tendo de 2 a 4 átomos de carbono, ou cetona tendo de 3 a 4 átomos de carbono. Tipicamente, os solventes aqui descritos são capazes de solubilizar mais a salmoura na presença de polímeros fluorados do que o metanol sozinho.

Para qualquer uma das modalidades aqui descritas, as composições úteis à prática dos métodos apresentados na presente invenção compreendem pelo menos um dentre um poliol ou poliol éter tendo, independentemente, de 2 a 25 (em algumas modalidades, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 9, ou mesmo 2 a 8) átomos de carbono, o poliol ou poliol éter está presente na composição em pelo menos 50, 55, 60, ou 65 por cento, em peso, e até 75, 80, 85, ou 90 por cento, em peso, com base no peso total da composição. Em algumas modalidades, o solvente compreende até 50, 40, 30, 20, ou mesmo 10%, em peso, de um álcool monohidróxi que tem até 4 átomos de carbono, com base no peso total de uma composição.

Combinações úteis de dois solventes incluem 1,3-propanodiol (80%)/isopropanol (álcool isopropílico) (20%), propileno glicol (70%)/álcool isopropílico (30%), propileno glicol (90%)/álcool isopropílico (10%), propileno glicol (80%)/álcool isopropílico (20%), etileno glicol (50%)/etanol (50%), etileno glicol (70%)/etanol (30%), éter monobutílico de propileno glicol (PGBE) (50%)/etanol (50%), PGBE (70%)/etanol (30%), éter monometílico de dipropileno glicol (DPGME) (50%)/etanol (50%), DPGME (70%)/etanol (30%), éter

monometílico de dietileno glicol (DEGME) (70%)/etanol (30%), éter monometílico de trietileno glicol (TEGME) (50%)/etanol (50%), TEGME (70%)/etanol (30%), 1,8-octanediol (50%)/etanol (50%), propileno glicol (70%)/tetraidrofurano (THF) (30%), propileno glicol (70%)/acetona (30%), propileno glicol (70%), metanol (30%), propileno glicol (60%)/álcool isopropílico (40%), 2-butóxi etanol (80%)/etanol (20%), 2-butóxi etanol (70%)/etanol (30%), 2-butóxi etanol (60%)/etanol (40%), propileno glicol (70%)/etanol (30%), etileno glicol (70%)/álcool isopropílico (30%), e glicerol (70%)/álcool isopropílico (30%), sendo que as porcentagens de exemplificadoras são, em peso, com base no peso total de solvente.

A quantidade de solvente tipicamente varia inversamente em relação à quantidade de outros componentes nas composições úteis à prática de qualquer um dos métodos aqui apresentados. Por exemplo, com base no peso total da composição, o solvente pode estar presente em uma quantidade de pelo menos 10, 20, 30, 40, ou 50% em peso ou mais, até 60, 70, 80, 90, 95, 98, ou mesmo 99% em peso, ou mais.

Tipicamente, nas composições úteis à prática de qualquer um dos métodos da presente invenção aqui descritos, o polímero fluorado está presente na composição em pelo menos 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03, 0,035, 0,04, 0,045, 0,05, 0,055, 0,06, 0,065, 0,07, 0,075, 0,08, 0,085, 0,09, 0,095, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, ou 5 por cento, em peso, até 5, 6, 7, 8, 9, ou 10 por cento, em peso, com base no peso total da composição. Por exemplo, a quantidade de polímero fluorado nas composições pode estar na faixa de 0,01 a 10, 0,1 a 10, 0,1 a 5, 1 a 10, ou mesmo em uma faixa de 1 a 5 por cento, em peso, com base no peso total da composição. Podem ser usadas, também, quantidades inferiores e superiores de polímero fluorado nas composições, e podem ser desejáveis em algumas aplicações.

Os ingredientes para as composições aqui descritas, incluindo polímeros fluorados, solventes, e, opcionalmente, água podem ser combinados com o uso de processos operacionais conhecidos na técnica para combinação destes tipos de materiais, incluindo o uso de barras de agitação magnética ou misturador mecânico convencional (por exemplo, misturador estático em linha e bomba de recirculação).

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento da presente descrição, a formação contendo hidrocarboneto tem salmoura. A salmoura presente em uma formação pode ser de uma variedade de fontes, incluindo, pelo menos, um dentre água sinérgica, água corrente, água móvel, água imóvel, água residual de uma operação de fraturação ou de outros fluidos de fundo de poço, ou água de tangencial (por exemplo, água de formações perfuradas adjacentes ou camadas adjacentes em uma formação). Em algumas modalidades, a salmoura é água sinérgica. Em algumas modalidades, a salmoura provoca bloqueio da água (isto é, declínio da produtividade que resulta em um aumento da saturação da água em um poço). Em algumas modalidades, solventes úteis solubilizam pelo menos parcialmente e/ou deslocam pelo menos parcialmente a salmoura em uma formação

contendo hidrocarboneto. Pelo termo “solubilizar” a salmoura, entende-se que o solvente dissolve totalmente ou quase totalmente (por exemplo, pelo menos 95%, incluindo até 100%) a água e os sais da salmoura. Sem se ater à teoria, acredita-se que a eficácia dos métodos de tratamento apresentados na presente invenção para acentuar a produtividade de hidrocarbonetos em um poço específico de óleo e/ou gás que tem salmoura acumulada na região próxima ao furo do poço irá tipicamente ser determinada pela capacidade de uma composição dissolver ou deslocar a quantidade de salmoura presente na região próxima ao furo do poço. Assim, em uma determinada temperatura, quantidades maiores de composições com solubilidade da salmoura relativamente inferiores (isto é, composições que podem dissolver uma quantidade relativamente mais baixa de salmoura) serão tipicamente necessárias do que no caso de composições que tem solubilidade à salmoura mais alta e que contém o mesmo polímero fluorado em concentrações iguais.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentados na presente descrição, a combinação da composição com a salmoura da formação contendo hidrocarboneto na temperatura da formação contendo hidrocarboneto não resulta na separação de fases do polímero fluorado. O comportamento de fase é tipicamente avaliado antes de se colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição mediante a obtenção de uma amostra da salmoura da formação contendo hidrocarboneto e/ou análise da composição de salmoura da formação contendo hidrocarboneto. Se uma amostra da salmoura da formação contendo hidrocarboneto é analisada, pode ser preparado um modelo de salmoura que tem composições iguais ou similares à composição da salmoura na formação. A salmoura (ou a salmoura modelo) e a composição (isto é, a composição polímero-solvente fluorado) são combinadas (por exemplo, em um recipiente) à temperatura e, então, misturadas (por exemplo, por mistura ou agitação). A mistura é então mantida nesta temperatura durante 15 minutos, removida do calor, e imediatamente avaliada visualmente para verificar se ocorreu a separação de fase ou a precipitação. Em algumas modalidades, a salmoura tem pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou mesmo pelo menos 10 por cento, em peso, de sais dissolvidos, com base no peso total da salmoura. Em algumas modalidades, a quantidade de salmoura que é adicionada antes que ocorra a separação de fase é pelo menos 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, ou mesmo, pelo menos, 50%, em peso, com base no peso total da salmoura e da composição polímero-solvente combinadas na avaliação do comportamento da fase.

