



PI04001885
PI04001885

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0400188-5

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0400188-5

(22) Data do Depósito: 09/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 07/12/2004

(51) Classificação Internacional: C09K 7/00; E21B 33/138

(30) Prioridade Unionista: 10/03/2003 US 10/386,160

(54) Título: "FLUIDO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA EM POÇO DE ÓLEO OU GÁS E MÉTODO PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA".

(73) Titular: BJ SERVICES COMPANY, Sociedade Norte Americana. Endereço: 5500 NW Central Drive, Houston, TX 77092, Estados Unidos (US).

(72) Inventor: LEONARD J. KALFAYAN; JEFFREY C. DAWSON

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 09/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em: 9 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FLUIDO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA EM POÇO DE ÓLEO OU GÁS E MÉTODO PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA".**

5 Campo da Invenção

Esta invenção refere-se, de um modo geral, aos métodos e composições para modificar a permeabilidade de formações subterrâneas. Em particular, esta invenção refere-se aos métodos e composições para reduzir seletivamente a produção de água de formações subterrâneas; a composição sendo um fluido de tratamento de controle de água contendo uma macromolécula de modificador da permeabilidade relativa (RPM) e um composto de organossilício.

Fundamento da Invenção

A produção de água e fluidos aquosos a partir de poços de óleo e gás é um fenômeno comum que dá surgimento a uma variedade de problemas. Por exemplo, a produção de água tipicamente reduz a quantidade de óleo e/ou gás que pode ser, no fim, recuperada de um poço, visto que a água toma o lugar dos outros fluidos que podem fluir ou ser retirados do poço. Assim, a produção de água a partir de poços de óleo e gás causa desvantagens econômicas significativas. As altas taxas de água causam uma redução na produtividade do poço e um aumento nos gastos de operação. Além disso, os custos de operação associados com a remoção da água produzida em um modo ambientalmente seguro tipicamente aumentam com o volume de água produzida, desse modo aumentando a quantidade de início de hidrocarbonetos que devem ser produzidos a fim de continuar a produção econômica do poço.

A Patente U.S. Nº 6.228.812 descreve um tratamento químico que reduz seletivamente a produção de água. Tal tratamento emprega modificadores da permeabilidade relativa (RPMs). O uso de RPMs oferece diversas vantagens. Por exemplo, o uso de RPMs reduz os custos, visto que as substâncias químicas são usadas em quantidades limitadas e o tratamento não requer isolamento zonal. Além disso, o uso de RPMs impõe baixo risco, visto que o polímero reduz a permeabilidade à água sem afetar a permeabi-

lidade ao óleo. Ademais, os RPMs são simples de aplicar e não requerem equipamento caro, tal como as sondas, para a sua aplicação.

Entretanto, mesmo os RPMs mais superiores não são certos de conferir eficácia de longa duração, nem exibem um alto grau de resistência ao fluxo de água em relação ao fluxo de óleo, especialmente quando a permeabilidade da formação eleva-se acima de 1 Darcy. Novos sistemas de RPMs são necessitados para aplicações de maiores permeabilidades.

Sumário da Invenção

As composições úteis para a modificação seletiva da permeabilidade de formações subterrâneas, para reduzir ou substancialmente eliminar a quantidade de água produzida a partir de poços de óleo e/ou de gás, compreendem uma macromolécula de modificador da permeabilidade relativa (RPM), capaz de impedir a produção de água, e um composto de organossilício. As composições da invenção reduzem ou eliminam a produção de água em um poço de óleo ou gás, sem afetar substancialmente a produção de hidrocarbonetos.

São adequados como o RPM os homopolímeros e os copolímeros de acrilamida, opcionalmente tendo sido sulfonados ou quaternizados, o álcool polivinílico, o polissiloxano, ou um polímero hidrofílico selecionado a partir de gomas naturais e seus derivados quimicamente modificados.

Em uma modalidade preferida, o composto de organossilício é da fórmula:



em que R é um halogênio, hidrogênio, ou um radical amina que pode ser substituído com hidrogênio, radicais orgânicos, ou grupos sílica, R₁ é hidrogênio, uma amina, ou um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono, e R₂ e R₃ são hidrogênio ou halogênios iguais ou diferentes, alquila, alquenila, arila ou aminas tendo 1 a 50 átomos de carbono; ou



em que R_4 , R_5 e R_6 são independentemente selecionados de hidrogênio, amina, halogênio, alcóxido, e radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono, desde que nem todos de R_4 , R_5 e R_6 sejam hidrogênio, e R_7 é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono.

- 5 O composto de organossilício aumenta a resistência ao fluxo e é acreditado ligar-se ao polímero de RPM, bem como às superfícies minerais da formação. Como um resultado, a faixa eficaz de aplicação de permeabilidades do RPM é significativamente expandida com as novas composições.

10 As composições da invenção são projetadas para distribuição tanto sobre a rocha do reservatório quanto nas águas salgadas do reservatório. Tal comportamento resulta na redução significativa da permeabilidade nos ambientes ricos em água.

Vantajosamente, o método e as composições descritos não são relativamente prejudiciais à permeabilidade ao óleo, por exemplo, em arenito saturado com óleo, ao mesmo tempo em que exibem a capacidade de diminuir a permeabilidade à água substancialmente em zonas saturadas com água. Portanto, as composições descritas podem ser aplicadas com êxito a uma zona produtiva, sem a necessidade de isolamento mecânico no furo do poço. Será entendido, com o benefício desta descrição, que o isolamento mecânico, tal como o isolamento da seção produtora de água ou das perfurações, pode ser empregado se assim desejado, entretanto, tais medidas podem adicionar custos significativos a um tratamento de controle de água. Conseqüentemente, os tratamentos utilizando o método e as composições descritas sem o isolamento mecânico são consideravelmente menos caros do que os métodos convencionais que requerem tais medidas.

Em um aspecto, é descrito um método para tratar uma formação subterrânea, incluindo introduzir uma composição aquosa na formação, em que a concentração de RPM na composição aquosa é entre de aproxima-

damente 100 a aproximadamente 80.000 ppm, preferivelmente de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 ppm, e a concentração de composto de organossilício é entre de aproximadamente 500 a aproximadamente 20.000 ppm. Embora não pretendendo estar ligado a qualquer teoria, é acreditado que o composto de organossilício é capaz de ligar-se tanto ao RPM bem como aos minerais de substrato da formação no poço.

A invenção tem aplicabilidade particular nestas situações onde a permeabilidade da formação no poço de óleo ou gás é entre de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8.000 md. Ademais, os minerais de substrato da formação podem incluir o quartzo, a argila, a argila xistosa, o silte, o sílex córneo, o zeólito, ou uma combinação destes.

Na prática deste método, a composição é um fluido de tratamento de controle de água que pode opcionalmente ser um fluido de estimulação. O fluido de tratamento de controle de água pode ser introduzido na formação subterrânea antes de, juntamente com, ou seguindo um tratamento de fluido de fratura hidráulica ou estimulação.

Em uma modalidade, a composição da invenção pode ser usada para contatar a formação subterrânea e reduzir substancialmente a permeabilidade à água dentro da formação, sem reduzir substancialmente a permeabilidade ao óleo dentro da formação. Em uma outra modalidade, a composição da invenção pode ser usada para contatar a formação subterrânea, de modo que tenha um fator de resistência pós-tratamento para a água de mais do que, ou igual a, aproximadamente 5 e um fator de resistência pós-tratamento para o óleo de menos do que 2, como medido através de um núcleo de Berea, tal como aproximadamente 2,5 cm de diâmetro por aproximadamente 4 cm de comprimento e tendo uma permeabilidade ao nitrogênio de aproximadamente 1000 md, cada um dos fatores de resistência para a água e o óleo sendo medido em uma vazão laminar estável em pressão constante.

30 Breve Descrição dos Desenhos

A fim de entender mais completamente os desenhos referidos aqui, uma breve descrição de cada desenho é apresentada, em que:

A Figura 1 ilustra os resultados obtidos pelo uso de um fluido de tratamento de água contendo 3% de RPM e 0,5% de uma solução aquosa contendo aproximadamente 50% de composto de organossilício em um núcleo de Berea de alta permeabilidade. Como usado aqui, todas as porcentagens são porcentagens em peso, a não ser que de outro modo observado.

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos pelo uso de um fluido de tratamento de água contendo 4% de RPM e 0,3% de uma solução aquosa contendo aproximadamente 50% de composto de organossilício em um núcleo de Berea de alta permeabilidade.

A Figura 3 ilustra os resultados obtidos pelo uso de um fluido de tratamento de água contendo 5% de RPM e 0,5% de uma solução aquosa contendo aproximadamente 50% de composto de organossilício em um núcleo de Berea de alta permeabilidade.

Cada uma das figuras demonstra que o tratamento de um poço de óleo ou gás com o sistema aquoso da invenção significativamente reduz o fluxo de água em relação ao fluxo de óleo em núcleos de permeabilidade muito alta.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

As composições aquosas da invenção, descritas aqui, podem ser utilizadas em métodos de tratamento de poços para reduzir seletivamente a permeabilidade de uma formação subterrânea à água, enquanto que ao mesmo tempo deixam virtualmente inalterada a permeabilidade ao óleo da formação. Em uma modalidade preferida, o fator de resistência pós-tratamento para a água é maior do que, ou igual a, 5,0, preferivelmente em excesso de 9 ou mais. Além disso, as composições descritas, quando introduzidas em uma formação, tendem a exibir uma alta resistência à remoção a partir de áreas da formação contendo água, com o tempo.

