



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

(21) **PI 1010441-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/12/2010
(43) Data da Publicação: 22/01/2013
(RPI 2194)



(51) *Int.Cl.:*
C09K 8/588

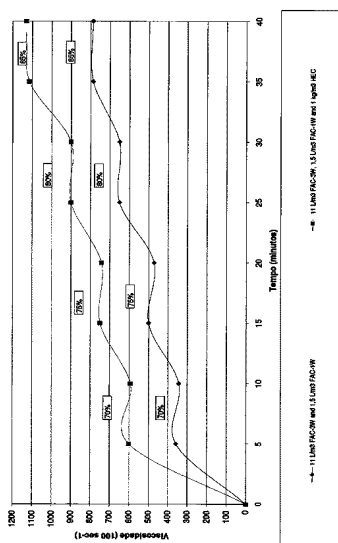
(54) **Título:** FLUIDOS VISCOELÁSTICOS CONTENDO
HIDROXIETIL CELULOSE

(30) **Prioridade Unionista:** 11/12/2009 CA 2,688,202

(73) **Titular(es):** Baker Hughes Incorporated

(72) **Inventor(es):** Bradley Rieb, John Roland Delorey, Ronald
Casey Plasier

(57) **Resumo:** FLUIDOS VISCOELÁSTICOS CONTENDO
HIDROXIETIL CELULOSE. A presente invenção refere-se a um fluido
viscoelástico aquoso para melhorar a produtividade de uma formação
subterrânea contém, além de um tensoativo anjônico e um tensoativo
catiônico, hidroxietil celulose. (HEC). O fluido pode ser bombeado puro
na formação, espumado com o nitrogênio em qualidades superiores a
90%, ou emulsionado com dióxido de carbono líquido para a qualidade
da emulsão de aproximadamente 90%.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FLUIDOS VISCOELÁSTICOS CONTENDO HIDROXIETIL CELULOSE"**.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a fluidos viscoelásticos úteis no fraturamento de formações subterrâneas e inclui fluidos espumantes e emulsionados que exibem alta viscosidade.

Antecedentes da Invenção

As formações subterrâneas de poços de petróleo e de gás são frequentemente tratadas ao fraturar hidraulicamente as formações para aumentar a produção de petróleo ou de gás. Fraturar as formações é realizado pelo bombeamento de fluidos nos furos de sondagens dos poços de petróleo ou de gás sob alta pressão, de modo que rachaduras ou fissuras se abram na formação circundante. Os fluidos são, de preferência, carregados com propantes a fim de abrir à força as rachaduras ou fissuras na formação e, assim, aumentar de forma permanente a permeabilidade e o fluxo de hidrocarbonetos dos poços de óleo ou de gás. A viscosidade do fraturamento de fluidos é, de preferência, alta de modo que os volumes efetivos de propante possam ser conduzidos no fluido. A viscosidade do fluido de fraturamento é proporcionalmente relacionada à geometria da fratura criada e à largura da fratura, de modo que quanto mais viscoso for o fluido mais fraturas longas e mais amplas produzirão.

O fluido de fraturamento é tipicamente um gel aquoso ou um gel de hidrocarboneto que contém polímero. Esses fluidos são geralmente formados ao gelificar um ou mais polímero reticulável no fluido aquoso ou hidrocarbonado. Embora tais fluidos sejam frequentemente eficazes, seu uso requer normalmente uma ampla limpeza do poço. Por exemplo, os polímeros, muitas vezes, deixam resíduos que formam massas que obstruem o poço. Além disso, tais polímeros costumam deixar vestígios indesejáveis nos hidrocarbonetos recuperáveis que podem ser caros de remover.

Mais recentemente, o interesse mudou para os fluidos livres de polímeros. Esses fluidos são menos prejudiciais e limpam mais rápido do que os fluidos de fraturamento que contêm polímeros. Por exemplo, as pa-

tentes US nºs 6468945 e 6410489 revelam fluidos viscoelásticos contendo um tensoativo catiônico e um tensoativo aniônico que podem ser espumante ou emulsionado. Tais fluidos apresentam baixa superfície dinâmica de tensão, são tolerantes à água tratada reciclada e ainda são plenamente compatíveis com fluidos de tratamento de KCl. Além disso, tais fluidos formam rapidamente géis viscoelásticos e podem ser misturados de uma só vez com antecedência, ou às pressas. Adicionalmente, tais fluidos são eficazes em cargas tensoativas baixas e, em tais cargas tensoativas baixas, são facilmente espumadas ou emulsionadas com 50%-96% por volume de gás ou CO₂ líquido.