Embora não tencionando se ater à teoria, acredita-se que os métodos da presente descrição fornecerão resultados mais desejáveis quando a composição é homogênea e isenta de precipitado em temperatura(s) encontradas em uma formação contendo hidrocarboneto (por exemplo, quando é colocada em contato com a formação contendo hidrocarboneto). Consequentemente, o comportamento de fase da composição e da salmoura pode ser

avaliado durante um período de tempo prolongado (por exemplo, 1 hora, 12 horas, 24 horas, ou mais) para determinar se é observada qualquer separação de fase ou turvação. Pelo ajuste das quantidades relativas de salmoura (por exemplo, salmoura modelo) e da composição de polímero-solvente fluorado, é possível determinar a capacidade de absorção máxima da salmoura (acima da qual a separação de fase ocorre) da composição polímero-solvente fluorado a uma dada temperatura. A variação da temperatura na qual o procedimento acima é executado resulta, tipicamente, em uma compreensão mais completa da adequação das composições polímero-solvente como composições de tratamento para um determinado poço.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentados na presente invenção, quando uma composição é colocada em contato com uma formação contendo hidrocarboneto, o polímero fluorado tem um ponto de névoa que está acima da temperatura de uma formação contendo hidrocarboneto. Embora não tensionado se ater à teoria, acredita-se que, uma vez que composição tenha sido colocada em contato com a formação contendo hidrocarboneto (por exemplo, fundo do poço), o ambiente fará com que o tensoativo aniônico fluorado se torne menos solúvel em uma composição e adsorva sobre a formação. O termo “ponto de névoa” refere-se à temperatura na qual o polímero fluorado se torna não-homogêneo em uma composição. Essa temperatura pode depender de muitas variáveis (por exemplo, concentração do polímero fluorado, composição do solvente, concentração e composição da salmoura, concentração e composição de hidrocarbonetos, e da presença de outros componentes (por exemplo, tensoativos).

Em algumas modalidades de métodos de tratamento apresentados na presente invenção, quando a composição entra em contato com a formação contendo hidrocarboneto, a formação contendo hidrocarboneto está substancialmente isenta de sal precipitado. Para uso na presente invenção, o termo “substancialmente isento de sal precipitado” refere-se a uma quantidade de sal que não interfere com a capacidade da composição (ou de polímero fluorado) de aumentar a permeabilidade do gás da formação contendo hidrocarboneto. Em algumas modalidades, “substancialmente isento de sal precipitado” significa que nenhuma precipitação pode ser visualmente observada. Em algumas modalidades, “substancialmente isento de sal precipitado” refere-se a uma quantidade de sal que é menor que 5%, em peso, maior que a solubilidade do produto em uma determinada temperatura e pressão.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentados na presente invenção, a formação contendo hidrocarboneto tem hidrocarbonetos líquidos e gás, e a formação contendo hidrocarboneto tem pelo menos uma permeabilidade a gás que é aumentada após a formação contendo hidrocarboneto ser colocado em contato com a composição. Em algumas modalidades, a permeabilidade do gás após colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição é aumentada em pelo menos 5 por cento (em algumas modalidades, em pelo menos 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80,

90, ou mesmo 100 por cento ou mais) em relação à permeabilidade do gás da formação antes de ser colocada em contato com a composição. Em algumas modalidades, a permeabilidade do gás é uma permeabilidade relativa. Em algumas modalidades, a permeabilidade líquida (por exemplo, óleo ou condensado) em uma formação contendo hidrocarboneto é também aumentada (em algumas modalidades, por pelo menos 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, ou mesmo 100 por cento ou mais) após a formação ser colocada em contato com a composição. Em algumas modalidades, as composições (e solventes úteis) solubilizam pelo menos parcialmente ou deslocam pelo menos parcialmente os hidrocarbonetos líquidos em uma formação contendo hidrocarboneto.

A formação contendo hidrocarbonetos contendo hidrocarbonetos líquidos e gasosos podem ter gás condensado, óleo cru ou volátil e podem compreender, por exemplo, ao menos um dentre metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano ou hidrocarbonetos superiores. O termo “óleo negro” refere-se à classe de óleo cru que tipicamente tem razões gás-óleo (GOR) menor que cerca de 2000  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (scf/stb). Por exemplo, um óleo negro pode ter uma GOR em uma faixa de cerca de 100 (18), 200 (36), 300 (53), 400 (71), ou mesmo 89  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (500 scf/stb) até cerca de 1800 (320), 1900 (338), ou mesmo 356  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (2000 scf/stb). O termo “óleo volátil” refere-se à classe de óleo cru tipicamente que tem um GOR em uma faixa entre cerca de 356 e 588  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (2000 e 3300 scf/stb). Por exemplo, um óleo volátil pode ter um GOR em uma faixa de cerca de 2000 (356), 2100 (374), ou mesmo 392  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (2200 scf/stb) até cerca de 3100 (552), 3200 (570), ou mesmo 588  $\text{m}^3/\text{m}^3$  (3300 scf/stb).

Em geral, nos métodos de tratamento apresentados na presente invenção, as quantidades de polímero fluorado e solvente (e tipo de solvente) dependem de aplicações específicas tendo em vista que as condições tipicamente variam entre os poços, em profundidades diferentes de poços específicos, e mesmo ao longo do tempo em um determinado local de um poço específico. Vantajosamente, os métodos de tratamento de acordo com a presente descrição podem ser personalizados para poços e condições específicos.

Os métodos de preparo da composição de acordo com a presente descrição incluem recepção (por exemplo, obtenção ou medição) de dados que compreendem a temperatura e pelo menos um dentre composição de hidrocarboneto ou uma composição de salmoura (incluindo o nível de saturação da salmoura e componentes da salmoura) de uma zona geológica selecionada de uma formação contendo hidrocarboneto. Esses dados podem ser obtidos ou medidos com o uso de técnicas conhecidas pelos versados na técnica. Os métodos de preparação de uma composição apresentados na presente invenção também incluem gerar uma formulação com base, pelo menos em parte, nas informações de compatibilidade referentes ao polímero fluorado, ao solvente, à temperatura, e pelo menos um dentre uma composição de hidrocarboneto ou uma

composição de salmoura da zona geológica selecionada de uma formação. Em algumas modalidades, as informações de compatibilidade compreendem informações referentes à estabilidade de fase de uma mistura do polímero fluorado, do solvente, e de uma composição de salmoura modelo, sendo que a composição de salmoura modelo é baseada, pelo menos parcialmente, na composição de salmoura da zona geológica da formação. A estabilidade de fase de uma solução ou dispersão pode ser avaliada com o uso da avaliação de comportamento de fase descrita acima. O comportamento de fase da composição e da salmoura pode ser avaliado durante um período de tempo prolongado (por exemplo, 1 hora, 12 horas, 24 horas, ou mais) para determinar se qualquer separação de fase ou turvação é observada.

