



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

(11) PI 0800448-0 B1



(22) Data do Depósito: 05/03/2008

(45) Data de Concessão: 30/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO

(51) Int.Cl.: C09K 8/72.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): JACQUES COELHO LEITE; ALEXANDRE ZACARIAS IGNÁCIO PEREIRA; EDUARDO PONCE DA MOTTA; JORGE CLAUDIO DE PAULA.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO. A presente invenção trata de composições fluidas para tratamento ácido de formações subterrâneas, produtoras de óleo, gás e água, contendo como principais componentes misturas de um ácido inorgânico (ácido fluorídrico) com um ácido orgânico, em particular o ácido metanosulfônico (MSA), em diferentes proporções, podendo conter, ainda, agentes quelantes, utilizados nas operações de remoção e inibição de incrustações, em temperaturas abaixo de 180°C. Foram obtidos excelentes resultados em aplicações em rochas carbonáticas e em arenitos. A composição mostrou-se altamente vantajosa quando comparada com composições típicas utilizadas neste tipo de tratamento, quando empregada na faixa de 0,5% a 8% em peso de HF para 6% a 18% em peso de MSA.

COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de composições ácidas utilizadas para
5 estimulação de rochas produtoras de petróleo, especialmente rochas
carbonáticas e arenitos, produtoras de óleo, gás e água. As composições
agora propostas representam uma alternativa às composições ácidas à
base de mistura de ácidos, em especial ao ácido clorídrico (**HCl**), as quais
podem causar sérios danos aos equipamentos de aço empregados nos
10 poços de petróleo por serem altamente corrosivas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A operação de acidificação de matrizes rochosas é quase tão antiga
quanto à própria perfuração de poços de petróleo. A técnica de acidificar
calcáreo com ácido clorídrico (**HCl**), foi primeiramente utilizada em 1895
15 pela Ohio Oil Company. Todavia, o uso comercial de ácido fluorídrico (**HF**)
ocorreu a partir de 1940, quando a Dowell investiu na idéia de combiná-lo
com ácido clorídrico **HCl**, mantendo baixo o pH da solução, e reduzindo a
possibilidade de formação de produtos que causassem algum dano a
formação. Esta mistura, chamada “**Mud Acid**”, foi inicialmente aplicada no
20 Golfo do México para remover dano causado por reboco de fluido de
perfuração.

Com a acidificação, podem-se conseguir melhorias significativas da
produção de um poço, desde que o tratamento matricial seja projetado
corretamente.

25 Cabe ressaltar, todavia, que a natureza da função do poço, isto é, se
o poço vai ser futuramente injetor ou produtor, tem enorme influência
sobre a sensibilidade e o projeto da acidificação. Em poços produtores, os
fluidos de tratamento serão invariavelmente recuperados juntamente com
os fluidos da formação (óleo ou gás), implicando dentre outros fatores, no
30 aumento da concentração de resíduos nas proximidades da interface

poço-formação, a região mais sensível ao dano. Outro fator crítico é a demora no processo de limpeza, o que aumenta bastante o tempo de residência dos subprodutos de reação na formação, e a exposição dos equipamentos de poço à atmosfera composta pelo ácido gasto. Esta
5 demora é capaz de reduzir o pH da fase aquosa recuperada para valores muito baixos e provocar intensa corrosão, principalmente se a metalurgia utilizada for sensível, tal como aços de elevado teor de cromo, como **Cr13**, **Super13**, **Cr22**.

Os poços injetores, por outro lado, permitem a utilização de **“Mud
10 Acid”** bem mais agressivos, pois a posição e a concentração dos subprodutos de reação são governadas pelo processo de injeção, que afasta os resíduos das proximidades do poço, além de reduzir sua concentração na medida em que são injetados na formação.

A presente invenção tem por objetivo desenvolver composições
15 alternativas aos **“Mud Acids”**, que apresentem um bom desempenho e que possam substituir as formulações atualmente em uso, as quais causam danos significativos aos equipamentos por serem muito corrosivas.

