



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

(21) PI 1103180-8 A2

(22) Data do Depósito: 22/07/2011

(43) Data da Publicação: 16/02/2016

(RPI 2354)



(54) Título: COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO

(51) Int. Cl.: C09K 8/54

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

(72) Inventor(es): JAQUES COELHO LEITE, ALEXANDRE ZACARIAS IGNÁCIO PEREIRA, JORGE CLAUDIO DE PAULA, LEON PINHEIRO BARBOSA JUNIOR, FRANCILEIDE GOMES DA COSTA, ANGELO MARINHO VIANNA

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES ACIDAS 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 a mistura de dois ácidos, em diferentes proporções, um agente quelante e cloreto de amônio.

COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção encontra-se no campo das composições ácidas
5 utilizadas para estimulação de rochas produtoras de petróleo, em especial
rochas carbonáticas e arenitos, produtoras de óleo, gás e água.

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
10 calcáreo com ácido clorídrico (HCl), foi primeiramente utilizada em 1895
pela empresa Ohio Oil Company. Todavia, o uso comercial de ácido
fluorídrico (HF) ocorreu a partir de 1940, quando a empresa Dowell investiu
na ideia de combiná-lo com ácido clorídrico HCl, mantendo baixo o pH da
solução, e reduzindo a possibilidade de formação de produtos que
15 causassem algum dano à formação. Esta mistura, chamada "Mud Acid", foi
inicialmente aplicada no Golfo do México para remover dano causado por
reboco de fluido de perfuração.

Com a acidificação, podem ser conseguidas melhorias significativas
na produção de um poço, desde que o tratamento matricial seja projetado
20 corretamente.

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 do projeto da acidificação. Em poços produtores, os fluidos
de tratamento serão invariavelmente recuperados juntamente com os
25 fluidos da formação (água, óleo ou gás), implicando dentre outros fatores,
no 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
30 equipamentos de poço à atmosfera composta pelo ácido gasto. Esta

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.

5 Os poços injetores, por outro lado, permitem a utilização de “Mud 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.

10 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 sais de zinco, de cobre, de arsênio 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 nas superfícies metálicas formando um filme protetor. Contudo, estes produtos possuem um custo elevado e apresentam problemas de degradação com a temperatura.

20 Nas operações de acidificação, parte do inibidor de corrosão utilizado nas misturas ácidas fica adsorvida nas paredes das tubulações e equipamentos, no entanto, 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 corrosivo e economicamente viável para a operação.

30 **TÉCNICA RELACIONADA**

Existem vários documentos na técnica que citam como exemplo composições largamente difundidas na literatura técnica especializada e em diversos documentos de patente.

O documento US 4,498,997, apresenta um método de acidificação
5 de uma formação subterrânea empregando uma solução ácida contendo um inibidor de corrosão o qual reduz substancialmente o efeito corrosivo do ácido em metais ferrosos sem reduzir a eficácia da solução ácida no tratamento das formações subterrâneas.

A solução ácida pode compreender, por exemplo, uma solução de
10 ácido clorídrico, ou misturas de ácido clorídrico com ácido fluorídrico, ácido acético e ácido fórmico ou, ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético ou misturas destes. O inibidor compreende uma composição de um redutor de corrosão com quantidades efetivas de um ou mais álcoois acetilênicos, um composto de amônio quaternário, um
15 hidrocarboneto aromático tendo características de alta afinidade a óleo e um composto de antimônio. Particularmente as composições apresentam melhor efeito em temperaturas na faixa entre 65°C e 260°C.

O documento US 5,976,416, descreve composições aquosas de ácido orgânico inibidoras de corrosão, contendo um ácido orgânico (ácido
20 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).

O documento US 7,216,710, apresenta inibidores de corrosão compreendendo produtos da reação entre um composto de tiol e um
25 composto de aldeído assim como métodos para utilização destes inibidores.

O método para inibir a corrosão compreende a etapa de promover um ambiente corrosivo, adicionar um inibidor de corrosão resultante da reação entre um composto de tiol e um composto de aldeído.

30 O método de acidificação de uma formação subterrânea em uma

região vizinha a um poço consiste em isolar a zona de interesse próxima ao poço e injetar a solução ácida, que compreende um ácido e um inibidor de corrosão resultante da reação de um composto de tiol e um composto de aldeído.