Em algumas modalidades, as informações de compatibilidade compreendem informações referente à precipitação sólida (por exemplo, sais ou asfaltenos) de uma mistura de polímero fluorado, de solvente, da composição de salmoura modelo, e de uma composição de hidrocarboneto modelo, sendo que a composição de salmoura modelo é baseada, pelo menos parcialmente, em uma composição de salmoura da zona geológica de uma formação, e sendo que a composição de hidrocarboneto modelo é baseada, pelo menos parcialmente, na composição de hidrocarboneto da zona geológica de uma formação.

Adicionalmente ao uso da avaliação de comportamento de fase, é também contemplado que pode ser possível obter as informações de compatibilidade, no todo ou em parte, pela simulação em computador ou recorrendo-se às informações anteriormente determinadas, coletadas, e/ou organizadas (por exemplo, em um manual ou em uma base de dados em computador).

As formações contendo hidrocarboneto exemplificadoras que podem ser tratadas de acordo com a presente descrição incluem formações siliciclásticas (por exemplo, xisto, conglomerado, diatomite, areia, e arenito) ou carbonato (por exemplo, calcário). Tipicamente, métodos de acordo com a presente descrição podem ser usados para tratar a formação siliciclástica (incluindo métodos que usam polímeros aniônicos). Em algumas modalidades, a formação contendo hidrocarboneto é predominantemente arenito (isto é, pelo menos 50%, em peso, de arenito). Os Métodos da presente descrição podem também ser usados para tratar as formações de carbonato, por exemplo, quando a formação compreende uma pluralidade de materiais de sustentação na fratura.

Os métodos da presente descrição podem ser praticados, por exemplo, em um ambiente de laboratório (por exemplo, em uma amostra de núcleo (isto é, uma porção) da formação contendo hidrocarboneto) ou em campo (por exemplo, em uma formação subterrânea contendo hidrocarboneto situada no fundo do poço). Tipicamente, os métodos apresentados na presente invenção são aplicáveis às condições de fundo de poço que tem uma pressão em uma faixa de cerca de 100 kPa (1 bar) a cerca de 100 MPa (1000 bars) e tem uma temperatura em

uma faixa de cerca de 37,8°C (100°F) a 204°C (400°F) embora os métodos da presente invenção não sejam limitados às formações contendo hidrocarboneto que apresentam essas condições. Os versados na técnica, após analisarem a presente descrição, reconhecerão que vários fatores podem ser levados em conta na prática de qualquer um dos métodos apresentados na presente invenção incluindo, por exemplo, a força iônica da salmoura, o pH (por exemplo, uma faixa de pH de cerca de 4 a cerca de 10), e a tensão radial no furo do poço (por exemplo, cerca de 0,1 KPa (1 bar) a cerca de 100 MPa (1000 bars)).

Em campo, o contato da formação contendo hidrocarboneto com a composição aqui descrita pode ser executado com o uso de métodos (por exemplo, por bombeamento sob pressão) bem conhecidos pelos versados na técnica de óleo e gás. Pode ser usado, por exemplo, tubulação contínua para liberar a composição de tratamento em uma zona geológica específica de uma formação contendo hidrocarboneto. Em algumas modalidades de prática dos métodos da presente invenção aqui descritos pode ser desejável isolar a zona geológica (por exemplo, com obstruidores convencionais) para ser colocada em contato com a composição.

Os métodos de uso das composições aqui descritos são úteis, por exemplo, tanto em poços já existentes como em novos poços. Tipicamente, acredita-se que seja desejável possibilitar um período de fechamento após as composições aqui descritas serem colocadas em contato com as formações contendo hidrocarboneto. Demarcações no tempo exemplificadoras incluem algumas horas (por exemplo, 1 a 12 horas), cerca de 24 horas, ou mesmo alguns dias (por exemplo, 2 a 10). Após a composição ter sido mantida no local por um período selecionado, os solventes presentes em uma composição podem ser recuperados de uma formação pelo simples bombeamento de fluidos até a tubulação em um poço, tal como é comumente realizado para produção de fluidos de uma formação.

Em algumas modalidades de métodos de tratamento apresentados na presente descrição, o método compreende colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com um fluido antes de colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição, sendo que o fluido solubiliza pelo menos parcialmente e/ou desloca pelo menos parcialmente a salmoura em uma formação contendo hidrocarboneto. Em algumas modalidades, o fluido parcialmente solubiliza a salmoura. Em algumas modalidades, o fluido parcialmente desloca a salmoura. Em algumas modalidades, o fluido é substancialmente isento de polímeros fluorados. O termo "substancialmente isento de polímeros fluorados" refere-se ao fluido que pode ter um polímero fluorado em uma quantidade insuficiente para que o fluido tenha um ponto de névoa (por exemplo, quando está abaixo da sua concentração crítica de micela). Um fluido que é substancialmente isento de polímeros fluorados pode ser um fluido que tem um polímero fluorado, mas em uma quantidade insuficiente para alterar a molhabilidade de, por exemplo, uma formação contendo hidrocarboneto sob condições de fundo de poço. Um fluido que é substancialmente isento

de polímeros fluorados inclui os que têm um percentual em peso de tais polímeros tão baixo quanto 0 por cento, em peso. O fluido pode ser útil para diminuir a concentração de pelo menos um dos sais presentes na salmoura antes de introduzir a composição à formação contendo hidrocarboneto. A mudança na composição de salmoura pode alterar os resultados da avaliação de comportamento de fase (por exemplo, a combinação de uma composição com uma primeira salmoura antes da redução antecipada do fluido pode resultar na separação da fase, enquanto a combinação da composição com a salmoura após a redução antecipada do fluido pode resultar em uma fase líquida.)

Em algumas modalidades do método de tratamento apresentado da presente invenção, o fluido compreende pelo menos um dentre tolueno, diesel, heptano, octano, ou condensado. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um dentre água, metanol, etanol, ou isopropanol. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um dentre um poliol ou poliol éter, tendo, independentemente, de 2 a 25 átomos de carbono. Em algumas modalidades, os polióis úteis têm de a 25, 2 a 20, 2 a 15, 2 a 10, 2 a 8, ou mesmo 2 a 6 átomos de carbono. Os polióis úteis incluem etileno glicol, propileno glicol, poli(propileno glicol), 1,3-propanodiol, trimetilol propano, glicerol, pentaeritritol, e 1,8-octanediol. Em algumas modalidades, os éteres de poliol úteis podem ter de 3 a 25 átomos de carbono, 3 a 20, 3 a 15, 3 a 10, 3 a 8, ou mesmo de 5 a 8 átomos de carbono. Éteres de poliol exemplificadores úteis incluem éter monometílico de dietileno glicol, éter monobutílico de etileno glicol, éter monometílico de dipropileno glicol, 2-butóxi etanol, e 1-metóxi-2-propanol. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um álcool monohidróxi, éter, ou cetona tendo, independentemente, até quatro átomos de carbono. Em algumas modalidades, o fluido compreende pelo menos um dentre nitrogênio, dióxido de carbono, ou metano.