TÉCNICA RELACIONADA

20 Nas operações de acidificação há grande exposição dos metais a **HCl** e **HF** dentre outras soluções, o que eleva muito a taxa de corrosão nas tubulações de aço. Neste caso são utilizados produtos inibidores, que formam um filme protetor sobre as regiões anódicas e catódicas do metal. Os inibidores de corrosão podem ser inorgânicos, como por exemplo, os
25 sais de zinco, de cobre, de arsênico ou de níquel, os quais produzem bons resultados em alta temperatura, porém são tóxicos; ou podem ser orgânicos, tais como compostos complexos de grupos funcionais diferentes e longas cadeias lineares ou cíclicas, os quais adsorvem as superfícies metálicas formando um filme protetor. Contudo, estes produtos
30 possuem um custo elevado e apresentam problemas de degradação com

a temperatura.

Podem-se citar como exemplo composições largamente difundidas na literatura técnica especializada e em diversos documentos de patente. No documento de patente norte-americana **US 5976416** descrevem-se composições aquosas de ácido orgânico inibidoras de corrosão, contendo um ácido orgânico (ácido fórmico, acético, glicólico, cítrico e suas misturas), um composto de amônio quaternário e um ativador de inibidor de corrosão (ácido tioglicólico, tiosulfato de metal alcalino e suas misturas).

No pedido de patente brasileiro **PI 0206071** descreve-se o uso de composições mistas onde são combinados ácidos orgânicos, tais como ácido acético e/ou ácido fórmico, com misturas adequadas de ácido clorídrico e ácido fluorídrico. São utilizados de 4% a 7% de ácido acético quando se emprega ácido clorídrico na proporção de 0,4% visando reduzir o pH da solução até 0,75, também adicionando-se o ácido fluorídrico sob a forma de bifluoreto de amônio até atingir a concentração de 1,5% e o pH final entre 3,5 e 4,0. Quando comparada com composições convencionais o teor de cloreto é bastante reduzido, propiciando desta forma, proteção a diversos tipos de aço empregados nos equipamentos.

A publicação de patente internacional **WO 2006/093863** apresenta composição para proteger superfícies de cimento contra a ação destrutiva de fluidos ácidos e outros processos de acidificação usados em zonas de tratamento para estimular a produção de hidrocarbonetos de uma formação. Uma mistura aquosa de ácido acético e ácido fluorídrico em um solvente mútuo é colocada em contato com o cimento por um tempo suficiente para formar um depósito protetor ou precipitar uma camada que seja resistente à composição de acidificação. O método inclui uma etapa preliminar de tratamento com uma solução aquosa de cloreto de amônio e um solvente mútuo, tal como etileno glicol monobutil éter, para deslocar qualquer formação de salmoura e dissolver qualquer material oleoso que

esteja presente no poço.

A publicação de patente internacional **WO 2007/007025** apresenta um inibidor de corrosão ou intensificador para uso em fluidos de tratamento de formações subterrâneas atravessadas por um poço. A

5 composição tem aplicação em tratamentos de acidificação, a qual, quando combinada com um fluido corrosivo, inibe a corrosão de superfícies metálicas, especialmente aços com alto teor de cromo. A composição compreende 0,01% em peso de ácido 3-hidroxipropiônico e 1% em peso de um ácido ou precursor ácido, diferente do ácido 3-hidroxipropiônico,

10 selecionado entre ácido clorídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fluorídrico, ácido glicólico, ácido etileno-diamina-tetra-acético, ácido sulfâmico, ácido carbônico, precursores de quaisquer deles e suas misturas.

Nas operações de acidificação, parte do inibidor de corrosão

15 utilizado nas misturas ácidas fica adsorvida nas paredes das tubulações e equipamentos, e outra parte pode ficar retida na rocha a ser tratada.

A composição da presente invenção constitui o resultado de intensa pesquisa visando desenvolver um produto que possa substituir com vantagem as composições atualmente empregadas, mas que seja menos

20 corrosivo e economicamente viável para a operação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de composições fluidas para tratamento ácido de formações subterrâneas, produtoras de óleo, gás e água, contendo como principais componentes misturas de um ácido inorgânico

25 (ácido fluorídrico) com um ácido orgânico, em particular o ácido metanosulfônico (**MSA**), em diferentes proporções, podendo conter, ainda, agentes quelantes, inibidores de corrosão, desemulsificante, anti-emulsificante, e solvente mútuo utilizados em temperaturas abaixo de 180°C. Foram obtidos excelentes resultados em aplicações em rochas

30 carbonáticas e em arenitos. A composição mostrou-se altamente vantajosa

quando comparada com composições típicas utilizadas neste tipo de tratamento, quando empregada na faixa de 0,5% a 8% de **HF** para 6% a 18% em p/p de **MSA**, preferencialmente na faixa de 1,5% a 5% de **HF** para 8% a 15% em p/p de **MSA**.