Enquanto tais fluidos são adequados para o uso em reservatórios convencionais de petróleo e de gás, uma melhoria no desempenho desses fluidos, especialmente em gás e óleo de xisto não-convencional, é desejado o metano em leito de carvão. Tais alternativas são particularmente desejadas em xistos frágeis rasos, onde o custo, a disponibilidade e a eliminação de água tornaram-se proibitivamente caros e ambientalmente inaceitáveis.

Sumário da Invenção

O fluxo de hidrocarbonetos recuperáveis de uma formação subterrânea pode ser aumentado pela introdução dentro da formação durante a estimulação de um fluido aquoso contendo um tensoativo aniônico e um tensoativo catiônico e hidroxietil celulose (HEC) para criar uma fratura. Os fluidos aquosos descritos aqui têm aplicabilidade particular no tratamento de reservatórios de baixa permeabilidade incluindo xistos frágeis rasos, poços de metano em leito de carvão, bem como reservatórios convencionais.

Os tensoativos aniônicos do fluido são de preferência o xileno sulfonato de sódio e o tensoativo catiônico é de preferência um sal de cloreto de amônio quaternário C₁₀ a C₂₄ trialquil alquila ("a porção alquilada"). Em uma modalidade mais preferida, o grupo alquila formando a porção alquilada é uma alquila C₁₈.

O fluido aquoso pode ser misturado com 5% a 96% ou mais de agente de espuma gasosa ou CO₂ líquido para formar um fluido espumante,

emulsionado ou energizado. Os agentes espumantes apropriados incluem nitrogênio e dióxido de carbono. Os fluidos gelificados apresentam boas características espumantes em baixa cargas, como cerca de 2 L/m^3 , para cada um dos tensoativos aniônicos e catiônicos.

5 Breve Descrição dos Desenhos

A fim de compreender melhor os desenhos referidos na descrição detalhada da presente invenção, uma breve descrição de cada figura é apresentada:

10 A figura 1 mostra o efeito do aumento da viscosidade a 30°C de um fluido viscoelástico descrito aqui, que contém tensoativos aniônicos e catiônicos e hidroxietil celulose (HEC) em contraste com um fluido viscoelástico semelhante que não contém HEC. A figura 1 também demonstra que existe uma sinergia entre a HEC e o fluido viscoelástico e que a viscosidade é negativamente afetada quando o guar é usado (em vez da HEC).

15 A figura 2 mostra o perfil de viscosidade do tensoativo viscoelástico espumante do nitrogênio contendo tensoativos catiônicos e aniônicos com e sem HEC a 30°C ; e

A figura 3 mostra o perfil de viscosidade a 30°C de um tensoativo viscoelástico emulsificado do CO_2 , que contém tensoativos aniônicos e catiônicos com e sem HEC.

Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

A adição de hidroxietil celulose (HEC) de um fluido de fraturamento aquoso contendo um tensoativo aniônico e um tensoativo catiônico melhora a viscosidade do fluido em uma ampla faixa de temperaturas. A HEC é, de preferência, de alto peso molecular. Geralmente, o peso molecular médio dos polímeros de HEC varia de cerca de $0,75 \times 10^6$ a cerca de 2×10^6 , de preferência cerca de $1,4 \times 10^6$ a cerca de $1,6 \times 10^6$, ainda mais de preferência cerca de $1,5 \times 10^6$. A quantidade de polímero de HEC adicionada ao fluido de fraturamento aquoso é entre cerca de 0,25 a cerca de $5,0 \text{ kg/m}^3$.

30 O fluido resultante é viscoelástico e micelar na natureza.

O tensoativo aniônico é de preferência o xileno sulfonato de sódio. O tensoativo catiônico descrito aqui é tipicamente um sal de cloreto de

amônio quaternário C₁₀ a C₂₄ trialkil alquila. O grupo alquila formando a porção alquilada pode ser um grupo alquila C₁₀ a C₂₄, de preferência uma alquila C₁₂ a C₂₀. Em uma modalidade mais preferida, o grupo alquila formando a porção alquilada é uma alquila C₁₈.

5 Tipicamente, as soluções aquosas do tensoativo aniônico e do tensoativo catiônico são usadas. As razões de volume da solução de tensoativo catiônico para a solução de tensoativo aniônico são dependentes da quantidade de tensoativo na solução. Tipicamente, a razão de volume da solução de tensoativo catiônico para a solução de tensoativo aniônico é
10 normalmente entre 0,5:1 a 10:1, preferencialmente de 1:1 a 2:1 (com base em uma solução de tensoativo catiônico de 50% de vol e uma solução de tensoativo aniônico de 40% de vol).

 Os tensoativos são normalmente misturados com água e combinados às pressas durante um tratamento de fraturamento. A água age como
15 a fase externa do fluido quando emulsionado ou espumante.