As composições aquosas da invenção contêm um modificador da permeabilidade relativa (RPM) e um composto de organossilício.

O RPM para uso na invenção é qualquer polímero que possa impedir a produção de água e que proporcione locais de ligação, tais como

de enxerto, adequados para o composto de organossilício. Mais freqüentemente, o RPM é hidrofílico tendo a capacidade de permanecer hidratado nas água das formações e simultaneamente tendo uma afinidade de adsorver-se sobre o material sólido da formação. Tais RPMs tipicamente têm pesos moleculares médios ponderais variando de cerca de 50.000 a cerca de 20.000.000 g/mol, preferivelmente de cerca de 100.000 a cerca de 5.000.000 g/mol, mais preferivelmente ainda de cerca de 250.000 a cerca de 2.000.000 g/mol.

Além do peso molecular, os RPMs também devem ter locais específicos que permitam a interação com o composto de organossilício. Mais freqüentemente, a interação do material polimérico de RPM e o composto orgânico contendo silício ocorre com o grupo pendente contendo oxigênio sobre o material polimérico, particularmente o grupo hidroxila. Entretanto, muitos dos agentes à base de silício são multifuncionais, tendo grupos funcionais adicionais ligados ao agente à base de silício. Na maior parte dos casos, estes grupos adicionais são geralmente grupos sem oxigênio, porém poderiam também interagir com os locais específicos sobre o RPM. Os grupos funcionais adicionais sobre o composto orgânico contendo silício incluem as aminas, os isocianatos, as amidas, os grupos à base de tio e à base de fósforo. Estes grupos funcionais adicionais podem também interagir com os locais específicos do RPM. Por exemplo, os grupos funcionais de amina sobre o composto orgânico contendo silício podem interagir com os polímeros tendo grupos ácido carboxílico ou grupos aldeído, para formar amidas ou bases de Schiff. Um outro exemplo é os agentes à base de silício tendo grupos funcionais isocianato ou isotiocianato que podem interagir com os RPMs à base de amina ou de álcool para produzir ligações do tipo uretano.

Qualquer RPM que ofereça um local de ligação para o composto de organossilício proporcionará, até algum grau, uma resposta favorável para impedir a produção de água e, assim, será suficiente como o RPM. Os RPMs adequados incluem aqueles mencionados nas Patentes U.S. Nºs 5.735.349; 6.169.058; e 6.228.812, aqui incorporadas por referência.

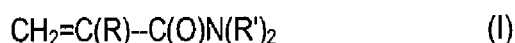
Os RPMs adequados incluem os copolímeros de monômeros

hidrofílicos e um segundo monômero. Os monômeros hidrofílicos podem incluir os monômeros tanto iônicos quanto não-iônicos. O termo "monômero não-iônico" refere-se aos monômeros que não ionizam em solução aquosa, em pH neutro. Além disso, um monômero aniônico, tal como os sais de acrilatos, pode ser usado em conjunção com um monômero catiônico. Os exemplos de monômeros hidrofílicos não-iônicos adequados incluem, porém não estão limitados à, acrilamida, (met)acrilamida, N-vinil pirrolidona, N-vinil formamida e N-vinilacetamida. Os monômeros iônicos podem ser aniônicos ou catiônicos. Os exemplos de monômeros aniônicos incluem, porém não estão limitados aos, sais alcalinos de ácido acrílico, sais de amônio ou alcalinos de ácido acrilamidometilpropano sulfônico ("AMPS"), ácido acrílico, ácido (met)acrílico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido estireno sulfônico, e ácido vinil sulfônico (ou seus sais de amônio ou de metal alcalino). Os exemplos de monômeros catiônicos adequados incluem, porém não estão limitados a, cloreto de dimetildialil amônio e derivados de sais de amônio quaternário a partir de acrilamida ou ácido acrílico, tais como o cloreto de acrilamidoetiltrimetil amônio. Adequados como o segundo monômero são a N-vinilformamida, a N-metilacetamida, a N,N-dialilacetamida, a metilenobisacrilamida ou uma mistura destas.

Os polímeros preferidos, aplicáveis para uso na invenção como o RPM, incluem os homopolímeros, os copolímeros e os terpolímeros baseados em acrilamida, particularmente aqueles que são sulfonados ou quaternizados para a solubilidade em águas salgadas das formações com alto teor de solução salina. Em um modo preferido, tais copolímeros de acrilamida podem conter outros componentes, tais como o ácido acrílico ou o ácido (met)acrílico, ou um sal destes, o cloreto de dimetildialilamônio, o cloreto de acrilamidoetiltrimetilamônio, o cloreto de metacrilamidoetiltrimetilamônio, o ácido acrilamidometilpropanossulfônico (AMPS), a N-vinil pirrolidona, a N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinilmetilacetamida, o cloreto de acrilamidoetiltrimetilamônio, o ácido vinil sulfônico, o ácido maléico, o ácido itacônico, o ácido estireno sulfônico, o ácido vinilsulfônico, a metilenobisacrilamida e o ácido vinilfosfônico e os seus monômeros de sulfonato.

Os RPMs podem adicionalmente incluir homopolímeros ou copolímeros que incluem as seguintes unidades monoméricas: ácido acrílico, ácido (met)acrílico, cloreto de dimetildialilamônio bem como cloreto de acrilamidoetiltrimetilamônio, cloreto de metacrilamidoetiltrimetilamônio, ácido acrilamidometilpropanossulfônico (AMPS), N-vinil pirrolidona, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinilmetilacetamida, cloreto de acrilamido etiltrimetilamônio, ácido maléico, ácido itacônico, ácido estireno sulfônico, ácido vinilsulfônico e ácido vinilfosfônico e monômeros de sulfonato, isto é, aqueles monômeros contendo grupos pendentes ou funcionais SO_3 e seus sais, tais como aqueles derivados com sais de sódio ou potássio, ou amônio quaternário. O contra-íon de cloreto referido acima pode também ser substituído, por exemplo, com qualquer outro halogênio, sulfato, ou fosfato. As outras unidades monoméricas adequadas incluem o sulfato de dimetildialilamônio, o brometo de metacrilamido propil trimetil amônio, e o brometo de metacrilamido propil trimetil amônio.

Por exemplo, em uma modalidade da invenção, o RPM pode incluir pelo menos um monômero de vinilamida não-iônico da fórmula:



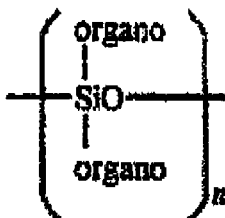
onde R e R' independentemente representam uma porção de hidrogênio, metila, etila ou propila. Em uma segunda modalidade, o RPM pode adicionalmente incluir pelo menos um monômero contendo porções aniônicas da fórmula:



onde X representa uma porção contendo um ácido carboxílico ou sal deste ácido ou uma porção contendo um sal de um ácido sulfônico ou o sal de um ácido sulfúrico.

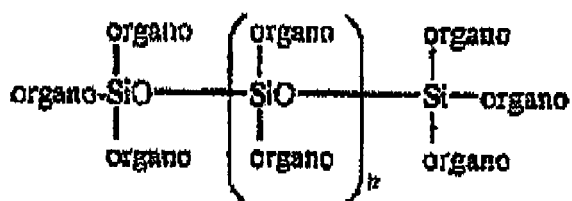
Por último, os polímeros sintéticos à base de acetato de vinila para produzir o álcool polivinílico (PVA) são também aplicáveis, como são os polissiloxanos ou os silicones. Os polímeros mais preferidos são o PVA tendo graus de hidrólise entre de cerca de 50% a cerca de 100% e as poliacrilamidas como descritas nas patentes US 6.228.812 B1 e 5.379.841.

Em geral, os silicones são polímeros contendo as seguintes unidades:



de peso molecular suficiente para proporcionar uma viscosidade adequada para uso nos métodos de tratamento de poços, conhecidos para aqueles versados na técnica. Geralmente, os polissiloxanos para uso como o RPM têm um peso molecular máximo de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 30.000 ou um valor de n de 2 a cerca de 500, embora pesos moleculares mais elevados possam ser formados *in situ*.

Os polissiloxanos preferidos incluem os copolímeros de polissiloxano polialquil poliéter. O grupo organo preferido é uma mistura de hidrocarboneto, tal como alquila e alcóxido e mais preferivelmente sendo a metila e o metóxido ou o etóxido. Inclusive dos polissiloxanos preferidos são aqueles da fórmula:



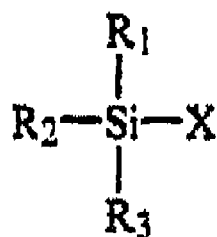
Os polímeros hidrofílicos adequados adicionalmente incluem as gomas naturais, tais como guar, carragenina, goma Arábica, goma indiana, caraia, tragacanto, pectina, amido, goma de alfarroba, escleroglucano, tamarindo e gomas xantana e quaisquer derivados quimicamente modificados destas gomas, incluindo os derivados de celulose, tais como os derivados pendentes hidroxietil, hidroxipropil, hidroxipropilcarboximetil, hidroxietilcarboximetil, carboximetil ou metil.