Em algumas modalidades, os solventes úteis solubilizam ou deslocam pelo menos parcialmente os hidrocarbonetos líquidos em uma formação contendo hidrocarboneto.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentado na presente invenção, a formação contendo hidrocarboneto tem pelo menos uma fratura. Em algumas modalidades, as formações fraturadas têm pelo menos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou mesmo 10 ou mais fraturas. Para uso na presente invenção, o termo "fratura" refere-se à fratura que é feita pelo homem. Em campo, por exemplo, as fraturas são tipicamente produzidas pela injeção de um fluido de fraturação na formação geológica subterrânea em uma taxa e pressão suficientes para abrir uma fratura (isto é, exceder a força da rocha).

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentado na presente invenção, sendo que colocar a formação em contato com a composição fornece um aumento em pelo menos um dentre a permeabilidade do gás ou a permeabilidade do líquido da formação, a formação é não fraturada (isto é, isenta de fratura provocada pelo homem). Vantajosamente, os métodos de tratamento apresentados na presente invenção

tipicamente fornecem um aumento em pelo menos um dentre a permeabilidade do gás ou a permeabilidade do líquido da formação sem fraturação da formação.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento apresentados na presente invenção, nos quais a formação contendo hidrocarboneto tem pelo menos uma fratura, a fratura tem uma pluralidade de materiais de sustentação na mesma. Antes de serem liberados na fratura, os materiais de sustentação podem ser tratados com um polímero fluorado (por exemplo, um tensoativo aniônico fluorado) ou podem ser sem tratamento (por exemplo, podem compreender menos que 0,1%, em peso, de polímero fluorado, com base no peso total da pluralidade de materiais de sustentação). Os materiais de sustentação exemplificadores conhecido na técnica incluem os produzidos a partir de areia (por exemplo, areias de Ottawa, Brady ou Colorado, também chamadas de areias brancas e castanhas que tem várias razões), areia revestida com resina, bauxita sinterizada, cerâmicas (isto é, vidro, cerâmicas cristalinas, vitrocerâmicas, e combinações dos mesmos), termoplásticos, materiais orgânicos (por exemplo, cascas de nozes esmagadas ou trituradas, cascas de semente, caroços de fruta, e madeira processada), e argila. Os materiais de sustentação de areia estão disponíveis, por exemplo, junto à Badger Mining Corp., Berlin, WI, EUA; Borden Chemical, Columbus, OH, EUA; e Fairmont Minerals, Chardon, OH, EUA. Os materiais de sustentação termoplásticos estão disponíveis, por exemplo, junto à Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA; e BJ Services, Houston, TX, EUA. Os materiais de sustentação à base de argila estão disponíveis, por exemplo, junto à CarboCeramics, Irving, TX, EUA; e Saint-Gobain, Courbevoie, França. Os materiais de sustentação de cerâmica sinterizados com bauxita estão disponíveis, por exemplo, junto à Borovichi Refractories, Borovichi, Rússia; 3M Company, St. Paul, MN, EUA. CarboCeramics; e Saint-Gobain, Courbevoie. Os materiais de sustentação de bolha de vidro e microesfera estão disponíveis, por exemplo, junto à Diversified Industries, Sidney, British Columbia, Canadá; e 3M Company.

Em algumas modalidades dos métodos de tratamento das formações fraturadas, os materiais de sustentação formam obturadores no interior da formação e/ou furo do poço. Os materiais de sustentação podem ser selecionados para serem quimicamente compatíveis com os solventes e com as composições aqui descritas. O termo “material de sustentação”, para uso na presente invenção inclui materiais de sustentação de fratura introduzíveis na formação como parte de um tratamento de fratura hidráulica e particulado de controle de areia introduzível no furo do poço/formação como parte de um tratamento de controle de areia, como um gravel pack ou frac pack.

Em algumas modalidades, os métodos apresentados na presente descrição incluem colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição durante ou após a fraturação da formação contendo hidrocarboneto.

Em algumas modalidades de métodos de tratamento de formações fraturadas, a quantidade da composição introduzida na formação fraturada é baseada, pelo menos parcialmente, no volume da(s) fratura(s). O volume de uma fratura pode ser medido com o uso de métodos conhecidos na técnica (por exemplo, pela realização de testes de pressão temporária de um poço fraturado). Tipicamente, quando a fratura é criada em uma formação subterrânea contendo hidrocarboneto, o volume da fratura pode ser estimado com o uso pelo menos um dos volumes conhecidos de fluido de fraturação ou uma quantidade conhecida de material de sustentação usado durante a operação fraturante. Pode ser usado tubulação contínua, por exemplo, para liberar a composição de tratamento em uma fratura específica. Em algumas modalidades de prática dos métodos da presente invenção pode ser desejável isolar a fratura (por exemplo, com obstruidores convencionais) para que seja colocada em contato com a composição de tratamento.

Em algumas modalidades, nas quais a formação tratada de acordo com os métodos aqui descritos tem pelo menos uma fratura, a fratura tem uma condutividade, e após a composição entrar em contato com ao menos uma das fraturas ou pelo menos uma porção da pluralidade de materiais de sustentação, a condutividade da fratura é aumentada (por exemplo, em 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, ou mesmo em 300 por cento).

Com referência à FIGURA 1, uma plataforma de óleo marítima exemplificadora é esquematicamente ilustrada e, em geral, designada 10. Uma plataforma semi-submersível 12 é centralizada e submergida sobre uma formação contendo hidrocarboneto 14 localizada abaixo do fundo do mar 16. O duto submarino 18 se estende a partir do deck 20 da plataforma 12 para a instalação da cabeça do poço 22 incluindo, por exemplo, os conjuntos de preventores 24. A plataforma 12 é mostrada com o aparelho de içamento 26 e a torre 28 para elevar e abaixar as colunas de tubulação como a coluna de trabalho 30.

O furo do poço 32 se estende através de várias camadas da Terra incluindo a formação contendo hidrocarbonetos 14. O compartimento 34 é cimentado no interior do furo do poço 32 com cimento 36. A coluna de trabalho 30 pode incluir várias ferramentas incluindo, por exemplo, montagem de tela com controle de areia 38 que fica posicionada no interior do furo do poço 32 adjacente à formação contendo hidrocarboneto 14. Ainda, estendendo-se a partir da plataforma 12 através do furo do poço 32 encontra-se o tubo de liberação do fluido 40 tendo uma seção de descarga de fluido ou gás 42 posicionada adjacente à formação contendo hidrocarboneto 14, mostrada na zona de produção 48 entre os obturadores 44 e 46. Quando se deseja tratar a região de formação contendo hidrocarboneto 14 próxima ao furo do poço adjacente à zona de produção 48, a coluna de trabalho 30 e o tubo de liberação do fluido 40 são abaixados através compartimento 34 até que o conjunto de tela de controle de areia 38 e a seção de descarga de fluido 42 sejam posicionados adjacentes à região de formação contendo hidrocarboneto 14

próxima ao furo do poço 14 incluindo perfurações 50. Consequentemente, a composição aqui descrita é bombeada para baixo do tubo de distribuição 40 para, progressivamente, tratar a região de formação contendo hidrocarboneto 14 próxima ao furo do poço.