- 5 A técnica ainda se ressentia de não poder lançar mão de composições alternativas aos "Mud Acids", que apresentem um bom desempenho e que possam substituir formulações atualmente em uso, as quais, mesmo que em escala um pouco menor devido ao desenvolvimento tecnológico acima apresentado de forma exemplar, persistem em causar
- 10 danos significativos a equipamentos por serem muito corrosivas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- É um objetivo da presente invenção prover uma composição fluida para tratamento ácido de formações subterrâneas produtoras de óleo, gás e água. Esta composição compreende como principais componentes:
- 15 mistura de dois ácidos, em diferentes proporções, um agente quelante e cloreto de amônio, como alternativa de emprego da mistura conhecida na técnica por "mud acid", onde o ácido clorídrico, um dos ácidos do "mud acid", em uma primeira modalidade é totalmente substituído por um ácido com pequeno poder de corrosão em metais ferrosos, o ácido glicólico. Em
- 20 uma segunda modalidade, o ácido clorídrico participa da composição em quantidade muito pequena.

- O objetivo foi alcançado com excelentes resultados em aplicações em rochas carbonáticas e em arenitos. As duas modalidades de composição mostraram-se altamente vantajosas ao serem comparadas
- 25 com composições típicas, como os "mud acid" inorgânicos, utilizadas neste tipo de tratamento, desde que a presente composição seja empregada da seguinte forma:

- em uma primeira modalidade, um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6%
- 30 p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético

- 5 diamoniacoal diácido ((NH₄)₂H₂EDTA) com concentração na faixa entre 0,001% p/p a 0,6% p/p; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0% p/p; um quarto componente, ácido glicólico (C₂H₄O₃) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p; e
- em uma segunda modalidade, um primeiro componente, cloreto de amônio (NH₄Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6% p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético diamoniacoal diácido ((NH₄)₂H₂EDTA) com concentração na faixa entre 0,001% p/p a 0,6% p/p ; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0% p/p; um quarto componente, ácido glicólico (C₂H₄O₃) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p; um quinto componente, ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa entre 0,1 % p/p a 3,0% p/p.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As características das composições ácidas para estimulação de rochas subterrâneas produtoras de petróleo, objeto da presente invenção, serão mais bem percebidas a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de exemplo, associada aos desenhos abaixo referenciados, os quais são parte integrante do presente relatório.

A Figura 1 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta de acordo com um tratamento a um corpo de prova feito com "Mud Acid" de acordo com prática presente no estado da técnica.

A Figura 2 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta de acordo com um primeiro tratamento a um corpo de prova empregando uma primeira modalidade de composição da presente invenção.

A Figura 3 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta de acordo com um segundo tratamento a um corpo de prova empregando a mesma composição utilizada para obtenção do gráfico da Figura 2, mas

aplicada em um "plug" com permeabilidade diferente e tempo de tratamento diferente.

A Figura 4 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta de acordo com um terceiro tratamento a um corpo de prova empregando
5 uma segunda modalidade de composição da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A descrição detalhada das composições ácidas para estimulação de rochas subterrâneas produtoras de petróleo, objeto da presente invenção, será feita de acordo com a identificação dos componentes que as formam,
10 com base nas Figuras acima descritas.

A presente invenção refere-se à obtenção de uma composição fluida para tratamento ácido de formações subterrâneas, produtoras de óleo, gás e água, ou ainda, para tratamento em poços injetores, contendo como principais componentes misturas de dois ácidos, em diferentes proporções,
15 um agente quelante e cloreto de amônio.

A composição da presente invenção basicamente compreende:

- em uma primeira modalidade, um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6% p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético diamoniacal diácido ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa
20 entre 0,001% p/p a 0,6% p/p; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0% p/p; um quarto componente, ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p; e
- em uma segunda modalidade, um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6% p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético diamoniacal diácido ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa
25 entre 0,001% p/p a 0,6% p/p; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0%
30

p/p; um quarto componente, ácido glicólico ($C_2H_4O_3$) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p; um quinto componente, ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa entre 0,1 % p/p a 3,0 % p/p.

5 A intenção principal das modalidades de composição da presente invenção é trazer uma alternativa ao uso de um fluido conhecido na técnica por "Mud Acid" onde este último compreende a mistura de dois ácidos inorgânicos, o ácido fluorídrico (HF) e o ácido clorídrico (HCl) em diversas concentrações.