Os compostos de organossilício para uso nas composições aquosas são geralmente capazes de ligar-se tanto ao RPM bem como aos

minerais de substrato da formação, incluindo o quartzo, a argila, o sílex córneo, a argila xistosa, o silte, o zeólito ou uma combinação destes.

Os compostos de organossilício solúveis em água, adequados, para a invenção, incluem, sem limitação, os amino silanos, tais como o 3-aminopropiltrietóxi silano e o N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetóxi silano, e os compostos de vinil silano, tais como o vinil tris-(2-metoxietóxi) silano. Entretanto, como discutido por M. R. Rosen, "From Treating Solution to Filler Surface and Beyond. The Life History of a Silane Coupling Agent", *Journal of Coatings Technology*, Vol. 50, Nº 644, páginas 70-82 (1978), muitos compostos de organossilano são solúveis em água por períodos de tempo prolongados após eles hidrolisarem para formar silanóis, e as temperaturas podem servir para auxiliar a hidrólise. Para os propósitos da presente invenção, então, os compostos que formam silanóis solúveis em água por hidrólise serão considerados como equivalentes aos compostos de organossilício originalmente solúveis em água. Tais compostos de organossilício incluem os halogenetos de organossilano e os alcóxidos de organossilano.

Entre os organossilanos especialmente adequados para uso nesta invenção estão aqueles halogenetos de organossilano da fórmula:

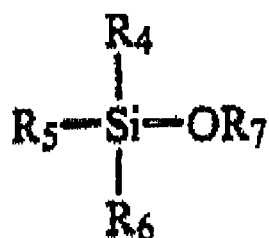


em que X é um halogênio, R₁ é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono, e R₂ e R₃ são halogênios iguais ou diferentes como X ou os radicais orgânicos R₁. De preferência, X é um halogênio selecionado do grupo consistindo em cloro, bromo e iodo, com o cloro sendo preferido, R₁ é um grupo alquila, alquenila, alcóxido ou arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono e R₂ e R₃ são halogênios iguais ou diferentes, ou grupo alquila, alquenila, alcóxido ou arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono.

Os halogenetos de organossilano específicos, adequados, incluem o metildietilclorossilano, o dimetildiclorossilano, o metiltriclorossilano, o

dimetildibromossilano, o dietildiiodossilano, o dipropildiclorossilano, o dipropildibromossilano, o butiltriclorossilano, o feniltribromossilano, o difenildiclorossilano, o toliltribromossilano, o metilfenildiclorossilano, o propildimetoxiclorossilano e similares.

- 5 Entre os alcóxidos de organossilano, adequados para uso nesta invenção, estão aqueles tendo a fórmula:



- em que R₄, R₅, e R₆ são independentemente selecionados de hidrogênio e radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono, desde que nem todos de R₄, R₅, e R₆ sejam hidrogênio, e R₇ é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono. De preferência, R₄, R₅, e R₆ são independentemente selecionados de grupos hidrogênio, amina, alquila, alquenila, arila, e carbidrilóxi tendo de 1 a 18 átomos de carbono, com pelo menos um dos grupos R₄, R₅, e R₆ não sendo hidrogênio, e R₇ é selecionado de grupos amina, alquila, alquenila, e arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono. Quando
- 15 R₄, R₅, e R₆ forem grupos carbidrilóxi, os grupos alcóxi são preferidos.

- Os alcóxidos de organossilano específicos, adequados, incluem o metiltrietoxissilano, o dimetildietoxissilano, o metiltrimetoxissilano, o divinildimetoxissilano, o divinildi-2-metoxietóxi silano, o di(3-glicidoxipropil) dimetoxissilano, o viniltrietoxissilano, o viniltris-2-metoxietoxissilano, o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, o 2-(3,4-epoxi-cicloexil) etiltrimetoxissilano, o N-2-aminoetil-3-propilmetildimetoxissilano, o N-2-aminoetil-3-propiltrimetoxissilano, o N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, o 3-aminopropiltrimetoxissilano, o tetraetoxissilano e similares.
- 20

- A presença da função amina parece resultar em uma adsorção
- 25 mais forte do silano sobre a rocha da formação. O polímero resultante torna a porção tratada da formação menos umedecida de óleo do que quando um silano não contendo amina é empregado. Assim, na produção subsequente

de óleo através da formação, menos óleo é retido pela formação e mais do óleo é produzido.

Para os propósitos de brevidade e clareza, os termos "amina", "alquila", "alquenila", "arila", e "carbídriolxi" foram usados acima para descrever os substituintes de organossilanos e alcóxidos de organossilanos que
5 são úteis na prática da invenção. É para ser entendido que estes substituintes podem, eles próprios, ser substituídos ou não-substituídos e que cada um, exceto para espécie arila, pode ser ramificado ou não-ramificado.

Tais compostos de organossilício são descritos nas Patentes
10 U.S. N^{os} 4.580.633 e 4.708.207, aqui incorporadas por referência.

A razão em peso de macromolécula de RPM para composto de organossilício na composição aquosa é geralmente de cerca de 3:200 a cerca de 20:4. A porcentagem em peso do composto de RPM e composto de organossilício na composição aquosa é geralmente de cerca de 0,01 a cerca
15 de 25 por cento em peso. Por exemplo, onde a macromolécula de RPM for o PVA, a razão de concentrações em partes por milhão de macromolécula de RPM de PVA para silício no composto de organossilício na composição aquosa é geralmente de cerca de 20.000:80 a cerca de 200.000:40.000, preferivelmente de cerca de 50.000:800 a cerca de 100.000:4.000. A por-
20 centagem em peso do composto de RPM de PVA e silício no composto de organossilício na composição aquosa é geralmente de cerca de 2,0% a 24,00%, preferivelmente de 5,0% a 10,5%, porcentagem em peso. A razão de concentrações em partes por milhão de macromolécula de RPM de poliacrilamida para silício no composto de organossilício na composição aquosa é
25 geralmente de cerca de 100:80 a cerca de 6.000:40.000, preferivelmente de cerca de 900:800 a cerca de 3.000:4.000. A porcentagem em peso do composto de RPM de poliacrilamida e silício no composto de organossilício na composição aquosa é geralmente de cerca de 0,02% a 4,60%, preferivelmente de 0,17% a 0,70%, por cento em peso.

30 Em uma modalidade, uma formação subterrânea pode ser tratada usando a composição aquosa descrita, por introdução da composição aquosa da invenção na formação através de um furo do poço. Um tal fluido

de tratamento de controle de água pode ser formulado com a composição aquosa e um fluido de base aquosa. A porcentagem em peso de composição aquosa sendo a macromolécula de RPM e o organossilano juntos na composição da invenção é geralmente cerca de 0,01 a cerca de 15,0 por cento em peso. Como descrito no Exemplo 1, a quantidade de macromolécula de RPM e composto de organossilício combinados na composição aquosa da invenção pode ser entre de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 4,60%, preferivelmente de aproximadamente 0,17% a 0,70%, porcentagem em peso.

10 Com o benefício desta descrição, um fluido de base aquosa pode ser qualquer fluido de base aquosa adequado para os tratamentos de poços conhecidos na técnica, incluindo, porém não limitados a, água doce, água acidificada tendo faixa de pH de 1,0 a 3,0, salmoura, água do mar, salmoura sintética (tal como 2% de KCl), água de formação produzida etc.

15 Se assim desejado, solventes mútuos opcionais podem também ser usados com a composição aquosa da invenção. Os solventes mútuos, entre outras coisas, podem atuar para remover os hidrocarbonetos que aderem ao material de formação. Com relação a isso, qualquer solvente mútuo, adequado para solubilizar os hidrocarbonetos, pode ser empregado, incluindo, porém não limitado aos, terpenos (tais como o limoneno), álcoois de C₃ a C₉, éteres de glicol (tal como o monobutil éter de etileno glicol, "EGMBE"), ou suas misturas.

25 Será entendido com o benefício da presente descrição que outros aditivos, conhecidos na técnica para uso na estimulação e nos tratamentos dos poços, podem ser empregados na prática do método descrito, se assim desejado. Por exemplo, os tensoativos, os espessantes, os agentes de desvio, os tampões de pH, etc. podem ser usados. Em uma modalidade, os materiais de desvio internos podem ser empregados, se desejado. Os exemplos de agentes de desvio adequados incluem, porém não estão limitados às, emulsões externas de água viscosas, e são conhecidos para aqueles versados na técnica. Em uma modalidade, uma composição aquosa pode ser adicionada a uma solução de sal, tal como uma solução de sal a

2%, em que o sal é preferivelmente o cloreto de potássio.

As composições aquosas descritas podem ser usadas como o único componente em um fluido de tratamento de controle de água aquoso ou podem ser combinadas com outros componentes de fluido de estimulação ou outro fluido de tratamento de poço (tal como os fluidos de fratura hidráulica, os fluidos ácidos, os fluidos de tratamento sob pressão de tensoativos, etc.).