 Nas cargas tensoativas totais de até cerca de 6%, mas geralmente inferior a 1%, o fluido apresenta a viscosidade necessária para fraturar e transportar eficazmente o propante em temperaturas entre cerca de 10°C a cerca de 100°C.

20 Em uma modalidade, a solução de tensoativo catiônico é adicionada à água em uma quantidade de cerca de 2 L/m³ a cerca de 30 L/m³ e a solução de tensoativo aniônico é adicionada à água em quantidades de cerca de 2,0 L/m³ a cerca de 30 L/m³ (baseado em uma solução de tensoativo catiônico de 50% de vol e uma solução de tensoativo aniônico de 40% de
25 vol).

 O gel viscoelástico resultante é capaz de transportar propantes convencionais, como areia, areia revestida de resina e bauxita sinterizada, bem como propantes super leves tendo uma gravidade específica aparente de menos de cerca de 2,45, como conchas moídas ou trituradas de frutos
30 como noz, coco, noz-pecã, amêndoa, noz marfim, noz do Brasil, etc; cascas de sementes moídas ou trituradas (incluindo caroços de fruta) de sementes de frutas como ameixa, azeitona, pêssago, cereja, damasco, etc; cascas de

sementes moídas ou trituradas de outras plantas como o milho (por exemplo, sabugo de milho ou grão de milho), etc; materiais de madeira processados como os derivados de madeiras como o carvalho, nogueira norte-americana, nogueira, álamo, mogno, etc, incluindo tais madeiras que foram processadas ao moer, lascar, ou outra forma de "particalização", processamento etc. Além disso, o propante pode incluir cerâmicas porosas ou particulados poliméricos orgânicos. O material poroso particulado pode ser tratado com um material penetrante não poroso, camada de revestimento ou camada de vidraça. Por exemplo, o material particulado poroso pode ser um material particulado tratado, tal como definido na publicação da patente US nº 20050028979 em que (a) a ASG do material poroso tratado é menor que a ASG do material poroso particulado, (b) a permeabilidade do material tratado é menor do que a permeabilidade do material poroso particulado; ou (c) a porosidade do material tratado é menor do que a porosidade do material particulado poroso. Quando presente, a quantidade de propante no fluido de tratamento do poço é tipicamente entre cerca de 0,23 Kg (0,5 libras) a cerca de 9,07 Kg (20,0 libras), preferivelmente entre cerca de 0,45 Kg (1 libra) a cerca de 5,44 (12 libras) de propante por galão de fluido viscoelástico.

Ao tratar uma formação subterrânea que é sensível à água (como leitos de carvão seco), muitas vezes é necessário minimizar a quantidade de água no fluido de tratamento do poço pela energização com nitrogênio ou dióxido de carbono líquido (CO_2), espumando com um gás, tal como nitrogênio, ou emulsificando o fluido com CO_2 líquido. Tipicamente, o termo "energizado" refere-se a um fluido contendo duas fases em que menos de 63 por cento do volume da fase interna é um gás ou um líquido (por exemplo, nitrogênio ou CO_2 líquido). Normalmente, o termo "espumante" refere-se a um fluido que contém mais de 63 por cento do volume da fase interna, é um gás ou um líquido. Os fluidos espumantes apropriados normalmente têm uma qualidade de espuma maior ou igual a 70%, de preferência até 95% quando o nitrogênio for usado e maior ou igual a 70%, de preferência até 85% quando o CO_2 líquido for usado. Espumar um fluido aumenta a viscosidade do fluido de fraturamento e permite uma redução na quantidade de á-

gua sem a perda do volume do fluido de tratamento. Além disso, acredita-se que a presença do HEC no fluido modifica o filme do tensoativo nas bolhas ou nas gotículas dispersas na espuma e na emulsão para fornecer maior viscosidade da espuma e da emulsão. Enquanto o nitrogênio e o CO₂ líquido são descritos como exemplos de um gás ou líquido adequados que podem ser usados na fase interna do fluido espumante, é para ser apreciado que, de acordo com a invenção, quaisquer outros gases ou líquidos conhecidos na técnica podem ser usados.

Em uma modalidade preferida (baseada em uma solução de tensoativo catiônico de 50% de vol e uma solução de tensoativos aniônicos de 40% de vol) as cargas de cada uma das soluções de tensoativos aniônicos e catiônicos no fluido gelificado espumante, emulsionado ou energizado são cerca de 3 L/m³. Em tais cargas, a viscosidade do fluido espumante é pelo menos 25 cP em temperatura ambiente. Normalmente, a razão do tensoativo catiônico para o tensoativo aniônico no fluido espumante ou emulsionado está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 2:1, em volume.