10 Em termos operacionais, o problema do "Mud Acid" acima mencionado se concentra no emprego do ácido clorídrico. Durante e após uma operação de acidificação, este ácido acaba sendo produzido junto com o óleo, a água ou o gás, e causa muitos problemas em termos de corrosão na forragem metálica dos poços, assim como nos demais
15 equipamentos envolvidos.

Em relação ao ácido fluorídrico, este efeito corrosivo já não é muito expressivo, uma vez que este é totalmente consumido pela sílica da rocha tratada.

A avaliação do impacto causado pelo tratamento aplicado em
20 matrizes de poços compreende a medição da permeabilidade de um corpo de prova, conhecido na técnica pelo termo "plug", a um fluido padrão.

O corpo de prova ou "plug" é constituído de um material poroso e com suas propriedades conhecidas. Uma vez preparado, promove-se a injeção do fluido padrão no corpo de prova em um sentido determinado,
25 que pode ser o de fluxo de produção ou o de fluxo de injeção.

Esta avaliação é realizada em condições pré-estabelecidas em termos de temperatura e pressão, com injeção dos fluidos contendo a composição cujo impacto deseja-se avaliar de forma dinâmica, sob um regime de fluxo laminar e com o valor da permeabilidade medido após a
30 realização do ensaio de cada tratamento.

Devido às alterações provocadas pela permeabilidade, o tratamento com ácido pode estimular a produção de óleo. Por outro lado, o tratamento pode também causar danos, assim como pode promover uma restauração de um valor de permeabilidade inicial.

5 O ensaio de avaliação acima descrito é típico na técnica.

Portanto, o ensaio foi também realizado para fins de avaliação das modalidades de composição da presente invenção.

Para tal, em laboratório, foram preparados "plugs" de um arenito conhecido como "Berea Sandstone" cuja origem é a parte superior de uma
10 Formação Berea, encontrada na região de Ohio (EUA).

As características petrográficas típicas deste tipo de "plug" estão ilustradas na Tabela 1 abaixo.

<u>TABELA 1</u>	
Afloramento Berea Sandstone	Valor
Permeabilidade [N ₂] - (K)	200 mD
Porosidade	20%
Comprimento	4,60 cm
Diâmetro	2,54 cm

É conhecido pela técnica o fato da não haver uniformidade em relação ao valor da permeabilidade de uma rocha, já que esta última
15 depende fundamentalmente do trecho da formação de onde o corpo de prova preparado é originário e, por isso, pode apresentar variações. Por outro lado, o tratamento a ser empregado, assim como o grau de estimulação, depende da composição química da formação.

O método de ensaio e tratamento pode ser resumido nas etapas a
20 seguir e que compreendem:

- preparação do corpo de prova com procedimentos de corte e limpeza;
- determinação de valores de permeabilidade e diâmetro do corpo

de prova;

- seleção dos corpos de prova de acordo com os valores de interesse previamente determinados;
- seleção dos fluidos a serem testados;
- 5 - determinação da solubilidade da rocha ao ácido;
- obtenção das curvas de resposta;
- análise dos efluentes do tratamento.

O ácido glicólico ($C_2H_4O_3$) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p é uma alternativa à utilização do HCl na mesma faixa de
 10 concentração. Desta forma, apenas para melhor entendimento, uma segunda modalidade da composição que será referida durante o relatório ainda tem como componente, HCl com concentração muito baixa, na faixa de 0,1% p/p a 2% p/p. Assim sendo, foram adotadas as seguintes concentrações de substâncias químicas de acordo com as etapas de
 15 tratamento:

- Tratamento "Preflush":

- NH_4Cl 0,1% p/p a 6% p/p;
- $(NH_4)_2H_2EDTA$ 0,001% p/p a 0,6% p/p.

- Tratamento inicial:

- 20 - $C_2H_4O_3$ 0,5% p/p a 30% p/p.

- Tratamento principal (1ª modalidade):

- HF 0,1% p/p a 3,0% p/p;
- $C_2H_4O_3$ 0,5% p/p a 30% p/p; ou

- Tratamento principal (2ª modalidade):

- 25 - HF 0,1% p/p a 3,0% p/p;
- NH_4Cl 0,1% p/p a 6% p/p;
- $(NH_4)_2H_2EDTA$ 0,001% p/p a 0,6% p/p;
- $C_2H_4O_3$ 0,5% p/p a 30% p/p
- HCl 0,1% p/p a 2,0% p/p.