Embora o desenho descreva uma operação marítima, o versado na técnica irá reconhecer que os métodos para tratamento de uma zona de produção de um furo do poço são, da mesma forma, bem apropriados para o uso em operações em terra. Ainda, embora o desenho descreva um poço vertical, o versado na técnica irá reconhecer, também, que os métodos para o tratamento do furo do poço da presente invenção são, da mesma forma, bem apropriados para o uso em poços fora do padrão, poços inclinados ou poços horizontais.

As vantagens e outras modalidades dos métodos da presente invenção são, ainda, ilustradas pelos exemplos a seguir, porém os materiais e quantidades particulares destes citados nestes exemplos, bem como outras condições e detalhes, não devem ser interpretados indevidamente como limitadores desta invenção. Exceto onde especificado em contrário, todas as partes, porcentagens, razões, etc. nos exemplos e no restante do relatório descritivo estão em peso. Nas tabelas, “nd” significa não-determinado.

#### Exemplos

##### Polímeros fluorados

O polímero fluorado 1 era um polímero fluorado não-iônico obtido junto à de Omnova Solutions Inc., Fairlawn, Ohio, EUA, sob a designação comercial “POLYFOX PF-159A”.

O polímero fluorado 2 era um polímero aniônico fluorado obtido junto à de Omnova Solutions Inc., Fairlawn, Ohio, EUA, sob a designação comercial “POLIFOX PF-156A”.

O polímero fluorado 3 era um polímero aniônico fluorado obtido junto à de Omnova Solutions Inc., Fairlawn, Ohio, EUA, sob a designação comercial “POLIFOX PF-136A”.

O polímero fluorado comparativo A era um fluoropolímero catiônico diluível em água para tratamentos de superfície porosa, obtido junto à E. I. du Pont de Nemours e Co., Wilmington, Delaware, EUA, sob a designação comercial “ZONYL 8740”.

O material fluorado comparativo B era um tensoativo fluorado não-iônico representado pela fórmula  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{2-4}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$  obtido a partir de E. I. du Pont de Nemours e Co., sob a designação comercial “ZONYL FSO”.

##### Salmouras

Água (92,25%), 5,9% de cloreto de sódio, 1,6% de cloreto de cálcio, 0,23% de hexaidrato cloreto de magnésio, e 0,05% de cloreto de potássio foram combinado para obtenção da salmoura 1.

Água (97%) e 3% de cloreto de potássio foram combinado para se obter a salmoura 2.

##### Avaliações de compatibilidade

Um polímero fluorado (0,06 grama (g)) e solventes (solvente A e solvente B) foram adicionados ao frasco para preparar uma amostra (quantidade total de 3 g, 2%, em

peso, de polímero fluorado). A salmoura foi adicionada ao frasco, e o frasco foi colocado em um banho aquecido a 135°C durante 15 minutos. O frasco foi removido do banho, e, então, imediatamente inspecionado visualmente para determinar se a amostra era uma fase.

- 5 O polímero fluorado, os solventes, e a salmoura usados para cada Avaliação de Compatibilidade são mostrados na Tabela 1 (abaixo).

Tabela 1

| Polímero Fluorado | Solvente A<br>(% em peso)     | Solvente B<br>(% em peso)                 | Salmoura<br>(Quantidade) | Resultado                       |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 1                 | Propileno glicol<br>(PG) (69) | Isopropanol (álcool<br>isopropílico) (29) | 1<br>(1 grama)           | Uma fase                        |
| 2                 | PG (69)                       | Álcool isopropílico (29)                  | 1<br>(1 grama)           | Levemente nebulosa,<br>uma fase |
| 3                 | PG (69)                       | Álcool isopropílico (29)                  | 2<br>(0,75 grama)        | Uma fase                        |
| A                 | PG (69)                       | Álcool isopropílico (29)                  | 1<br>(1 grama)           | Uma fase                        |
| 1                 | Metanol (98)                  | Não usado                                 | 1<br>(1 grama)           | Duas fases                      |
| 2                 | Metanol (98)                  | Não usado                                 | 1<br>(1 grama)           | Duas fases,<br>Precipitação     |
| 3                 | Metanol (98)                  | Não usado                                 | 1<br>(1 grama)           | Duas fases,<br>Precipitação     |
| B                 | Metanol (98)                  | Não usado                                 | 1<br>(1 grama)           | Uma fase                        |

Exemplo 1 a 3 e exemplos comparativos A, B e C

Preparação da composição:

- 10 Um polímero fluorado e dois solventes (solvente A e solvente B) foram combinados para produzir 600 gramas de uma solução de 2%, em peso, de polímero fluorado. Os componentes foram misturados com o uso de um agitador magnético e uma barra de agitação magnética. Os polímeros fluorados, solventes, e quantidades (em %, com base no total de peso da composição usada nos exemplos 1 a 3 e Exemplos
- 15 Comparativos A a C são mostrados na Tabela 2, abaixo.

Tabela 2

| Exemplo     | Polímero Fluorado | Solvente A | Solvente B               |
|-------------|-------------------|------------|--------------------------|
| 1           | 1 (2)             | PG (69)    | Álcool isopropílico (29) |
| 2           | 2 (2)             | PG (69)    | Álcool isopropílico (29) |
| 3           | 3 (2)             | PG (69)    | Álcool isopropílico (29) |
| Ex. comp. A | A (2)             | PG (69)    | Álcool isopropílico (29) |

|             |        |         |                          |
|-------------|--------|---------|--------------------------|
| Ex. comp. B | B (2)  | PG (69) | Álcool isopropílico (29) |
| Ex. comp. C | nenhum | PG (70) | Álcool isopropílico (30) |

#### Estrutura de encharcamento do núcleo:

Um diagrama esquemático de um aparelho de encharcamento de núcleo 100 usado para determinar a permeabilidade relativa da amostra de substrato (isto é, núcleo) é mostrado na FIGURA 2. O aparelho de encharcamento de núcleo 100 incluído nas bombas de deslocamento positivo (Modelo nº 1458; obtido junto à General Electric Sensing, Billerica, MA, EUA) 102 para injetar fluido 103 a uma taxa constante nos acumuladores de fluido 116. Portas de pressão múltiplas 112 sobre o suporte de núcleo de alta pressão 108 (Modelo tipo Hassler UTPT-1x8-3K-13 obtidas junto à Phoenix, Houston, TX, EUA) foram usadas para medir a queda de pressão ao longo das quatro seções (5,08 cm (2 polegadas) em cada comprimento) do núcleo 109. Uma porta de pressão adicional 111 sobre o suporte do núcleo 108 foi usada para medir a queda de pressão ao longo de todo o comprimento (20,32 cm (8 polegadas)) do núcleo 109. Dois reguladores de contrapressão (Modelo nº BPR-50; obtido junto à Temco, Tulsa, OK, EUA) 104, 106 foram usados para controle da pressão do fluxo a montante 106 e a jusante 104 do núcleo 109.