- 5 Em outro aspecto a invenção também se refere ao método utilizado para a aplicação das referidas composições.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

- 10 Para que a invenção possa ser mais bem compreendida e avaliada, sua descrição será feita com referência às figuras que acompanham este relatório e dele são parte integrante e dos exemplos ilustrativos, porém não limitativos aqui apresentados.

- 15 Os ensaios típicos para avaliação da influência de fluidos de tratamento em matrizes de poços consistem em medir a permeabilidade a um fluido padrão, de corpos de prova (**plugs**) de um material poroso cujas propriedades são conhecidas, injetando-se o referido fluido no material a ser ensaiado no sentido do fluxo de produção ou de injeção. Dependendo da mineralogia da rocha e do fluido ácido utilizado, o tratamento com ácido pode até causar um dano, ou restaurar a permeabilidade inicial, ou até mesmo estimular a produção de óleo devido
- 20 a alterações provocadas pela permeabilidade.

- A seguir, procedimento semelhante é adotado utilizando-se as composições que se deseja testar. Os testes são realizados em condições pré-estabelecidas de temperatura e pressão, e com injeção dos fluidos de forma dinâmica, sob regime de fluxo laminar. A
- 25 permeabilidade é medida após a realização de cada tratamento.

- Os ensaios para avaliação das composições objeto da presente invenção foram realizados em laboratório utilizando-se um simulador físico e empregando-se **plugs** de arenito **Berea Sandstone** medindo 25,4 mm de diâmetro e 45,5 mm de comprimento, temperatura de 80°C e
- 30 vazão de injeção de 2,0 mL/min.

A origem dos **plugs** de **Berea** é a parte superior (**Upper Berea sandstone**) da Formação Berea, encontrada na região de Ohio, cujas principais características petrográficas são apresentadas na Tabela 1 a seguir.

<u>TABELA 1</u>	
Afloramento Berea Sandstone	Valor
Permeabilidade [N ₂] - (K)	100 mD
Porosidade	20 %
Comprimento	4,60 cm
Diâmetro	2,54 cm

5 É sabido que o grau de estimulação da formação depende fortemente de suas características químicas, ou seja, sua composição química é determinante do tratamento a ser empregado. Por outro lado, também é do conhecimento dos especialistas na matéria, que a permeabilidade da rocha não é uniforme, apresentando variações em

10 função do trecho da formação da qual se originou o corpo de prova. As leituras das permeabilidades iniciais, após o **preflush**, e após o tratamento principal, foram feitas injetando-se solução de **NH₄Cl** a 3%. Numa etapa inicial obtém-se um gráfico em que são comparadas as permeabilidades antes e após o tratamento com o fluido que está sendo

15 testado, e que representa a curva de resposta do material ao tratamento. Para estabelecer a faixa inicial de permeabilidade dos **plugs**, antes do ensaio, fazem-se medições com nitrogênio, preservando-se, desta forma, as características do corpo de prova. São lançados em gráfico os valores da relação entre a permeabilidade calculada pelo

20 simulador (**K**) e a permeabilidade do **plug** limpo (**K₀**) com uma solução padrão de **NH₄Cl** a 3% *versus* volume de poros.

A Curva de Resposta vai indicar se o fluido em questão está causando um dano, restaurando ou estimulando a formação.

Resumidamente o método de ensaio e tratamento se constitui das seguintes etapas:

- corte e limpeza do corpo de prova (*plug*).
- determinação da permeabilidade e do diâmetro do *plug*.
- 5 - seleção dos corpos de prova.
- seleção dos fluidos a serem testados.
- determinação da solubilidade da rocha ao ácido.
- obtenção das curvas de resposta ao ácido.
- análise dos efluentes.

10 A seleção dos **plugs** com a mesma faixa de permeabilidade da formação em que se pretende aplicar o tratamento é fundamental para que se possa avaliar com melhor exatidão as chances de sucesso do projeto de tratamento a ser adotado.

Os exemplos apresentados a seguir visam unicamente ilustrar a invenção, contudo sem representar qualquer restrição ou limitação às condições de teste.