30 Inicialmente é gerado um gráfico no qual são comparados os valores

de permeabilidade antes e após o tratamento com o fluido que se deseja testar. O material de ensaio, corpo de prova ou "plug", antes dos ensaios, é submetido a medições utilizando-se nitrogênio para que as características do material sejam preservadas.

- 5 Estas medições estabelecem a faixa inicial de valores de permeabilidade para este corpo de prova. Após o tratamento o resultado é representado por uma curva de resposta do material sob ensaio ao tratamento a que foi submetido.

10 A curva de resposta é um gráfico no qual são lançados os valores resultantes da relação entre a permeabilidade (K) do corpo de prova calculada por um equipamento simulador e a permeabilidade (K_0) do corpo de prova antes de qualquer tratamento - "plug" limpo -, empregando uma mistura de NH_4Cl a 3,0 % p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p versus o volume de poros e esta relação indica se o fluido em questão está causando um

15 dano, está restaurando ou está estimulando a formação.

No presente caso, as leituras das permeabilidades iniciais após o tratamento "preflush" e após o tratamento principal foram obtidas por meio da injeção da mistura de NH_4Cl a 3,0 % p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p.

20 Desta forma, em um primeiro passo, um corpo de prova foi submetido a uma mistura contendo NH_4Cl a 3,0 % p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p para saturação.

A seguir foi colocado no interior de uma camisa de borracha de Viton® e instalado em uma célula de confinamento de um equipamento para este tipo de teste, conhecido como Simulador Físico de Acidificação.

25 Por meio de uma bomba hidráulica foram aplicados 70 kg/cm^2 de contrapressão e 140 kg/cm^2 de pressão de confinamento. A título de esclarecimento, as pressões foram mantidas durante todo o tempo dos testes.

A faixa de temperatura levada em conta pelo teste ficou

30 compreendida ente 60°C e 150°C . A título de esclarecimento, a

temperatura escolhida para o teste foi mantida em um valor constante durante todo o tempo do teste.

Uma vez fixadas pressões e temperatura, o corpo de prova foi submetido a uma injeção de fluidos de tratamento por deslocamento. Foi
5 utilizada também uma bomba cromatográfica para injetar um óleo mineral à vazão constante.

A variação da permeabilidade resultante pelo tempo em que durou a injeção dos fluidos de tratamento foi monitorada constantemente.

Os valores obtidos foram listados sob forma de uma planilha de
10 dados gerada pelo próprio equipamento Simulador e lançados em gráfico indicativo da forma pela qual o fluido de tratamento afeta a permeabilidade da rocha.

A seguir serão descritos exemplos, que não representam qualquer limitação ou restrição devida às condições de teste e servem apenas como
15 material ilustrativo e explicativo para a presente invenção. Nos exemplos que virão a seguir é ilustrada a estimulação de uma formação empregando as duas modalidades de composição da presente invenção.

EXEMPLO 1

Para fins de comparação entre a técnica existente e as modalidades
20 da composição da presente invenção, este exemplo emprega uma formulação de "Mud Acid" convencional com o objetivo de provocar uma estimulação da formação.

Para tanto, foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio de 112,3 mD [N₂] a 80°C.

25 Foi realizado um tratamento de "preflushing" utilizando HCl 15% p/p e um tratamento com Mud Acid em concentração de 12% p/p HCl : 3,0 % p/p HF com um procedimento de intercalação de NH₄Cl a 3,0 % p/p .

A vazão da bomba foi mantida constante em 2 cm³/min.

Para cada uma das etapas, o tempo de duração destas apresenta
30 variações, pois é função do volume de poros a ser tratado. Foi uma

constante a medição da permeabilidade do corpo de prova para acompanhamento do processo com a geração de uma Curva de Resposta.

Caso fosse verificado um dano, a injeção seria interrompida ou mantida, dependendo da tendência a ser apontada por esta Curva de Resposta.

Após cada etapa de tratamento, a permeabilidade foi medida com emprego da solução de NH_4Cl a 3,0% p/p, até que o valor fosse estabilizado. Com esta prática, o corpo de prova teve condições de se manter preservado.