Também será entendido com o benefício desta descrição que a composição aquosa descrita pode ser misturada com um fluido de base aquosa para formar um fluido "spearhead", para preceder a introdução de um fluido de estimulação ou outro fluido de tratamento de poço. Isto pode ser feito, por exemplo, para obter o desvio de um fluido de estimulação para a área da formação contendo hidrocarbonetos em virtude do efeito deletério do copolímero sobre a permeabilidade à água nas áreas da formação contendo água. Alternativamente, ou adicionalmente, a composição aquosa pode seguir um tal fluido de tratamento de poço e/ou ser combinada com a massa de um tal fluido de tratamento de poço, ou usada em qualquer combinação destas. Em qualquer caso, a introdução da composição aquosa em uma formação subterrânea em conjunção com um tratamento de poço, tal como um tratamento com estimulação, pode ser usada para colocar vantajosamente a composição em uma posição para reduzir a produção de água seguindo o tratamento com estimulação. Os exemplos dos detalhes de procedimento para uso de materiais de controle de água em conjunção com tratamentos de poços podem ser encontrados na Patente U.S. Nº 6.169.058, incorporada aqui por referência.

Quer seja utilizada como parte de um fluido de tratamento de controle de água sozinho, quer seja empregada em conjunção com um outro tipo de tratamento de poço, tal como um tratamento com estimulação, quer seja de outro modo introduzida em um poço, a composição aquosa descrita pode estar presente em qualquer concentração adequada para controlar a produção de água em uma formação subterrânea. Entretanto, em uma modalidade, um ou mais dos RPMs e compostos de organossilício descritos

estão presentes no fluido de tratamento em uma concentração total de cerca de 500 ppm a cerca de 10.000 ppm de polímero, alternativamente de cerca de 1000 ppm a cerca de 5.000 ppm de polímero, com base no peso total do fluido de tratamento de controle de água.

- 5 Para reduzir as pressões de injeção durante a injeção de um fluido de tratamento de poço, o cloreto de potássio pode ser adicionado à solução aquosa e o pH reduzido até um valor baixo, por exemplo até cerca de 1, exatamente antes da introdução do fluido de tratamento em um furo do poço. A utilização deste procedimento opcional auxilia a minimizar a pressão
- 10 de injeção e assegura o alcance de penetração da composição aquosa na formação. O pH de um fluido de tratamento de poço pode ser diminuído pela adição de qualquer material ácido adequado para diminuir o pH do fluido até menos do que cerca de 3, e alternativamente entre cerca de 1 e cerca de 3. Os materiais ácidos adequados, para este propósito, incluem, porém
- 15 não estão limitados ao, ácido clorídrico, ácido fórmico e ácido acético, etc. Com o benefício desta descrição, aqueles versados na técnica entenderão que a adição de material ácido e o ajuste do pH podem ser variados, conforme desejado, de acordo com as características dos fluidos de tratamento e as condições de temperatura da formação, a fim de otimizar a retenção do
- 20 polímero e o controle da água.

- A composição aquosa pode ser preparada em batelada ou preparada por processos de mistura contínua. Por exemplo, o fluido de tratamento de controle de água pode ser primeiramente preparado no total, e então injetado ou de outro modo introduzido em uma formação subterrânea.
- 25 Este é referido como um processo "de mistura em batelada". Em uma outra modalidade, um fluido de tratamento de controle de água pode ser preparado por processos de mistura contínua, em que os componentes do fluido de tratamento são misturados conjuntamente, ao mesmo tempo em que o fluido é simultaneamente introduzido no furo do poço.

- 30 Assim que um fluido de tratamento for preparado (por batelada ou mistura contínua), o fluido de tratamento de controle de água é introduzido na formação subterrânea em qualquer quantidade adequada para conta-

tar uma porção de uma matriz de reservatório dos caminhos do fluxo. Por "introduzido" é significado que um fluido pode ser bombeado, injetado, vertido, liberado, deslocado, situado, circulado ou de outro modo colocado dentro de um poço, furo de poço, e/ou formação, usando qualquer maneira adequada, conhecida na técnica. Em uma modalidade, uma quantidade de fluido de tratamento suficiente para tratar a altura inteira do intervalo produtor, que tem um raio de cerca de 91,44 a cerca de 304,8 centímetros (3 a cerca de 10 pés) a partir do furo do poço, pode ser empregada, entretanto, quantidades maiores ou menores são também possíveis.

10 Quando empregadas em conjunção com um com tratamento sem fratura, as taxas de introdução dos fluidos de tratamento de controle de água, para os fluidos de tratamento de controle de água em batelada ou misturados contínuos, são tipicamente mantidas abaixo das vazões que fariam com que as pressões excedessem aquelas necessárias para fraturar a formação que está sendo tratada. Com relação a isso, as vazões podem ser ajustadas durante a introdução do fluido de tratamento para assegurar que as pressões sejam mantidas abaixo daquelas necessárias para a fratura.

Quando usadas em conjunção com tratamentos de poços, tais como os tratamentos com estimulação, as vazões de introdução dos fluidos de tratamento tipicamente dependem da natureza do tratamento que está sendo efetuado. Por exemplo, no caso de um tratamento com ácido da matriz, as composições de copolímeros descritas podem ser incluídas em um fluido "spearhead" antes do tratamento com ácido, no tratamento com ácido, ou seguindo o tratamento com ácido (ou em qualquer combinação de etapas antes, no, ou após o tratamento com ácido), e são tipicamente introduzidas em uma taxa abaixo da vazão necessária para fraturar a formação, em um modo similar à taxa empregada para um fluido de tratamento de controle de água injetado sozinho. Quando usadas em conjunção com um tratamento de fratura hidráulica, as taxas de introdução dos fluidos (quer sejam utilizadas como um "spearhead", no fluido de tratamento de fratura, ou ambos) são tipicamente acima das taxas que fazem com que as pressões excedam aquelas necessárias para fraturar uma formação. Quer sejam empregadas

como um fluido sozinho, quer sejam em um fluido de estimulação (tal como um fluido ácido ou fluido de fratura hidráulica), são tipicamente empregadas concentrações similares das composições de copolímeros.

- Em uma modalidade de tratamento de controle de água para
- 5 tratar uma formação subterrânea em um poço de produção, o poço pode ser encerrado de aproximadamente 6 a aproximadamente 48 horas após a introdução de um fluido de tratamento de controle de água, a fim de permitir a ancoragem e a retenção máximas da composição aquosa. Seguindo um tal período de encerramento, o poço pode ser colocado de novo sob produção.
- 10 Em uma outra modalidade de tratamento de controle de água para tratar um poço de injeção, um fluido de tratamento de controle de água pode ser injetado em um modo similar àquele descrito para o tratamento de um poço de produção, com a exceção que o poço de injeção não é tipicamente encerrado após injetar o fluido de tratamento, porém é, em vez disso, colocado de
- 15 novo sob injeção imediatamente. Nesta modalidade, a composição aquosa é esperada aperfeiçoar, no fim, a eficiência de varredura da água no reservatório por redução da formação de canais de água a partir do injetor até os poços produtores circundantes. Uma tal condição pode ser o caso, por exemplo, em poços de injeção onde a formação de canais de água é sus-
- 20 peita de estar ocorrendo através de veios de alta permeabilidade nas camadas da formação penetradas pelo poço de injeção.

- Com o benefício da presente descrição, será entendido que a composição aquosa descrita, quando colocada em uma formação subterrânea, pode induzir uma barreira de pressão artificial e, no caso do tratamento
- 25 de problemas de produção de cones verticais, pode ser colocada além do furo do poço até uma área fora daquela influenciada pela pressão de fluxo crítica, responsável pela migração vertical de água.

- Embora o método e as composições descritos possam ser empregados como um tratamento de controle de água em qualquer ocasião na
- 30 vida de produção de um poço de produção ou na vida de injeção de um poço de injeção, pode ser desejável efetuar tal tratamento tão logo quanto for identificado um problema de formação de cones ou de canais (ou problema

potencial de formação de cones ou canais), em vez de esperar até o ponto onde a formação de cones ou canais tornar-se grave.

Em uma modalidade preferida, a permeabilidade à água em uma formação subterrânea pode vantajosamente ser reduzida, sem reduzir substancialmente a permeabilidade ao óleo na formação. Com relação a isto, a medida de redução da permeabilidade de uma formação subterrânea a um dado fluido pode ser expressa como o fator de resistência, R_f . Por exemplo, o quociente de permeabilidade à água na saturação do óleo irreduzível antes do tratamento (K_{wi}) para a permeabilidade à água na saturação de óleo irreduzível após o tratamento (K_{wf}) é definido aqui como o fator de resistência, R_f , para a água. Com respeito a isso, os métodos e as composições descritos são capazes de obter um fator de resistência para a água, R_f , de mais do que, ou igual a, cerca de 5, preferivelmente maior do que 8 ou 9, medido em vazões laminares de aproximadamente 0,05 a 10,0 ml/min através de um núcleo de 2,5 cm de diâmetro.

Similarmente, o quociente de permeabilidade ao óleo na saturação de água irreduzível antes do tratamento (K_{oi}) para a permeabilidade ao óleo na saturação de água irreduzível após o tratamento (K_{of}) é definido aqui como o fator de resistência, R_f , para o óleo. Vantajosamente, o método e as composições descritos podem ser usados para obter um fator de resistência para o óleo, R_f , de cerca de 1 a cerca de 2, alternativamente de cerca de 1 a cerca de 1,5, e alternativamente de menos do que cerca de 2, em vazões de aproximadamente 0,05 a 6,0 ml/min através de um núcleo de 2,5 cm de diâmetro, ao mesmo tempo em que os fatores de resistência para a água acima descritos são obtidos.