O fluxo de fluido foi até um núcleo vertical para evitar a segregação da gravidade do gás. Suporte do núcleo de alta pressão 108, reguladores de contrapressão 106, acumuladores de fluido 116, e sonda foram colocados dentro de um forno com temperatura e pressão controladas 110 (modo CC 1406F; classificação máxima de temperatura de 343°C (650°F) obtida a partir de SPX Corporation, Williamsport, AP) a 135°C (275°F). A taxa de fluxo máximo de fluido foi de 7.000 mL/h.

#### Núcleos:

A amostra de núcleo foi cortada de um bloco de arenito Berea. Um núcleo foi usado para cada um dos exemplos 1 a 3 e para cada um dos Exemplos Comparativos A a C. As propriedades para cada um dos núcleos usados são mostradas na Tabela 3, abaixo.

Tabela 3

|                    | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | C.E. A | C.E. B | C.E. C |
|--------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Diâmetro, cm       | 2,5   | 2,6   | 2,5   | 2,5    | 2,5    | 2,6    |
| Comprimento, cm    | 14,6  | 14,6  | 14,6  | 14,6   | 14,6   | 14,6   |
| Volume de Poro, mL | 13,5  | 14,7  | 13,5  | 13,4   | 13,4   | 15,2   |
| Porosidade, %      | 19    | 19,4  | 19    | 19     | 19,0   | 19,4   |

A porosidade foi medida com o uso de um método de expansão de gás. O volume de poro é o produto do volume a granel e da porosidade.

#### Composição condensada sintética:

Um fluido de gás sintético condensado contendo 93 mol por cento de metano, 4 mol por cento de n-butano, 2 mol por cento de n-decano, e 1 mol por cento de n-

pentadecano foi usado para a avaliação do encharcamento do núcleo. Os valores aproximados para várias propriedades do fluido são relatados na Tabela 4, abaixo.

Tabela 4

|                                     |                          |
|-------------------------------------|--------------------------|
| Ponto de Orvalho, Pa (psig)         | $2,9 \times 10^7$ (4200) |
| Pressão do núcleo, Pa (psig)        | $1,0 \times 10^7$ (1500) |
| Vazamento de Líquido (V/Vt) %       | 3,2                      |
| Viscosidade do Gás, mPa.s (cP)      | 0,017 (0,017)            |
| Viscosidade do óleo, mPa.s (cP)     | 0,22 (0,22)              |
| Tensão Interfacial mN/cm (dinas/cm) | 0,05 (5,0)               |

Procedimento de encharcamento de núcleo:

5 Os núcleos descritos na tabela 3 foram secos por 72 horas em um forno de laboratório padrão a 95°C e, então, foram envolvidos com papel alumínio e tubo termo retrátil (obtido sob designação comercial de "TEFLON HEAT SHRINK TUBING" junto à Zeus, Inc., Orangeburg, SC, EUA). Novamente com referência à FIGURA 2, o núcleo embalado 109 foi colocado no suporte do núcleo 108 dentro do forno 110 a 24°C (75°F). Uma sobrecarga de pressão de  $2,3 \times 10^7$  Pa (3400 psig) foi aplicada. A permeabilidade inicial do gás de fase única foi medida com o uso de nitrogênio a uma taxa de pressão de fluxo de  $8,3 \times 10^6$  PA (1200 psig).

15 A salmoura (salmoura 1 ou salmoura 2) foi introduzida no núcleo 109 mediante o seguinte procedimento. A extremidade de saída do suporte do núcleo foi conectada a uma bomba de vácuo e um vácuo total foi aplicado por 30 minutos com a entrada fechada. A entrada foi conectada à bureta com a salmoura dentro. A saída foi fechada e a entrada foi aberta para permitir que um volume conhecido de salmoura fluísse para o núcleo. Por exemplo, uma saturação de salmoura de 26% (isto é, 26% do volume do poro do núcleo foi saturado com salmoura) foi estabelecida ao se permitir que 5,3 mL de salmoura fluíssem para o interior do núcleo antes do valor de entrada ser fechado. A permeabilidade foi medida na saturação da água pela fluência de nitrogênio a  $8,3 \times 10^6$  Pa (1200 psig) e 24°C (75°F).

25 Com referência novamente à FIGURA 2, o núcleo embalado 109 no suporte do núcleo 108 foi colocado dentro do forno 110 a 135°C (275°F) durante algumas horas para permitir que alcance a temperatura do reservatório. O fluido de gás condensado sintético descrito acima foi, então, introduzido a um fluxo de cerca de 690 mL/h até que o estado de equilíbrio tenha sido estabelecido. O regulador de contrapressão a montante 106 foi estabelecido a cerca de  $3,38 \times 10^7$  Pa (4900 psig), acima da pressão do ponto de condensação do fluido, e o regulador de contrapressão a jusante 104 foi estabelecido a cerca de  $3,38 \times 10^7$  Pa (1500 psig). A permeabilidade relativa do gás antes do tratamento foi, então, calculada a partir da queda de pressão do estado de equilíbrio. A composição fluorada foi, então, injetada dentro do núcleo. Após terem sido injetados pelo menos 20 volumes de poros, a composição fluorada foi mantida no núcleo a 135°C (275°F) por cerca de 15 horas. O fluido condensado de gás sintético descrito acima foi, então,

introduzido novamente a um fluxo de cerca de 690 mL/hora com o uso de uma bomba de deslocamento positivo 102 até que um estado de equilíbrio fosse alcançado (cerca de 150 a 200 volumes dos poros). A permeabilidade do gás relativa após o tratamento foi, então, calculada a partir da queda de pressão do estado permanente. Para os exemplos 1, o núcleo deixado permanecer na presença do condensado sintético por 3 dias, e foi realizado um segundo encharcamento do núcleo. No exemplo 3 e nos Exemplo Comparativo C, o núcleo foi deixado na presença das composições condensadas sintéticas durante cerca de 24 horas antes de ser realizado um segundo encharcamento do núcleo. No exemplo 2, o núcleo foi deixado permanecer na presença das composições condensadas sintéticas por cerca de 3 horas antes de ser realizado um segundo encharcamento do núcleo e, então, deixado permanecer na presença do condensado por cerca de 3 dias antes da realização de um terceiro encharcamento do núcleo.

Após as medições de permeabilidade relativa, foi injetado gás metano usando-se uma bomba de deslocamento positivo 102 para deslocar o condensado e medir a permeabilidade final do gás de fase única do estudo.

Nos exemplos 1 a 3 e Exemplos Comparativos A a C, a permeabilidade de gás de fase única inicial, medida após a saturação da salmoura, a salmoura e a saturação da salmoura, a permeabilidade relativa do gás antes do tratamento com a composição fluorada, a permeabilidade relativa do gás após o tratamento (nos tempos descritos acima), e a razão entre as permeabilidades relativas do gás após e antes do tratamento (isto é, fator de aprimoramento) são relatadas na Tabela 5, abaixo.