O tratamento total citado acima teve um tempo de curso de 7 horas e 42 minutos.

Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta que se encontra ilustrada na Figura 1 na qual (A) representa o trecho da curva com NH_4Cl a 3,0% p/p presente, (B) representa o trecho da curva com HCl a 15% p/p presente, (C) representa o trecho da curva com Mud Acid, 3,0% p/p HF : 12% p/p HCl presente.

Pode ser verificado que houve uma estimulação da formação submetida ao tratamento, durante o tratamento "preflush" os valores encontrados foram cerca de 3,5 vezes o valor inicial da relação K/K_0 para um volume de poros compreendido em uma faixa que vai de 50 a 120 e, ao final, foi atingido um patamar de em torno de 8 vezes o valor inicial compreendido na faixa entre 160 e 200, com o tratamento realizado com a mistura de ácidos.

Nas Figuras 2, 3, e 4, referenciadas nos exemplos que virão a seguir deve ficar entendido que (D) representa o trecho da curva onde NH_4Cl a 3,0% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p estão presentes, (E) representa o trecho da curva onde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 20% p/p está presente, (F) representa o trecho da curva onde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 20% p/p + HF 1% p/p estão presentes e (G) representa o trecho da curva onde $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 20% p/p + HCl 1% p/p + HF 1,0% p/p + NH_4Cl a 3,0% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p são presentes.

EXEMPLO 2

Para este teste, foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio na ordem de 249,94 mD [N₂] a 120°C.

Em uma primeira etapa, tratamento "preflush", foram injetados NH₄Cl
5 0,1% p/p a 6% p/p + (NH₄)₂H₂EDTA 0,001% p/p a 0,6% p/p, com o objetivo de obtenção da permeabilidade inicial da rocha.

Em uma etapa seguinte, foi realizado um tratamento inicial deste corpo de prova com C₂H₄O₃ 20% p/p, com o objetivo de consumir os carbonatos da rocha, ou seja, para retirar carbonatos de cálcio e magnésio
10 que poderiam formar precipitados indesejados com a mistura do tratamento principal devido, principalmente, à reação destes com o ácido fluorídrico.

O tratamento principal foi realizado com a injeção de uma primeira modalidade de composição da presente invenção da seguinte forma em
15 relação a concentrações: 1,0% p/p HF: 20% p/p C₂H₄O₃, onde o HF tem o objetivo de consumir aluminossilicatos e sílicas da rocha de arenito e o ácido glicólico tem o objetivo de reduzir o pH do meio.

A permeabilidade foi medida empregando-se uma mistura de NH₄Cl
a 3,0% p/p + (NH₄)₂H₂EDTA a 0,6% p/p.

20 O tempo de duração do teste foi de 8 horas.

O pH da solução de ácido glicólico a 20°C foi de 1,40 enquanto que o pH da solução ácido glicólico com ácido fluorídrico a 20°C foi de 2,40.

Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta que se encontra ilustrada na Figura 2, verificando-se que foi promovida uma
25 estimulação da formação e, ao final do tratamento, foi atingido um patamar em torno de 1,3 vezes o valor inicial da relação K/K₀.

EXEMPLO 3

Este teste vem a ser uma repetição do teste realizado no Exemplo 2, mas foi preparado um corpo de prova com características de
30 permeabilidade ao nitrogênio de 253,00 mD [N₂] a 120°C.

Em uma primeira etapa, tratamento "preflush", foram injetados NH_4Cl 0,1% p/p a 6% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,001% p/p a 0,6% p/p.

Em uma etapa seguinte, foi realizado um tratamento inicial deste corpo de prova com $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 20% p/p.

- 5 O tratamento principal foi realizado com a injeção da mesma modalidade de composição do exemplo anterior da mesma forma em relação a concentrações: 1,0% p/p HF: 20% p/p $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$.

A permeabilidade foi igualmente medida empregando-se uma mistura de NH_4Cl a 3,0% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p.

- 10 O tempo de duração do teste foi de 8 horas e 09 minutos.

O pH da solução de ácido glicólico a 20°C foi de 1,40 enquanto que o pH da solução ácido glicólico com ácido fluorídrico a 20°C foi de 2,40.

- Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta que se encontra ilustrada na Figura 3, verificando-se que foi promovida uma estimulação da formação e, ao final do tratamento, foi atingido um patamar em torno de 1,5 vezes o valor inicial da relação K/K_0 .
- 15

EXEMPLO 4

- Para este teste, foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio de 314,95 mD $[\text{N}_2]$. A temperatura, diferente dos exemplos anteriores, foi de 100°C.
- 20

Em uma primeira etapa, tratamento "preflush", foram injetados NH_4Cl 0,1% p/p a 6% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 0,001% p/p a 0,6% p/p.

Em uma etapa seguinte, foi realizado um tratamento inicial deste corpo de prova com $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ 20% p/p.

- 25 O tratamento principal foi realizado com a injeção de uma segunda modalidade de composição da presente invenção da seguinte forma em relação a concentrações: 1,0% p/p HF : 1,0% p/p HCl : 3,0% p/p NH_4Cl : 0,6% p/p $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$: 20% p/p $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$.

- A permeabilidade foi medida empregando-se uma mistura de NH_4Cl a 3,0% p/p + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/p.
- 30

O tempo de duração do teste foi de 9 horas e 30 minutos.

O pH da solução de ácido glicólico a 20°C foi de 1,40 enquanto que o pH da solução HF 1,0% p/p : HCl 1,0% p/p : NH₄Cl 3,0 % p/p : (NH₄)₂H₂EDTA. 0,6% p/p : C₂H₄O₃ 20% p/p a 20°C foi de 2,10.

5 Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta que se encontra ilustrada na Figura 4, verificando-se que foi promovida uma melhoria na estimulação da formação e, ao final do tratamento, foi atingido um patamar em torno de 2,3 vezes o valor inicial da relação K/K₀.

Observando-se os valores de pH, a composição da presente
10 invenção é eficiente a altas temperaturas e menos corrosiva que o emprego de Mud Acid.

Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma de realização preferida, o conceito principal que norteia a presente invenção que envolve composições fluidas para tratamento ácido de formações
15 subterrâneas, produtoras de óleo, gás e água, contendo como principais componentes misturas de dois ácidos inorgânicos, em diferentes proporções, um agente quelante e cloreto de amônio, se mantém preservado quanto ao seu caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações,
20 modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

- 1- **COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, caracterizada por** basicamente compreender: um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6% p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético diamoniacal diácido ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa entre 0,001% p/p a 0,6% p/p; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0% p/p; um quarto componente, ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p.
- 2- **COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, caracterizado por** basicamente compreender: um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 6% p/p; um segundo componente, ácido diamino tetracético diamoniacal diácido ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa entre 0,001% p/p a 0,6% p/p; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 3,0% p/p; um quarto componente, ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) com concentração na faixa entre 0,5% p/p a 30% p/p e um quinto componente, ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa entre 0,1% p/p a 2,0% p/p.
- 3- **COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por** o procedimento de "preflush" ser realizado com uma mistura que compreende 0,1% p/p a 6% p/p de NH_4Cl e 0,001% p/p a 0,6% p/p de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$.
- 4- **COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por** o procedimento de tratamento

inicial ser realizado com uma composição que compreende 0,5% p/p a 30% p/p de $C_2H_4O_3$.

5- COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com a

5 reivindicação 1, caracterizado por o procedimento de tratamento principal ser realizado com uma composição que compreende 0,1% p/p a 3,0% p/p de HF e 0,5% p/p a 30% p/p de $C_2H_4O_3$.

6- COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com a

10 reivindicação 2, caracterizado por o procedimento de tratamento principal ser realizado com uma composição que compreende 0,1% p/p a 3,0% p/p de HF; 0,1% p/p a 6% p/p de NH_4Cl ; 0,001% p/p a 0,6% p/p $(NH_4)_2H_2EDTA$; 0,5% p/p a 30% p/p de $C_2H_4O_3$; e 0,1% p/p a 2,0% p/p de HCl.

15 **7- COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO**, de acordo com as

reivindicações 1 ou 2, caracterizado por as leituras das permeabilidades iniciais após o "preflush" e após o tratamento principal serem obtidas por meio da injeção da mistura de NH_4Cl a 3,0% p/p e $(NH_4)_2H_2EDTA$ a 0,6% p/p.