EXEMPLOS

Inicialmente, o corpo de prova ou **plug**, saturado em solução de **NH₄Cl** 3%, foi colocado dentro de uma camisa de borracha de **viton** e instalado na célula de confinamento do equipamento utilizado para os testes - Simulador Físico de Acidificação (**SFA**). Através de uma bomba hidráulica aplicou-se 70 e 140 kg/cm² (1000 e 2000 psi) de contrapressão e pressão de confinamento, respectivamente. Estas pressões permaneceram durante todo o teste e a temperatura foi mantida a 80°C.

25 Em seguida, os fluidos de tratamento foram injetados no **plug**, por deslocamento. Utilizou-se uma bomba cromatográfica à vazão constante, para injetar o óleo mineral.

Nos ensaios realizou-se o monitoramento da variação da permeabilidade resultante durante a injeção dos fluidos de tratamento.

30 Curvas de Resposta ao Ácido foram obtidas, a partir de planilhas de dados

geradas pelo **SFA**. Essas curvas indicam como o fluido de tratamento afeta a permeabilidade da rocha.

Exemplo 1:

Este exemplo tem por objetivo ilustrar a estimulação da formação utilizando-se uma formulação típica da arte anterior. Foi utilizado um **plug** cuja permeabilidade ao nitrogênio era de 112,3 mD [N₂] a 80°C, realizado um **preflushing** com **HCl** 15% e tratamento com **Mud Acid** (convencional) na concentração de 12% **HCl** : 3%**HF** p/p, intercalando-se com **NH₄Cl** 3%. A vazão da bomba foi mantida em 2 cm³/min. O tempo de duração de cada etapa varia em função do volume de poros a ser tratado fazendo-se a medição da permeabilidade do **plug** para acompanhamento do processo por meio da Curva de Resposta ao Ácido, interrompendo-se a injeção em caso de verificação de dano ou mantendo-se a injeção até que se observe a tendência da curva; após cada etapa do tratamento, a permeabilidade é medida, utilizando-se a solução de **NH₄Cl** 3%, até que seu valor seja estabilizado. Desta forma o corpo de prova pode ser preservado. Neste exemplo o tempo total de tratamento foi de 7 horas e 42 minutos. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 1.

Conforme mostrado na Figura 1, verifica-se que ocorreu estimulação da formação com o tratamento; durante o **preflush** foram obtidos valores de cerca de 3,5 vezes o valor inicial da relação **K/K₀**, para volume de poros na faixa de 50 a 120, alcançando ao final um patamar de 8 vezes o valor inicial na faixa de 160 a 200, com o tratamento com a mistura de ácidos.

25 Exemplo 2:

Este exemplo tem por objetivo ilustrar a estimulação da formação utilizando-se a composição da invenção. Foi utilizado um **plug** cuja permeabilidade ao nitrogênio a 80°C era de 159,9 mD [N₂] a 80°C (comparativamente na prática, a mesma faixa de permeabilidade), realizado um **preflush** com **MSA** a 16% e tratamento com o fluido da

invenção, utilizando-se a concentração de 3% **HF** : 11% **MSA** p/p, medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** 3%. O tempo total de tratamento foi de aproximadamente 8 horas. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 2.

- 5 Verifica-se que a composição da presente invenção promove uma forte estimulação da formação, atingindo-se ao final do tratamento um patamar de cerca de 15 vezes o valor inicial da relação K/K_0 .

Exemplo 3:

- Os ensaios foram conduzidos utilizando-se a mesma técnica descrita anteriormente. Contudo, as concentrações dos ácidos foram alteradas de modo a possibilitar uma avaliação do comportamento do fluido. Foi utilizado um **plug** com permeabilidade de 162,7 mD [N₂] a 80°C (comparativamente na prática, a mesma faixa de permeabilidade), realizado um **preflush** com **MSA** a 16% e tratamento com o fluido da invenção, utilizando-se a concentração de 1,5 % **HF** : 12,6 % **MSA** p/p, medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** 3%. O tempo total de tratamento foi de 9 horas e 18 minutos. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 3.

- Como se pode observar, mesmo empregando-se uma baixa concentração de **HF** (1,5%), ocorre uma estimulação significativa da formação, atingindo-se valores da relação K/K_0 da ordem de 9 vezes o valor inicial.

Exemplo 4:

- Neste exemplo foi utilizado um **plug** com permeabilidade uma pouco menor 130,31 mD [N₂] a 80°C (comparativamente na prática, a mesma faixa de permeabilidade), mantendo-se, todavia, a mesma faixa de concentração dos ácidos (1,5% **HF** : 12,6 % **MSA** p/p). O tempo total de tratamento foi de 8 horas e 45 minutos. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 4.