Tabela 5

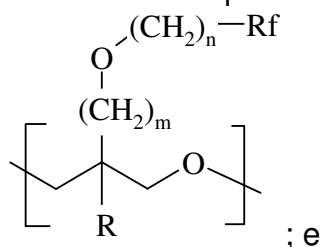
|                                                    | 1               | 2                     | 3               | C.E. A     | C.E. B     | C.E. C      |
|----------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------|------------|-------------|
| Permeabilidade do gás, millidarcy (DM)             | 134,4           | 296,7                 | 137,3           |            | 132,2      | 357,5       |
| Salmoura (saturação)                               | 1<br>(26%)      | 1<br>(26%)            | 2<br>(20%)      | 1<br>(26%) | 1<br>(26%) | 1<br>(26%)  |
| Permeabilidade relativa do gás antes do tratamento | 0,061           | 0,062                 | 0,068           | 0,068      | 0,064      | 0,069       |
| Permeabilidade relativa do gás após o tratamento   | 0,122/<br>0,100 | 0,127/0,102/<br>0,085 | 0,142/<br>0,112 | Ligado     | 1,04       | 0,115/0,099 |
| Fator de Aperfeiçoamento                           | 1,96/<br>1,61   | 2,05/1,65/<br>1,37    | 2,09/1,65       |            | 1,63       | 1,67/1,43   |

Os versados nessas técnicas podem realizar inúmeras modificações e alterações nesta descrição, sem que se abandonem o âmbito e escopo da descrição. Além disso, deve-se compreender que esta invenção não deve limitar-se indevidamente às modalidades ilustrativas ora apresentadas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método de tratamento de uma formação contendo hidrocarboneto, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição que compreende solvente e um polímero fluorado, em que o polímero fluorado compreende unidades que tem a fórmula:



pelo menos um grupo hidrofílico,

em que

cada Rf representa, independentemente, um grupo fluoroalquila tendo de 1 a 4 átomos de carbono;

cada R é independentemente hidrogênio, alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono, ou

$-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Rf}$ ;

cada m é, independentemente, 1, 2, ou 3; e

cada n é, independentemente, 0, 1, 2, ou 3;

em que a formação contendo hidrocarboneto é pelo menos uma dentre uma formação siliciclástica ou formação fraturada que compreende uma pluralidade de materiais de sustentação em uma fratura.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero fluorado compreende uma pluralidade de grupos alquilenóxi tendo de 2 a 4 átomos de carbono.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos uma porção da pluralidade de grupos alquilenóxi está presente nos segmentos representados pela fórmula:

$-\text{[EO]}_p-\text{[HAO]}_q-\text{[EO]}_p-$ ; ou

$-\text{[HAO]}_q-\text{[EO]}_p-\text{[HAO]}_q-$ ,

em que

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

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

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ , ou

$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ ;

cada p é, independentemente, um número inteiro de 1 a cerca de 250; e

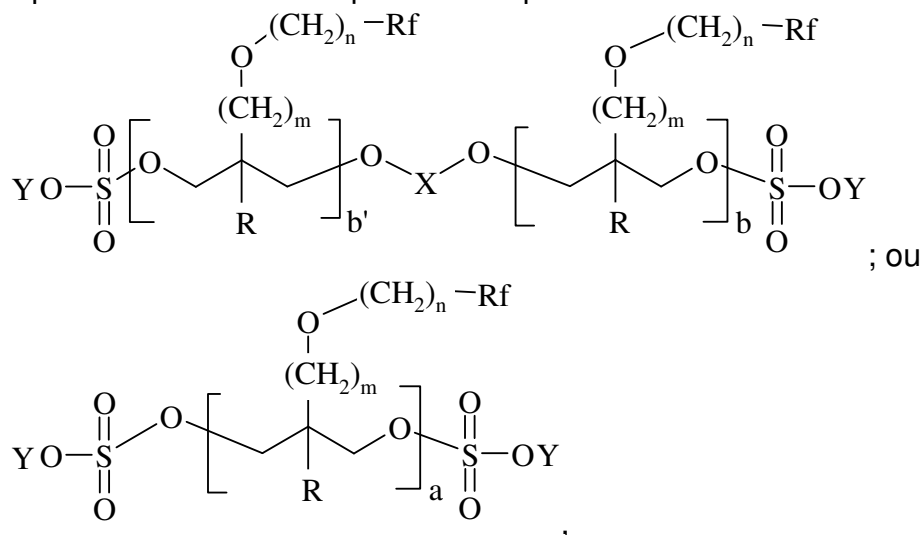
cada q é, independentemente, um número inteiro de 0 a cerca de 55.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3,

**CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero fluorado compreende pelo menos um dentre  $-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ ,  $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OY})_2$ ,  $(-\text{O})_2-\text{P}(\text{O})(\text{OY})$ ,  $-\text{SO}_3\text{Y}$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{Y}$ , ou  $-\text{CO}_2\text{Y}$ , e onde Y é hidrogênio ou um contra-cátion.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato

de que o polímero fluorado é representado pela fórmula:



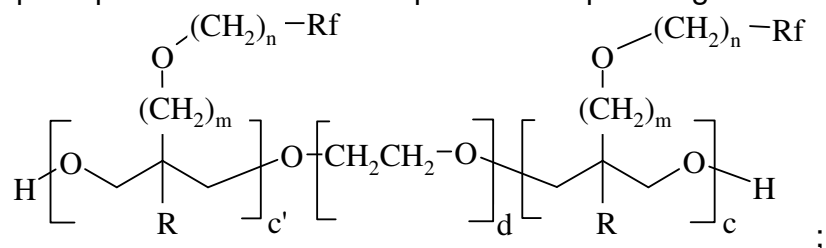
em que

a tem um valor de 2 a cerca de 10;

b e b' tem, cada um, independentemente, um valor de 0 a 5, com a condição de que  $b + b'$  é pelo menos 2;

X é alquilenos opcionalmente interrompido por -O- ou -S-; e cada Y é, independentemente, hidrogênio ou um contra-cátion.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero fluorado é representado pela seguinte fórmula:



em que

c e c' tem cada um, independentemente, um valor de 0 a 5, com a condição de que c + c' seja pelo menos 2;

d é um número inteiro de cerca de 5 a cerca de 50.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada Rf é, independentemente, fluoroalquila que tem até 2 átomos de carbono.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente compreende pelo menos um dentre poliol ou poliol éter tendo, independentemente, de 2 a 25 átomos de carbono.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente compreende pelo menos um dentre água, um álcool monohidróxi, um éter, ou uma cetona, tendo, cada um, independentemente, até 4 átomos de carbono.