20

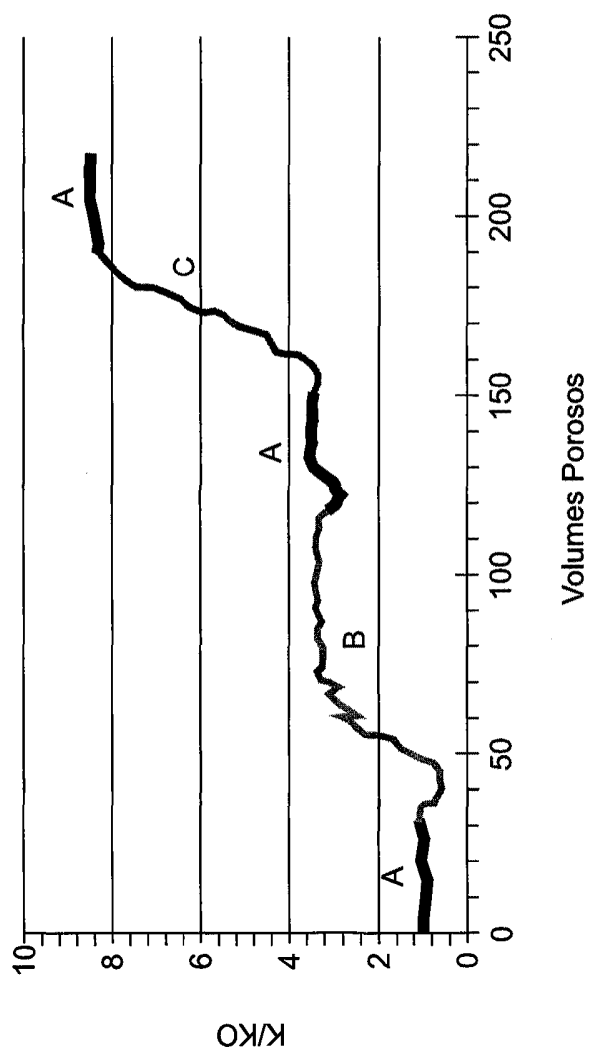


FIG. 1

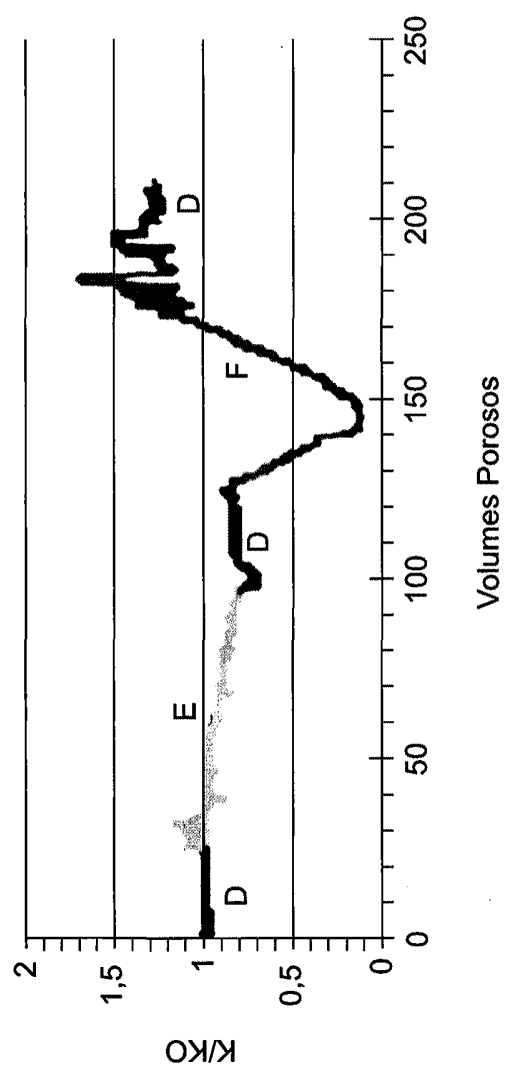


FIG. 2

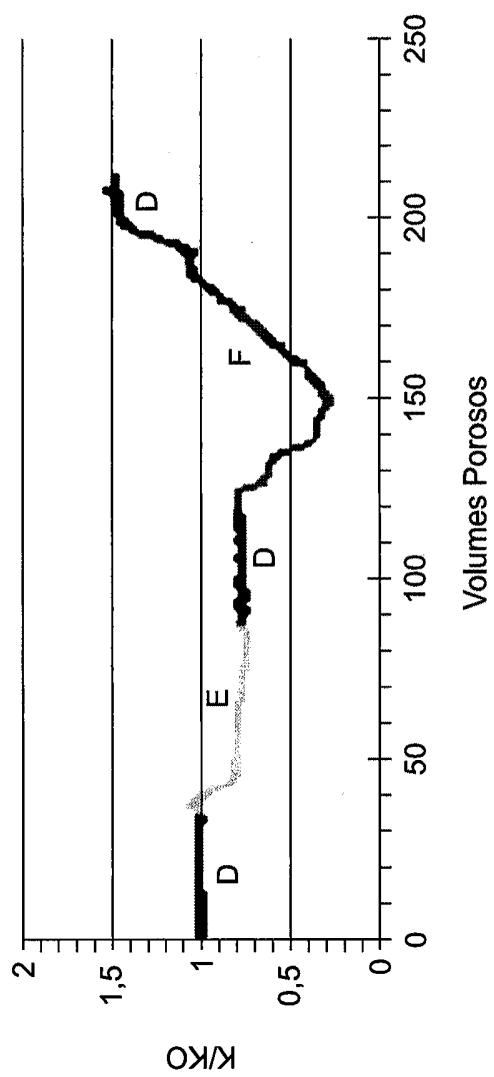


FIG. 3

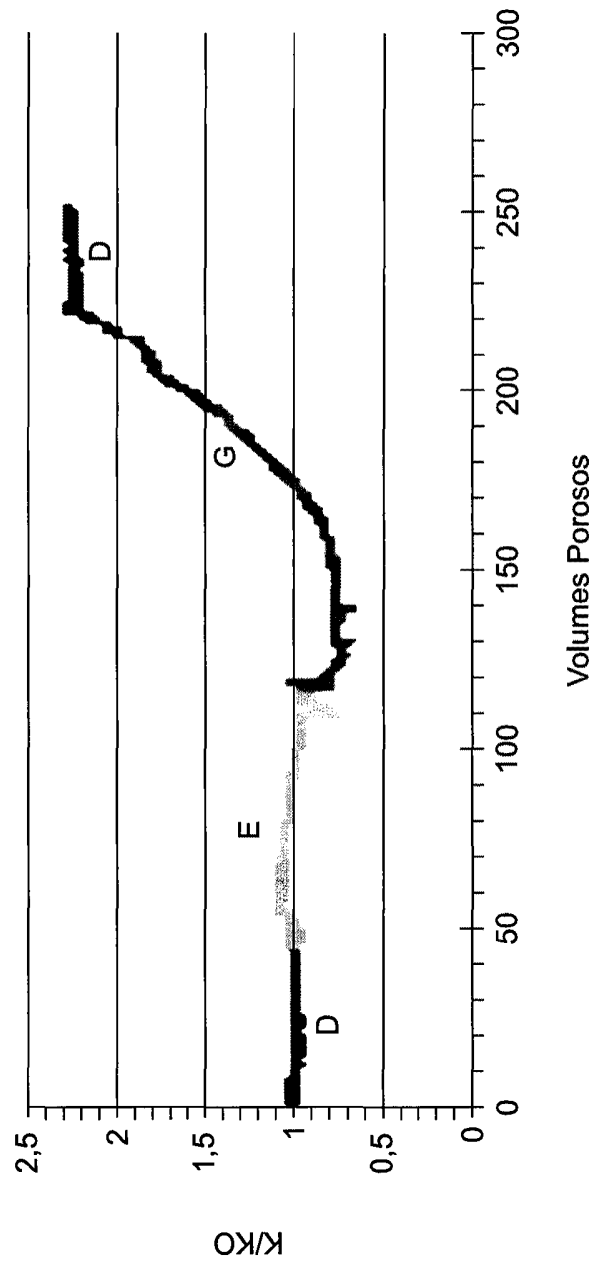


FIG. 4

RESUMO

**COMPOSIÇÕES ÁCIDAS PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS
SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO**

A presente invenção trata de composições fluidas para tratamento
5 ácido de formações subterrâneas produtoras de óleo, gás e água,
contendo como principais componentes a mistura de dois ácidos, em
diferentes proporções, um agente quelante e cloreto de amônio.