- 30 Foram obtidos valores da ordem de 14 vezes o valor inicial,

indicando forte estimulação da formação.

Os exemplos a seguir têm por objetivo ilustrar o comportamento da composição da invenção em formações mais sensíveis, com menor volume de poros. Foram selecionados *plugs* com permeabilidade na
5 faixa de 60 a 80 mD [N₂] a 80°C.

Exemplo 5:

Neste exemplo, foi utilizado um *plug* com permeabilidade de 61,04 mD [N₂] a 80°C. A amostra foi tratada segundo a técnica dos exemplos anteriores, realizando-se um *preflush* com **MSA** a 15%,
10 concentração de ácidos na faixa de 3% **HF** : 10% **MSA** p/p, medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** a 3%. O tempo total de tratamento foi de 8 horas e 9 minutos. A Curva de Resposta é apresentada Figura 5.

Como se pode observar foram obtidos ao final do tratamento, valores altamente significativos, da ordem de 2,3 vezes o valor inicial,
15 fato considerado sumamente relevante uma vez que se trata de formação mais sensível, com menor volume de poros, e, conseqüentemente, com maior possibilidade de sofrer algum tipo de dano.

Foram obtidos valores da relação **K/K₀** da ordem de 2,3 vezes o
20 valor inicial, indicando forte estimulação da formação.

Exemplo 6:

Neste exemplo, foi utilizado um *plug* com permeabilidade de 79,04 mD [N₂] a 80°C. A amostra foi tratada segundo a técnica dos exemplos anteriores, realizando-se um *preflush* com **MSA** a 15%, a
25 concentração de ácidos foi mantida na faixa de 3% **HF** : 10% **MSA** p/p e medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** a 3%. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 6.

O tempo total de tratamento foi de aproximadamente 5 horas e 51 minutos. Foram obtidos valores da relação **K/K₀** da ordem de 4,2 vezes
30 o valor inicial, indicando forte estimulação da formação.

Exemplo 7:

Neste exemplo, foi utilizado um *plug* com permeabilidade de 71,11 mD [N₂] a 80°C. A amostra foi tratada segundo a técnica dos exemplos anteriores, realizando-se um *preflush* com **MSA** a 10%, a
 5 concentração de ácidos foi reduzida para a faixa de 1,5% **HF** : 8% **MSA** p/p e medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** a 3%. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 7.

Foram obtidos valores da relação K/K_0 da ordem de 4,2 vezes o valor inicial, indicando forte estimulação da formação. O tempo total de
 10 tratamento foi de 6 horas e 37 minutos.

Exemplo 8:

Neste exemplo, foi utilizado um *plug* com permeabilidade de 61,04 mD [N₂] a 80°C. A amostra foi tratada segundo a técnica dos exemplos anteriores, realizando-se um *preflush* com **MSA** a 10%,
 concentração de ácidos foi reduzida para a faixa de 1,5% **HF** : 8% **MSA**
 15 p/p, e medindo-se a permeabilidade com **NH₄Cl** a 3%. O tempo total de tratamento foi de aproximadamente 7 horas e 18 minutos. A Curva de Resposta é apresentada na Figura 8.

Foram obtidos valores da relação K/K_0 da ordem de 28 vezes o valor inicial, indicando fortíssima estimulação da formação.

20 Como pode se observar a partir dos exemplos apresentados, as composições desenvolvidas e que são o objeto da presente invenção, nas quais o ácido clorídrico é substituído por **MSA** apresentaram resultados altamente promissores, podendo ser usadas com vantagem nos tratamentos de acidificação, uma vez que o **MSA** é também um ácido
 25 forte, resultando em composições bastante eficazes, aliado ao fato de não apresentarem as desvantagens do **HCl** no que tange à corrosão dos equipamentos. Uma vantagem adicional é que a composição ácida da invenção resiste a temperaturas da ordem de 150°C sem perder suas propriedades.

REIVINDICAÇÕES

1.- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO caracterizada por

compreender a mistura de ácido fluorídrico (HF), na proporção de 0,5% a 8% p/p e de ácido metanosulfônico (MSA), na proporção de 6% a 18% p/p, podendo ainda conter um agente quelante, inibidores de corrosão, desemulsificante, anti-emulsificante e solvente mútuo, em temperaturas abaixo de 180°C.