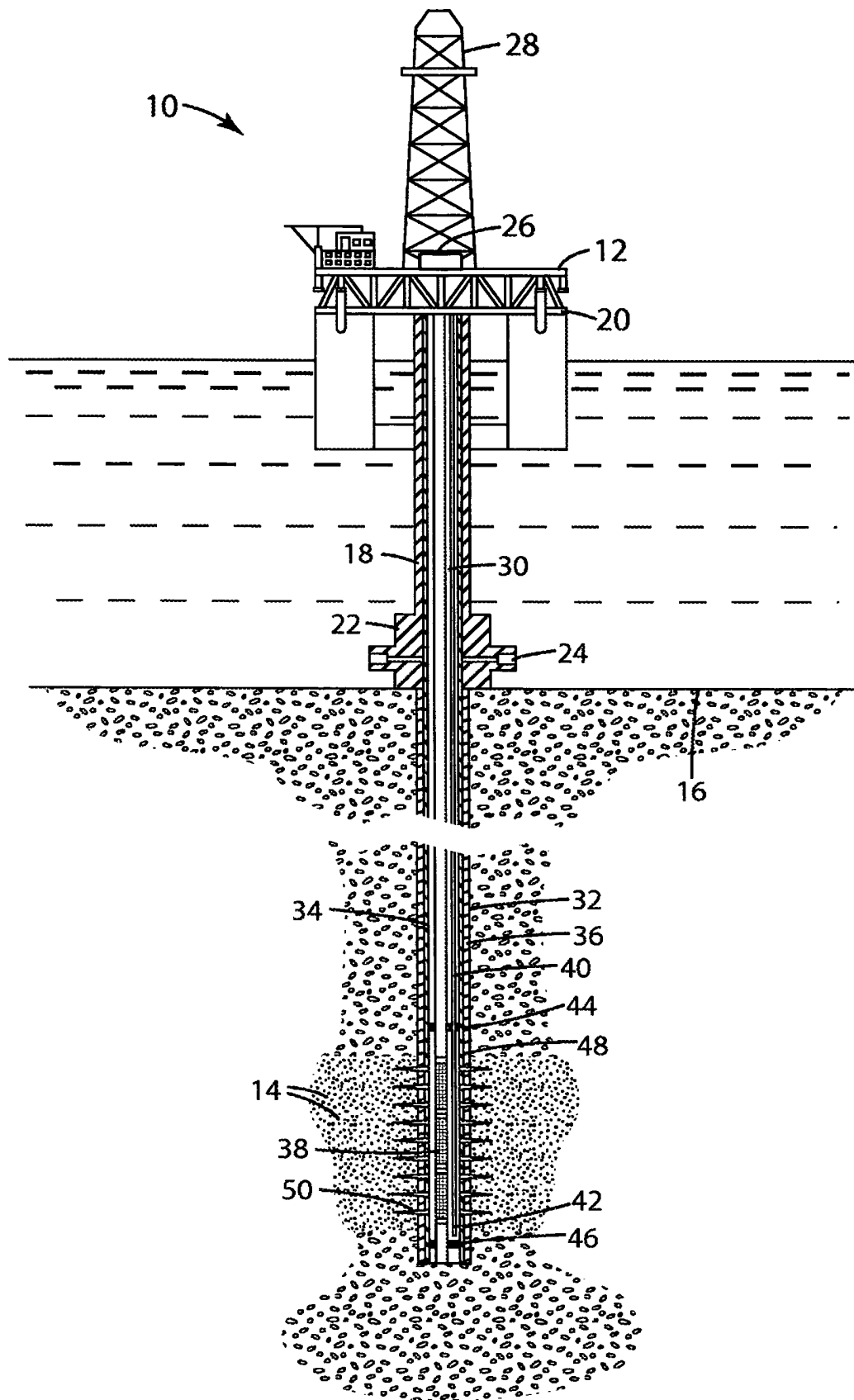
10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a formação contendo hidrocarboneto tem salmoura.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente pelo menos solubiliza pelo menos parcialmente ou desloca pelo menos parcialmente a salmoura na formação contendo hidrocarboneto.

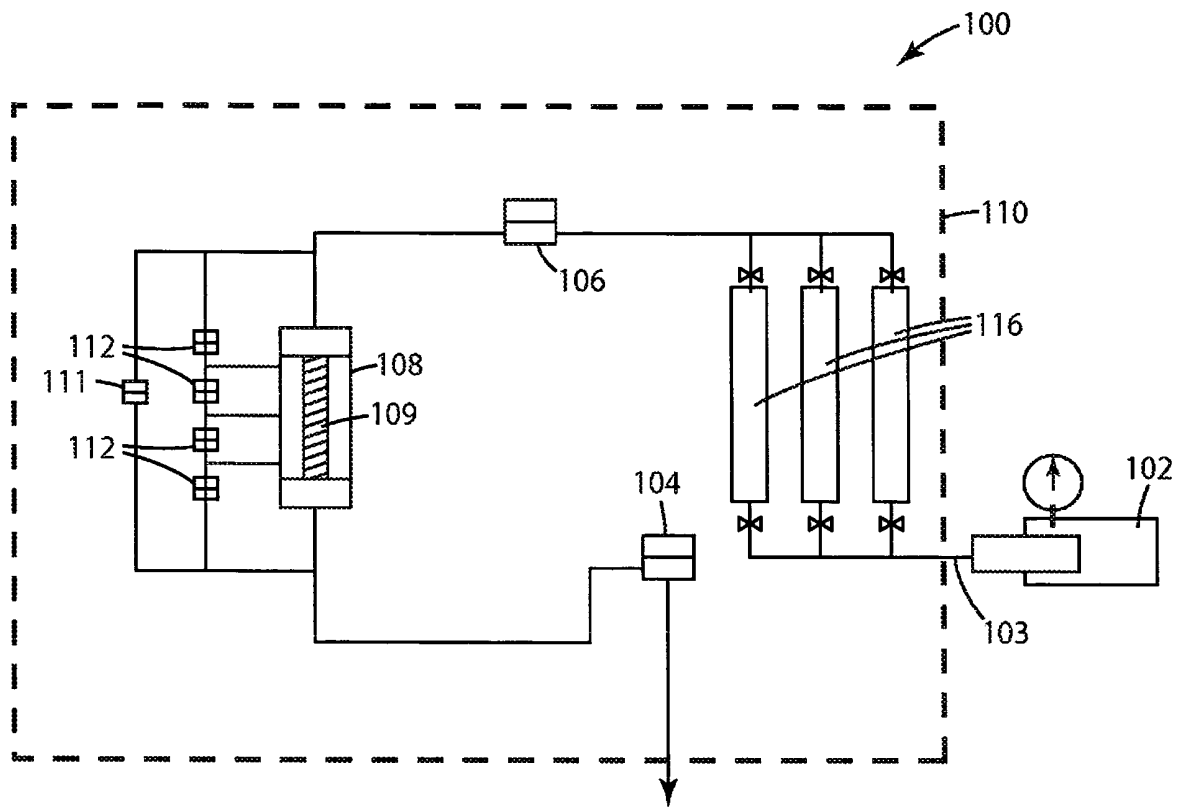
12. Método, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende adicionalmente colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com um fluido antes de colocar a formação contendo hidrocarboneto em contato com a composição, em que o fluido é substancialmente isento de polímeros fluorados, e em que o fluido pelo menos solubiliza parcialmente ou desloca parcialmente a salmoura na formação contendo hidrocarboneto.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a formação contendo hidrocarboneto tem pelo menos uma fratura, e em que a fratura tem uma pluralidade de materiais de sustentação na mesma.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a formação contendo hidrocarboneto é predominantemente arenito.



*Fig. 1*



*Fig. 2*