O uso das composições aquosas da invenção é aplicável em poços de produção de alta permeabilidade, anteriormente não considerado pelas composições contendo RPM da técnica anterior. Em uma modalidade preferida, as composições aquosas da invenção são usadas com uma abordagem sistemática consistindo em pré-jatos e pós-jatos apropriados. Em uma modalidade preferida, os poços a serem tratados são produzidos a partir de formações de arenito de múltiplas camadas, com uma ou mais cama-

das que estão ainda saturadas com hidrocarboneto. É desejável a produção de água e hidrocarboneto de outro modo distinta dentro do(s) intervalo(s) de produção. De preferência, não existe nenhum fluxo cruzado entre as camadas.

- 5 As composições aquosas da invenção têm aplicabilidade particular nestes casos onde a permeabilidade da formação é entre de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8.000 md. Nas formações com altas permeabilidades (> 1 a 1,5 Darcy), têm sido obtidos resultados ótimos de tratamento. Os resultados do teste de fluxo de núcleo mostram eficácia em
10 uma permeabilidade tão alta quanto 7,0 Darcy, sob condições de altas vazões.

- Se o tratamento de RPM for colocado em zonas homogêneas, que produzem tanto água quanto hidrocarboneto (fluxo fracionário), a permeabilidade tanto à água quanto ao hidrocarboneto pode ser diminuída significativamente. Idealmente, a resistência ao fluxo de água substancialmente excederá a resistência ao fluxo de hidrocarboneto (óleo ou gás), seguindo o tratamento de RPM.

- O tratamento de RPM é idealmente projetado para a penetração radial de 304,8 cm (10 ft). Entretanto, como uma questão prática, o projeto
20 de tratamento adequado pode ser para a penetração radial de 152,4 a 243,84 cm (5 a 8 ft). O tratamento de RPM pode ser agressivo. Entretanto, pode ser preferível colocar o tratamento através de tubulação em espiral, especialmente em intervalos mais longos.

- Os exemplos que se seguem ilustrarão a prática da presente
25 invenção em sua modalidade preferida. Outras modalidades dentro do escopo das reivindicações aqui contidas serão aparentes para alguém versado na técnica a partir de consideração do relatório descritivo e prática da invenção, como descrita aqui. É pretendido que o relatório descritivo, juntamente com o exemplo, seja considerado ilustrativo somente, com o escopo e o espírito da invenção sendo indicados pelas reivindicações que se seguem.
30

EXEMPLOS

Os Exemplos ilustram que as composições da invenção são altamente eficazes em formações de arenito tendo permeabilidades absolutas à salmoura de 1,5 a 7,0 Darcy, pelo fato que o fluxo de água em relação ao
5 fluxo de óleo é significativamente reduzido em tais núcleos de arenito de alta permeabilidade. A não ser que especificado ao contrário, todas as porcentagens aqui contidas referem-se às porcentagens em peso.

Exemplo 1

O fluido de tratamento usado neste teste contém um concentra-
10 do de macromolécula de RPM contendo 15% de N-vinilformamida, 30% de AMPS, 54,9% de acrilamida e no máximo, cerca de 0,1% de metilenobisacrilamida acondicionado como uma solução a 3% de polímero em 1% de cloreto de sódio e o polímero tem um valor de Fikentcher K de aproximadamente 250 antes da adição do sal. O fluido de tratamento foi preparado dilu-
15 indo 3% (em peso) do concentrado de macromolécula de RPM em 2% cloreto de potássio aquoso e adicionando 0,5% (em peso) de agente de ligação de organossilano, 3-aminopropiltrietoxissilano. A solução de polímero é misturada bem antes do uso no teste.

Os testes de fluxo de núcleo foram conduzidos sobre cilindros de
20 tampões de núcleo de Berea, medindo 2,54 cm (1 in) de diâmetro e 7,62 cm (3 inches) de comprimento, tendo permeabilidades ao N₂ de 1000 md. Os tampões de núcleo foram evacuados com ar e então saturados com solução aquosa a 2% de cloreto de potássio (KCl). O núcleo foi então instalado em um recipiente para núcleo. Uma contrapressão de aproximadamente
25 1378,95 kPa (200 psi) foi aplicada na extremidade de saída e uma tensão de confinamento de aproximadamente 6894,76 kPa (1.000 psi) (pressão de sobrecarga) foi aplicada em torno do cilindro inteiro. A pressão de tensão de confinamento estimula a tensão na formação submersa. Após estas pres-
sões serem aplicadas e ajustadas, a temperatura foi elevada para 65,6°C
30 (150°F) (simulação da temperatura do reservatório). Os fluxos sequenciais de água e óleo foram injetados através do núcleo, como discutido no parágrafo abaixo. A composição da água era 2% de KCl e o óleo era um Óleo

- Mineral Branco a 50% (em peso) em Isopar L[®] (Exxon). Cada fluido foi injetado e bombeado em uma taxa constante de entre 0,3 ml/min a 5 ml/min, ao mesmo tempo em que se media a queda de pressão ao longo do comprimento do núcleo. Após obter um diferencial de pressão estável, as permeabilidades foram calculadas usando a equação de Darcy para o fluxo laminar através de um núcleo cilíndrico:

$$k = Q \cdot \mu \cdot L / \Delta P \cdot A$$

onde

k = permeabilidade ao líquido, Darcies

- 10 Q = vazão, ml/s

A = Área, cm²

μ = viscosidade, centipoises

L = comprimento, cm

Δ = diferencial de pressão, atm.

- 15 A composição da água foi primeiramente injetada em uma direção da produção. Isto estimula a produção de água a partir da formação até o furo do poço. A permeabilidade específica à água (salmoura), kw, md (absoluta), é disposta em forma de tabela na Coluna III da Tabela I. Após a introdução do Óleo Mineral Branco em solução de Isopar L, a permeabilidade eficaz do óleo na saturação de óleo residual foi então calculada, representada como ko, md (antes) na Coluna IV da Tabela I. A composição da água foi então injetada na direção da produção. A permeabilidade eficaz à água na saturação de óleo residual, representada como kw, md (antes) na Coluna V da Tabela I, foi então calculada. Esta é algo menor do que a primeira solução de água de medição, visto que esta estimula o fluxo de água através de uma formação previamente saturada de óleo. Aproximadamente 10 volumes de poro do fluido de tratamento (a solução do Exemplo 1 na composição da água) foram então injetados na direção inversa (injeção), em uma taxa constante de 1 ml/min. (Isto estimula a injeção a partir da perfuração de furo do poço até a formação.) Um volume de poro é o volume de fluido que o núcleo pode conter na saturação completa de fluido. O encerramento do fluido de tratamento na temperatura de teste e na pressão de confinamento foi dei-
- 20
- 25
- 30

xado ocorrer para o período de encerramento designado. A solução de água foi então injetada na direção da produção, em uma taxa constante de 1 ml/min, ao mesmo tempo em que se coletavam os fluidos produzidos e monitorava-se a pressão diferencial. O fluxo foi continuado até ser obtida uma
 5 pressão diferencial estável. A permeabilidade eficaz à água seguindo o tratamento foi então calculada, representada como k_w , md (depois) na Coluna 6 da Tabela I. O ISOPAR-L foi então injetado na direção da produção, em uma taxa constante de <10 ml/min. A permeabilidade eficaz ao óleo seguindo o tratamento, representada como k_o , md (depois) na Coluna VI da Tabela
 10 1 foi então calculada.

Os testes de fluxo de núcleo específicos foram conduzidos sobre os fluidos de término de água do Exemplo 1, em diversos níveis de permeabilidade, tão altos quanto 7,0 Darcy, sob condições de vazões altas, como se segue:

15 A composição da água foi primeiramente injetada em uma direção da produção. Isto estimula a produção de água a partir da formação até o furo do poço. A permeabilidade específica à água (salmoura), k_w , md (absoluta), é disposta em forma de tabela na Coluna III da Tabela I. Após a introdução do Óleo Mineral Branco em solução de Isopar L, a permeabilidade
 20 eficaz do óleo na saturação de óleo residual foi então calculada, representada como k_o , md (antes) na Coluna IV da Tabela I. A composição da água foi então injetada na direção da produção. A permeabilidade eficaz à água na saturação de óleo residual, representada como k_w , md (antes) na Coluna V da Tabela I, foi então calculada. Esta é algo menor do que a primeira solu-
 25 ção de água de medição, visto que esta estimula o fluxo de água através de uma formação previamente saturada de óleo. Aproximadamente 10 volumes de poro do fluido de tratamento (a solução do Exemplo 1 na composição da água) foram então injetados na direção inversa (injeção), em uma taxa constante de 1 ml/min. (Isto estimula a injeção a partir da perfuração de furo
 30 do poço até a formação.) Um volume de poro é o volume de fluido que o núcleo pode conter na saturação completa de fluido. O encerramento do fluido de tratamento na temperatura de teste e na pressão de confinamento foi dei-

xado ocorrer para o período de encerramento designado. A solução de água foi então injetada na direção da produção, em uma taxa constante de 1 ml/min, ao mesmo tempo em que se coletavam os fluidos produzidos e monitorava-se a pressão diferencial. O fluxo foi continuado até ser obtida uma
 5 pressão diferencial estável. A permeabilidade eficaz à água seguindo o tratamento foi então calculada, representada como k_w , md (depois) na Coluna 6 da Tabela I. O ISOPAR-L foi então injetado na direção da produção, em uma taxa constante de <10 ml/min. A permeabilidade eficaz ao óleo seguindo o tratamento, representada como k_o , md (depois) na Coluna VI da Tabela
 10 1 foi então calculada.