2.- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS

SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura de ácidos ser utilizada preferencialmente na proporção de 1,5% a 5% de HF para 8% a 15% em p/p de MSA.

3.- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS

SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por aplicar a referida composição após a realização de um *preflush* com ácido metanosulfônico.

4.- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO de acordo com a

reivindicação 3, caracterizado por a concentração do ácido metanosulfônico estar na faixa de 10% a 18% em peso.

5.- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado por a aplicação da referida composição ser intercalada com solução de NH_4Cl a 3% em peso.

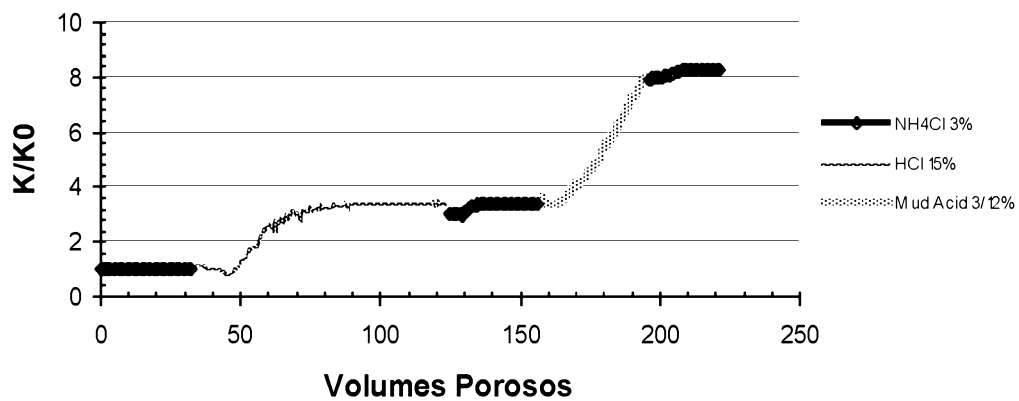


FIGURA 1

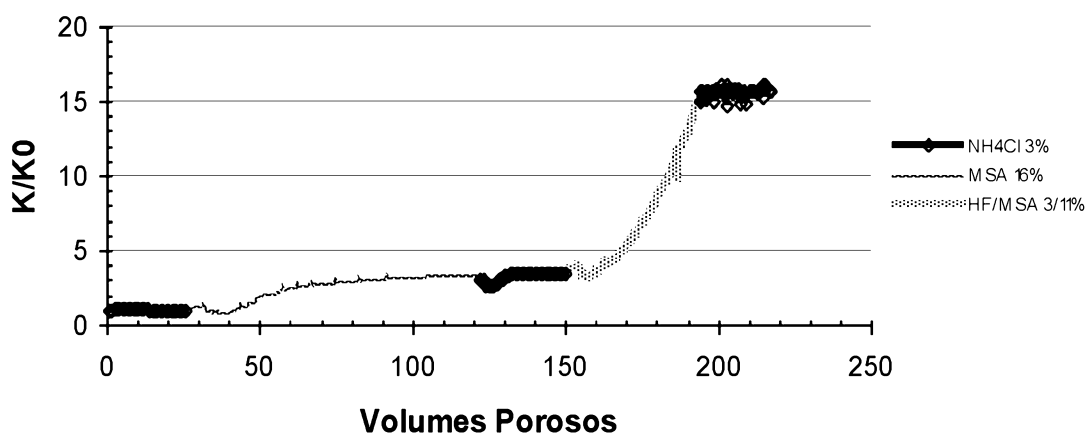


FIGURA 2

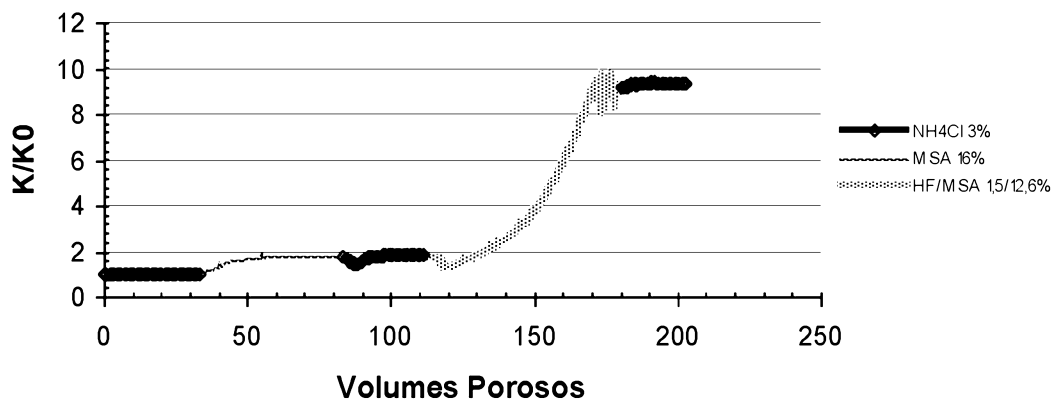


FIGURA 3

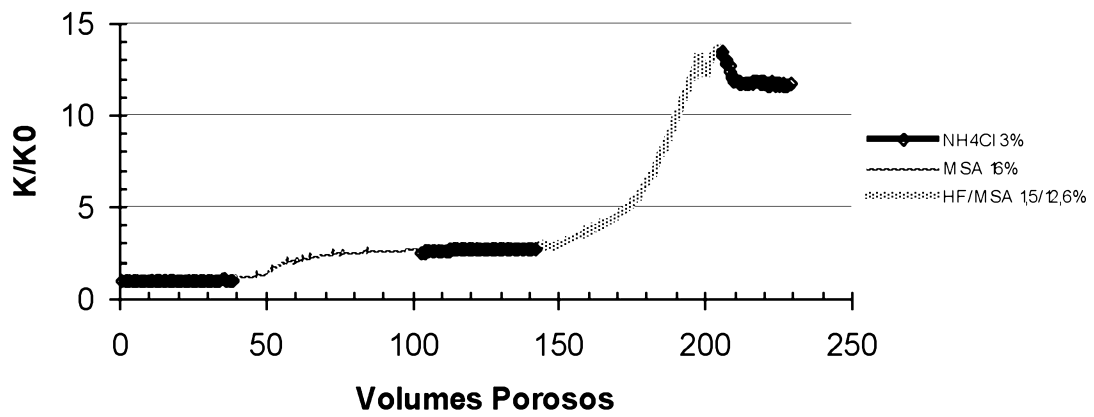


FIGURA 4

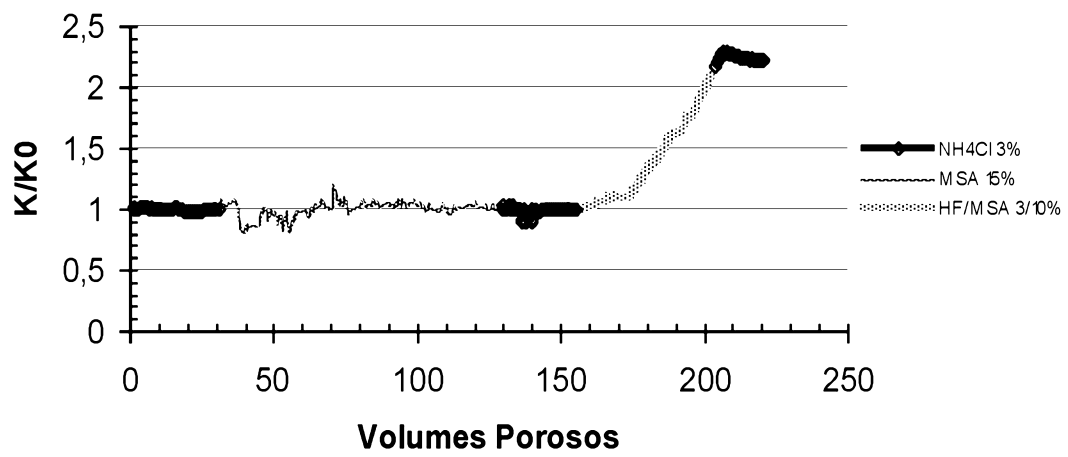


FIGURA 5

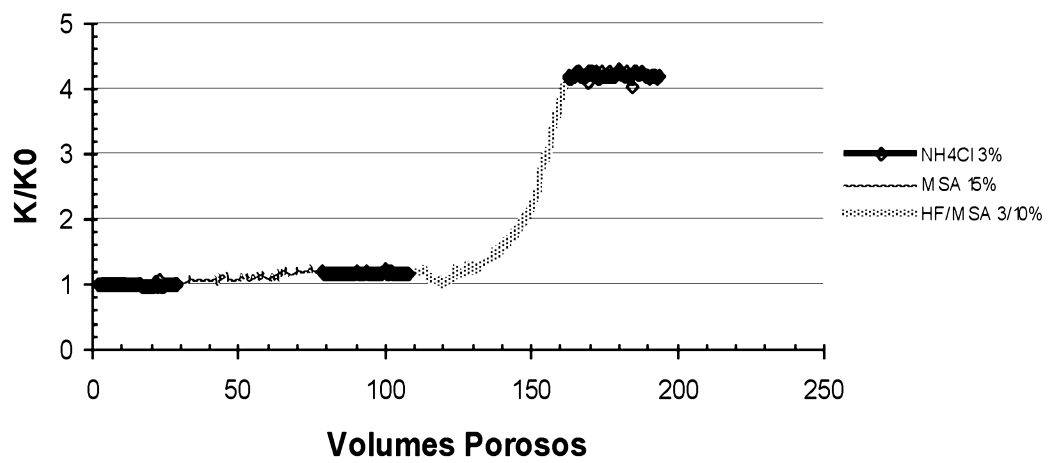


FIGURA 6

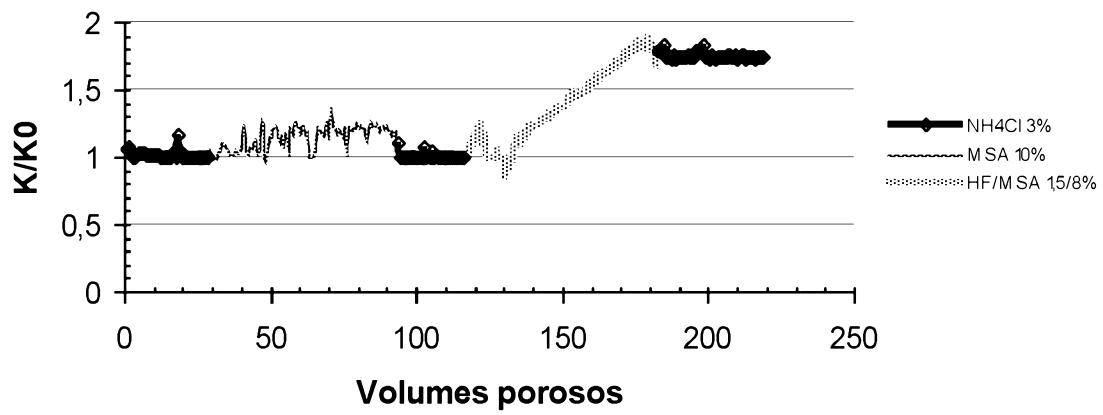


FIGURA 7

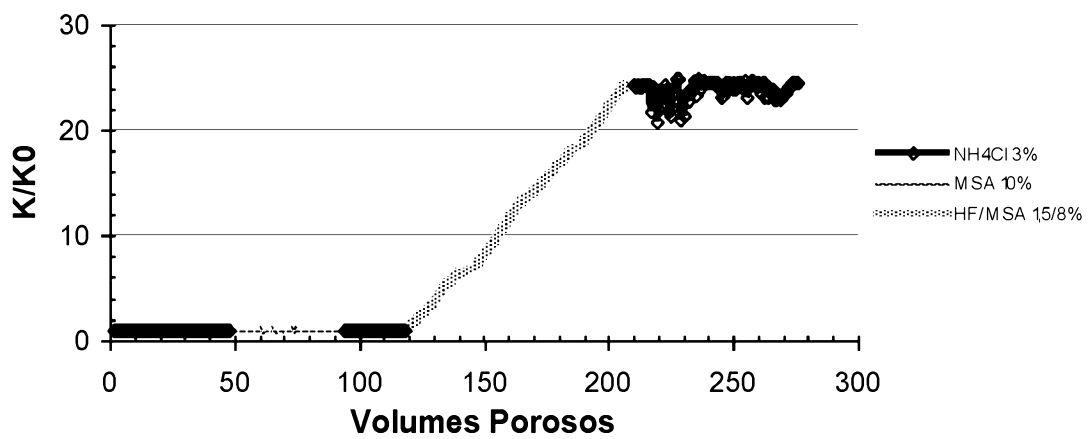


FIGURA 8