Os testes de fluxo de núcleo específicos foram conduzidos sobre os fluidos de término de água do Exemplo 1, em diversos níveis de permeabilidade, tão altos quanto 7,0 Darcy, sob condições de vazões altas, como se segue:

- | | | |
|----|--------------------------|---|
| 15 | Corrida 1 (Comparativa): | 6% de concentrado de macromolécula de RPM no fluido de tratamento (sem agente de organossilano) - núcleo de 4,5 D |
| 20 | Corrida 2: | 6% de concentrado de macromolécula de RPM no fluido de tratamento com organossilano - núcleo de 1,5 D |
| | Corrida 3: | 6% de concentrado de macromolécula de RPM no fluido de tratamento com organossilano - núcleo de 1,7 D |
| 25 | Corrida 4: | 6% de concentrado de macromolécula de RPM no fluido de tratamento com organossilano - núcleo de 7,0 D |
| | Corrida 5: | 6% de concentrado de macromolécula de RPM no fluido de tratamento com organossilano - núcleo de 5,0 D |

30 Os resultados dos testes são resumidos na Tabela 1. Para examinar a eficácia na redução da permeabilidade relativa à água somente, as permeabilidades ao óleo não foram medidas nas Corridas 1-4. Assim que a

eficácia do sistema de fluido de tratamento de Controle da Água foi determinada, o efeito sobre a permeabilidade ao óleo foi medido com a Corrida 5. O tempo de encerramento após o tratamento, as concentrações do Fluido de Término de Água e os efeitos de tamponar o sistema (de pH > 9 para entre 7 e 8) foram também variados para maximizar a eficácia do tratamento em reduzir a permeabilidade à água, ao mesmo tempo mantendo a permeabilidade ao óleo adequada.

Tabela 1							
I. Nº da Corrida	II. Fluido Testado	III. kw, md (absoluta)	IV. ko, md (antes)	V. kw, md (antes)	VI. kw, md (depois)	VII. ko, md (depois)	VIII. R _w /R _o
1	6% de Concentrado de RPM	4480	---	4480	1014	---	4,4/--
2	6% de Concentrado de RPM e Organossilano	1500	---	1500	80	---	18,8/--
3 ⁽¹⁾	6% de Concentrado de RPM e Organossilano	1700	---	1700	180	---	9,4/--
4	6% de Concentrado de RPM e Organossilano	7000	4500	870	151	2255	5,8/2,0
5 ⁽²⁾	6% de Concentrado de RPM e Organossilano (tamponado)	4953	---	4953	170	---	29,1/--

1. Permeabilidade = 400 md após encerramento de 24 horas; reduzida para 180 md após 72 horas.
- 10 2. Permeabilidade = 170 md após encerramento de 72 horas; aumentada para 225 md após 84 horas.

Todas as Corridas foram conduzidas a 65,6°C (150°F) e tempo de encerramento após o tratamento de 72 horas - a não ser que observado.

- 15 pH do sistema tamponado para 7,4 (para aumentar a estabilidade da solução de tratamento de longa duração).

As Corridas 1 até 5 eram avaliações de 6% de Fluido de trata-

mento de Controle de Água contendo 1% em volume do organossilano, solução de 3-aminopropiltrietoxissilano. Os testes resultaram em não menos do que 76% de redução na permeabilidade à água em qualquer caso. A Corrida 4 ilustra o efeito do Fluido de Término de Água sobre a permeabilidade relativa ao óleo, bem como à água. Após um período de encerramento de 72 horas, uma redução de 83% na permeabilidade à água foi seguida por uma permeabilidade de retorno ao óleo de 50%. A permeabilidade de retorno ao óleo atingiu um ponto no qual o valor parecia estabilizar e o teste foi parado. A continuação do estágio de fluxo poderia ter resultado em valores de retorno ainda maiores.

Na Corrida 4, a permeabilidade do estágio de fluxo de óleo continuou a aumentar com o tempo até que atingiu um ponto onde os valores pareceram estabilizar. A continuação do fluxo de óleo poderia ter possivelmente aumentado o valor durante um período de tempo mais longo. A redução na permeabilidade ao óleo foi similar à redução na permeabilidade à salmoura, indicando agente de ligação excessivo em relação à concentração de Fluido de tratamento de Controle de Água neste caso específico de teste. A permeabilidade inicial ao óleo era quase duas vezes a permeabilidade absoluta à salmoura - anormal entre os núcleos de Berea usados por ambos os laboratórios neste estudo. Tipicamente, a permeabilidade inicial ao óleo é menor do que a permeabilidade absoluta à salmoura.

A Corrida 5 foi também efetuada usando um sistema de Fluido de tratamento de Controle de Água tamponado. Um tampão de pH baixo foi usado para reduzir o pH final do sistema de acima de 9 para entre 7 e 8. A diminuição do pH do sistema resultou em uma redução maior na permeabilidade à água, quando comparando resultados de testes onde a permeabilidade do núcleo, a concentração de tratamento e o tempo de encerramento eram relativamente similares. As Corridas 4 e 5 foram usadas para esta comparação. As permeabilidades absolutas eram 7000 e 4953 md, respectivamente. Após o tempo de encerramento de 72 horas, o sistema tamponado (Corrida 5) resultou em uma redução de 97% na permeabilidade à água em comparação com 83% para o sistema não-tamponado.

Em cada caso, as permeabilidades à água foram medidas, e o fator de resistência para a água foi calculado. Nestes testes nos quais foram medidas as permeabilidades ao óleo pré- e pós-tratamento, o fator de resistência para o óleo foi também calculado. Os fatores de resistência (Rf) são

5 calculados como se segue:

$$Rf \text{ Água} = kw (BT) + kw (AT)$$

$$Rf \text{ Óleo} = ko (BT) + ko (AT)$$

onde kw = permeabilidade à água (salmoura) na saturação de óleo residual

10 ko = permeabilidade ao óleo na saturação de água (salmoura) residual

BT = Antes do Tratamento com RPM

AT = Após o Tratamento com RPM

É desejável um Rf Água alto (> 5-10) em relação ao Rf Óleo (< 2-2,5). Se a permeabilidade à água for completamente fechada (kw (AT) = 0), então Rf Água = ∞.

Os resultados destes testes indicam que o Fluido de Tratamento de Água do Exemplo 1 reduziu eficazmente a permeabilidade relativa à água em arenitos de altas permeabilidades.

20 Exemplo 2

Os testes de fluxo de núcleo foram conduzidos sobre cilindros de tampões de núcleo de Berea, medindo 2,54 cm (1 in) de diâmetro e 7,62 cm (3 inches) de comprimento, tendo permeabilidades ao N₂ de 1000 md. Os tampões de núcleo foram evacuados com ar e então saturados com uma salmoura de formação simulada compreendendo uma mistura de 2% de cloreto de potássio (KCl), 5% de cloreto de sódio (NaCl) e 1% de cloreto de cálcio (CaCl₂). Cada amostra foi instalada em um recipiente para núcleo especialmente projetado, com uma derivação de pressão a 2,54 cm (1 inch) a partir da face de injeção, que estava localizada em um forno de banho de ar.

25

Ademais, foi aplicada uma contrapressão de aproximadamente 1378,95 kPa (200 psi) na extremidade de saída e foi aplicada uma tensão de confinamento (pressão de sobrecarga) de aproximadamente 6894,76 kPa (1.000

30

psi) em torno do cilindro inteiro. A temperatura foi então elevada para 65,6°C (150°F) e a salmoura de teste foi então injetada na direção da produção em uma taxa constante (< 10 ml/min), ao mesmo tempo em que os fluidos produzidos eram coletados e a pressão diferencial contra o tempo era monitorada. A permeabilidade específica à salmoura foi então calculada para cada seção do núcleo (a Seção 1 sendo uma penetração de 2,54 centímetros (uma polegada) e a Seção 2 sendo o restante do núcleo). Uma combinação de óleos de uma mistura a 50:50 por peso de ISOPAR-L:Óleo Branco Chevron Superla foi então injetada na direção da produção, em taxas crescentes, em etapas, enquanto que os fluidos produzidos eram coletados e a pressão diferencial era monitorada até que uma permeabilidade de equilíbrio fosse estabelecida em cada nível de taxa. O dado de permeabilidade eficaz ao óleo na saturação de água inicial contra a pressão de injeção foi calculado para cada seção do núcleo. A salmoura de teste foi então injetada na direção da produção, em taxas crescentes, em etapas, ao mesmo tempo coletando os fluidos produzidos e monitorando a pressão diferencial e o tempo transcorrido até que uma permeabilidade de equilíbrio fosse estabelecida em cada nível de taxa. O dado de permeabilidade eficaz à água na saturação de óleo residual contra a pressão de injeção foi calculado para cada seção do núcleo. Aproximadamente 10 volumes de poro do fluido de tratamento do Exemplo 1 foram injetados na direção de injeção em uma taxa constante de 0,3 ml/min, enquanto que os fluidos produzidos eram coletados e a pressão diferencial monitorada. A amostra foi então encerrada com o fluido de tratamento no local por 24 horas. A salmoura de teste foi então injetada na direção da produção, em taxas crescentes, em etapas, enquanto que os fluidos produzidos eram coletados e a pressão diferencial era monitorada até que uma permeabilidade de equilíbrio fosse estabelecida em cada nível de taxa. O dado de permeabilidade eficaz à água na saturação de óleo residual contra a pressão de injeção foi calculado para cada seção do núcleo. Uma combinação de óleos de uma mistura a 50:50 por peso de ISOPAR-L:Óleo Branco Chevron Sperla foi então injetada na direção da produção, em taxas crescentes, em etapas, enquanto que os fluidos produzidos eram coletados e a

pressão diferencial era monitorada, até que uma permeabilidade de equilíbrio fosse estabelecida em cada nível de taxa. Os dados de permeabilidade eficaz ao óleo na saturação de água inicial contra a pressão de injeção foram calculados para cada seção do núcleo. Salmoura de teste adicional foi
5 então injetada na direção da produção, a pressão diferencial monitorada, a permeabilidade eficaz calculada e a combinação de óleos injetada na direção da produção e o dado de permeabilidade eficaz ao óleo na saturação de água inicial contra a pressão de injeção foi calculado para cada seção do núcleo. O dado de permeabilidade de retorno à água e ao óleo para cada
10 seção, para cada ciclo, foi então calculado.

Os resultados destes testes de exame de fluxo de núcleo indicaram que a composição da invenção reduziu eficazmente a permeabilidade relativa à água em arenitos de altas permeabilidades. Os resultados confirmam que o Fluido de tratamento de Controle de Água da invenção era mais
15 eficaz sob as condições de teste de 65,6° C (150° F) e acima da permeabilidade de 2-3 Darcy. A eficácia do tratamento era suficientemente mantida à medida que a pressão diferencial de fluxo era aumentada - inédita em núcleos com permeabilidade maior do que Darcy.

Foram efetuados três testes com núcleos de Berea de altas
20 permeabilidades. Os resultados são resumidos nas FIGs 1, 2 e 3. Em cada teste, as permeabilidades ao óleo e à água foram medidas em duas seções do núcleo. A primeira seção (furo do poço) era uma distância de penetração de 2,54 cm (1"), e a segunda seção (formação) era o comprimento restante do núcleo. Os núcleos eram tipicamente cerca de 10,16 cm (4") de comprimento. As permeabilidades foram medidas em taxas crescentes, em etapas.
25 As permeabilidades das seções do núcleo foram medidas em taxas correspondendo a 6,79-9,05 kPa/cm (30-40 psi/ft). As permeabilidades das seções do núcleo medidas na taxa mais alta para cada etapa do fluxo são descritas graficamente.

30 Sob estes testes, o sistema de Fluido de tratamento de Controle de Água do Exemplo 1 não continha tampão para reduzir o pH até entre 7 e 8. Tal tampão pode aumentar mais a eficácia, como indicado no Exemplo 2.

Teste 1. No Teste 1, um sistema de Fluido de Término de Água de baixa concentração do Exemplo 1 foi avaliado (contendo 3% de Fluido de tratamento de Controle de Água, 0,5% de organossilano, solução de 3-aminopropiltrietoxissilano em solução aquosa a 2% de KCl). O tratamento foi eficaz em diminuir significativamente a permeabilidade relativa à água em ambas as seções do núcleo de Berea - quase completamente fechando o fluxo de água. A redução substancial na permeabilidade foi mantida durante a segunda injeção do ciclo, indicando a eficácia do agente de ligação. A permeabilidade eficaz ao óleo foi reduzida para aproximadamente 40-45% da permeabilidade original. Isto se traduz em um valor de R_f Óleo de cerca de 1,7. O desempenho do fluxo seguindo o segundo ciclo de óleo foi similar; também mostrando um aumento na permeabilidade ao óleo. Os resultados são relatados na Figura 1.

Teste 2. No Teste 2, foi empregado um Fluido de tratamento de Controle de Água a 4% do Exemplo 1 contendo aproximadamente 0,3% de organossilano, solução de 3-aminopropiltrietoxissilano. O tratamento não reduziu a permeabilidade relativa à água nas seções do núcleo (41 por cento de valor inicial global) - aparentemente devido ao nível reduzido de agente de ligação usado. Entretanto, este grau de redução da permeabilidade (R_f Água ~2,5) foi mantido durante a segunda injeção do ciclo - o que não seria esperado com o Fluido de tratamento de Controle de Água sozinho neste nível de permeabilidade alta. A permeabilidade eficaz ao óleo foi reduzida, porém até níveis aceitáveis de valor inicial global de 63,4 por cento e 66,1 por cento após os ciclos 1 e 2, respectivamente (R_f Óleo ~1,5).

Teste 3. No Teste 3, foi testado um sistema de Fluido de tratamento de Controle de Água a 5% do Exemplo 1. A concentração de agente de ligação foi aumentada até o nível usado no Teste 1, seguindo os resultados do Teste 2. O tratamento com o Fluido de tratamento de Controle de Água a 5% reduziu a permeabilidade relativa à água significativamente (17,5 por cento de valor inicial global). De modo mais importante, o grau de redução na permeabilidade à salmoura foi mantido durante a segunda injeção do ciclo. A permeabilidade eficaz ao óleo foi somente modestamente reduzida

neste caso (para 74,8 por cento de valor inicial em ambos os ciclos de fluxo).

Em resumo, o Fluido de tratamento de Controle de Água da invenção é eficaz na redução do fluxo de água em relação ao óleo em arenito de alta permeabilidade ($>1,5$ Darcy) - estendendo a faixa de aplicação da permeabilidade prática estimada anterior dos Fluidos de tratamento de Controle de Água sem organossilanos.

Os resultados do teste de fluxo em núcleos de Berea de alta permeabilidade indicam que o tratamento com o sistema de Fluido de Término de Água da invenção significativamente reduziu o fluxo de água em relação ao fluxo de óleo - e manteve a eficácia com os ciclos repetidos de fluxo - indicando a eficácia do agente de ligação.

A partir do precedente, será observado que diversas variações e modificações podem ser efetuadas, sem sair do espírito e do escopo verdadeiro dos novos conceitos da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fluido de tratamento de água para reduzir ou eliminar a produção de água, enquanto mantém a produção de hidrocarbonetos, em um poço de óleo ou gás que penetra na formação subterrânea, sendo o fluido
5 caracterizado pelo fato de que compreende uma mistura de:

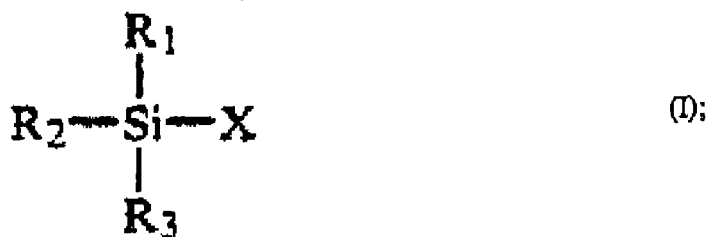
(a) um composto de organossilício capaz de formar um silanol solúvel em água por hidrólise bem como de ligar-se aos minerais de substrato da formação; e

(b) uma macromolécula de modificador da permeabilidade relativa (RPM) capaz de impedir a produção de água, em que a macromolécula
10 de RPM tem pelo menos um local de ligação para o composto de organossilício.

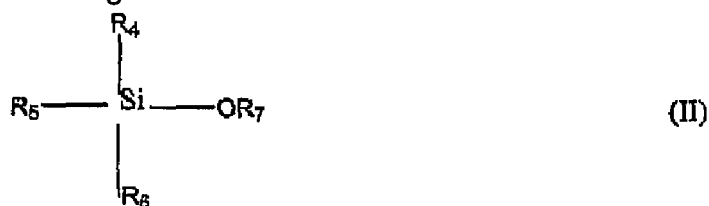
2. Fluido de tratamento de água de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de RPM no fluido de tratamento de água é dentre 100 a 80.000 ppm.
15

3. Fluido de tratamento de água de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o composto de organossilício é capaz de ligar-se tanto ao RPM bem como aos minerais de substrato da formação.

4. Fluido de tratamento de água de acordo com qualquer uma
20 das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o composto de organossilício é um haleto de organossilano da fórmula:



ou um alcóxido de organossilano da fórmula:



em que:

X é um halogênio,

R_1 é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono,

R_2 e R_3 são halogênios iguais ou diferentes ou radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono,

R_4 , R_5 e R_6 são independentemente selecionados de hidrogênio e radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono, desde que nem todos de R_4 , R_5 e R_6 sejam hidrogênio; e

R_7 é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono.

5. Fluido de tratamento de água de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que:

X é um halogênio selecionado do grupo consistindo em cloro, bromo e iodo;

R_1 é um grupo alquila, alquenila ou arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono;

R_2 e R_3 são halogênios iguais ou diferentes ou grupo alquila, alquenila ou arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono;

R_4 , R_5 e R_6 são independentemente selecionados de hidrogênio, grupos amina, alquila, alquenila, arila e carboidroxila tendo de 1 a 18 átomos de carbono, com pelo menos um dos grupos R_4 , R_5 e R_6 não sendo hidrogênio; e

R_7 é selecionado de grupos amina, alquila, alquenila, e arila tendo de 1 a 18 átomos de carbono.

6. Fluido de tratamento de água de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a macromolécula de RPM tem um peso molecular entre de 50.000 a 20.000.000 g/mol.

7. Fluido de tratamento de água de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a macromolécula de RPM é um álcool polivinílico, polissiloxano, um polímero hidrofílico selecionado de gomas naturais ou um derivado quimicamente modificado do mesmo, ou uma acrilamida ou um derivado tal como um derivado sulfonado ou quaternizado.

8. Fluido de tratamento de água de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a macromolécula de RPM é um copolímero

de acrilamida e pelo menos um monômero selecionado de ácido acrílico, ácido (met)acrílico, cloreto de dimetildialilamônio, cloreto de acrilamidoetiltrimetilamônio, cloreto de metacrilamidoetiltrimetilamônio, ácido acrilamido-metilpropanossulfônico, N-vinil pirrolidona, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinilmetilacetamida, cloreto de acrilamidoetiltrimetilamônio, ácido vinil sulfônico, ácido maléico, ácido itacônico, ácido estireno sulfônico, metilenobisacrilamida, ácido vinilfosfônico e monômeros de sulfonato do mesmo.

9. Método para reduzir ou eliminar a produção de água em um poço de óleo ou gás que penetra na formação subterrânea pela introdução no poço do fluido de tratamento de água, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o fluido de tratamento de água é bombeado para dentro do poço:

- (a) em uma vazão menor do que aquela necessária para fraturar a formação quando o tratamento é uma operação sem fratura; ou
- (b) em uma vazão acima do que aquela necessária para fraturar a formação quando o fluido de tratamento de água é bombeado para dentro do poço durante uma operação de fratura.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os minerais da formação incluem o quartzo, a argila, a argila xistosa, o silte, o sílex córneo, o zeólito, ou uma combinação destes.

11. Método de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que a permeabilidade da formação na formação subterrânea é de 0,1 a 8.000 md.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o composto de organossilício e a macromolécula de RPM estão presentes no fluido de tratamento de água em uma quantidade capaz de conferir um fator de resistência para a água de mais do que 5 e um fator de resistência para o óleo de menos do que 2, cada um dos ditos fatores de resistência para a água e o óleo sendo medido em uma vazão estável laminar em pressão constante.

13. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o fluido de tratamento de água é introduzido em uma vazão me-

nor do que aquela necessária para fraturar a dita formação.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13, caracterizado pelo fato de que o fluido de tratamento de água é introduzido na formação em vazões abaixo de uma vazão que faria com que as pressões excedessem aquelas necessárias para fraturar a formação.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 14, caracterizado pelo fato de que o fluido de tratamento de água é um fluido de estimulação.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 15, caracterizado pelo fato de que o fluido de tratamento de água adicionalmente compreende um solvente mútuo.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que fluido de tratamento de água é introduzido na formação antes de, juntamente com, ou seguindo um fluido de fratura hidráulica ou de estimulação na formação.

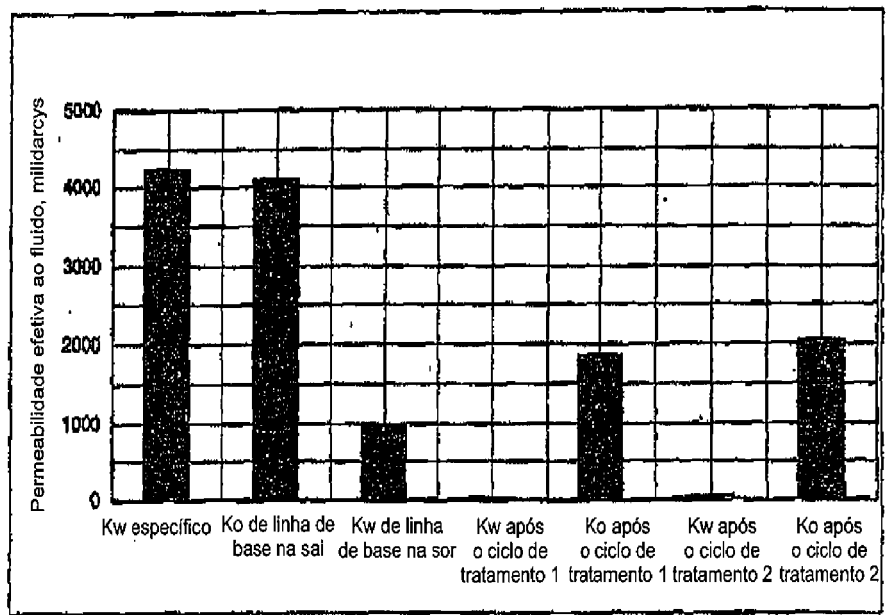


FIG. 1

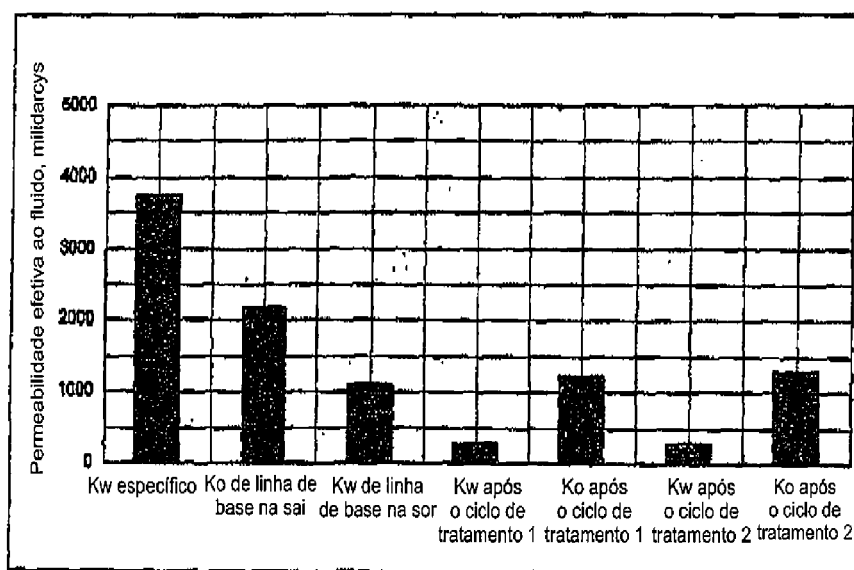


FIG. 2

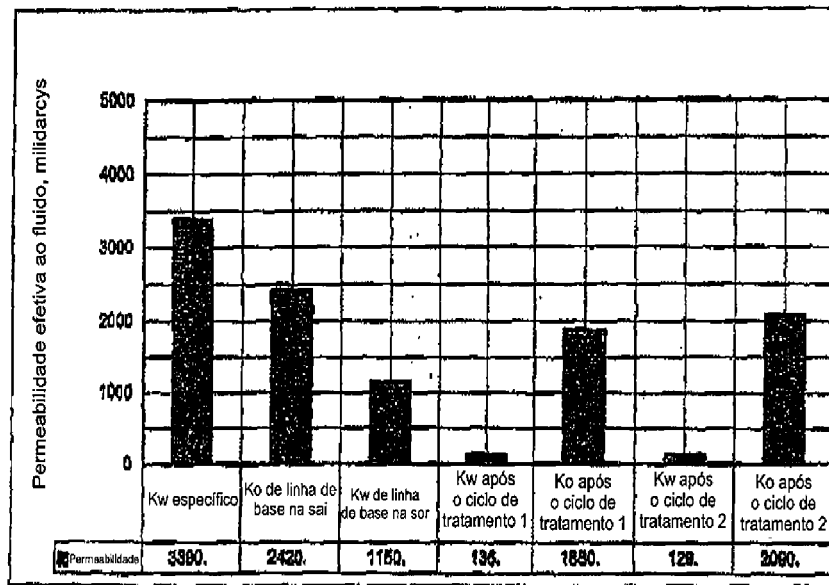


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"FLUIDO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA EM POÇO DE ÓLEO OU GÁS E MÉTODO PARA REDUZIR OU ELIMINAR A PRODUÇÃO DE ÁGUA".**

5 A presente invenção refere-se a composições úteis na redução de água excessiva em poços de óleo e gás e outras formações subterrâneas compreendem um composto de organossilício e uma macromolécula de modificador da permeabilidade relativa (RPM). O RPM é capaz de impedir a

10 produção de água. O composto de organossilício é capaz de formar um silanol solúvel em água por hidrólise e é preferivelmente um haleto de organossilano ou alcóxido de organossilano. A composição é introduzida na formação subterrânea para o propósito de reduzir seletivamente a produção excessiva de fluidos aquosos. A composição pode ser empregada em fluidos

15 de tratamento de poços, introduzidos nos poços de produção ou nos poços de injeção. As composições podem também ser utilizadas em conjunção com tratamentos de estimulação e com introdução de outros fluidos de tratamento de poços. Pela introdução da composição nas passagens de fluidos da formação, as zonas produtoras de água podem ser seletivamente blo-

20 queadas. Assim, a capacidade dos fluidos de fluir através das passagens de fluidos contendo fluidos aquosos é seletivamente reduzida, resultando na produção reduzida de fluidos aquosos, ao mesmo tempo mantendo a produção de hidrocarbonetos. Os resultados de testes de fluxos de núcleos mostram eficácia em permeabilidade tão alta quanto 7,0 Darcy, sob condições de

25 vazões altas.