O fluido pode conter opcionalmente um sal inorgânico como um estabilizador de argila, tais como o cloreto de potássio, cloreto de colina ou cloreto de amônio. Entretanto, os estabilizadores de argila, os agentes espumantes, biocidas e outros aditivos são geralmente desnecessários na maioria dos casos.

O fluido viscoelástico descrito aqui pode ser misturado de uma só vez ou misturado às pressas.

O fluido exibe uma tensão superficial bastante baixa, na área de cerca de 30 dinas/cm². A tensão superficial baixa do fluido ajuda no "flow-back" rápido para limpar o poço após a fratura.

Os fluidos descritos aqui são eficientes como fluidos de fraturamento em qualquer tipo de poço, incluindo poços de alta pressão e de baixa pressão. Em uma modalidade preferida, o fluido é usado para tratar poços de baixa pressão. Um exemplo de poços de baixa pressão adequada para usar o fluido viscoelástico definido aqui são aqueles poços de baixa pressão (entre cerca de 6,89Kpa a cerca de 689,47Kpa (cerca de 1 a cerca de 100

psi)), como os poços de metano em leito de carvão. Tais poços podem produzir ou não água. Estes tipos de poços são perfurados em muitas minas de carvão com produtividade variando em cada zona.

Além do carvão, os fluidos viscoelásticos descritos aqui encontram aplicabilidade particular no tratamento de formações subterrâneas de baixa permeabilidade, tais como aqueles compreendendo principalmente o arenito, o calcário, a dolomita, o xisto, o siltito e a diatomita, bem como o carvão. Em particular, os fluidos fornecem uma alternativa sólida em águas rasas, xistos frágeis rasos onde o custo, a disponibilidade e a eliminação da água tornaram-se cada vez mais caros e ambientalmente inaceitáveis.

Os seguintes exemplos são ilustrativos de algumas das modalidades da presente invenção. Outras modalidades no escopo das reivindicações neste documento serão aparentes para um versado na técnica partir de considerações da descrição estabelecida aqui. Pretende-se que o relatório descritivo, junto com os exemplos, seja considerado unicamente exemplar, com o escopo e o espírito da invenção, sendo indicado pelas reivindicações que se seguem.

Todas as percentagens estabelecidas nos exemplos são fornecidas em termos de unidades de peso, exceto se for indicado de outra maneira.

EXEMPLOS

Exemplos 1-4.

O tensoativo FAC-3W pré-misturado foi preparado pela mistura da razão 1:1 de solução de cloreto de trimetil amônio quaternário C₁₈ (40%, também conhecido como FAC-1W) para a solução de xileno sulfonato de sódio (50%), em temperatura ambiente, por cinco minutos. Aos 11 L/m³ de FAC-3W foram adicionados mais 1,5 L/m³ de FAC-1W. Ao sistema resultante foi então adicionado 1 kg/m³ de HEC (Exemplo 3, figura 1) e 1 kg/m³ de guar não-derivatizado (Exemplo 4, figura 1). O sistema aquoso foi, então, avaliado usando um reômetro de alça de fluxo, que foi equipado com uma bomba de circulação de volume constante e uma bomba de ar dirigido independente. A alça de fluxo foi ainda equipada com um sítio de vidro de

68,94Mpa (10.000 psi) para observação. A temperatura foi aumentada para 30°C, com o invólucro de aquecimento na alça. A pressão foi de 6,89Mpa (1.000 psi) para simular mais de perto as condições do poço. As medidas de viscosidade foram realizadas a uma taxa de corte nominal de 100 s^{-1} . Os resultados são ilustrados na figura 1 onde o Exemplo comparativo 2 mostra os resultados de 1 kg/m^3 de apenas HEC. A figura 1 demonstra a sinergia entre o fluido que contém o tensoativo catiônico/tensoativo aniônico (Exemplo 1) e o mesmo fluido contendo HEC (Exemplo 3). Nenhuma sinergia foi observada com o fluido e o guar (Exemplo 4).

10 Exemplos 5-6.

O fluido contendo FAC-3W e FAC-1W (Exemplo 1) e o fluido contendo HEC (Exemplo 3) foram, então, espumados com 70-85% de nitrogênio ou com 70-80% de CO_2 líquido. A reologia do fluido foi então avaliada usando o reômetro de fluxo em alça a 30°C descrito nos exemplos acima. A fim de obter uma qualidade de espuma de 70, 95 ml de fluido foi carregado no fluxo em alça, que tinha uma capacidade de 312 ml. O equilíbrio foi então preenchido com 70% em volume de gás N_2 ou 70% em volume de CO_2 líquido. Depois, o N_2 ou o CO_2 foi adicionado, o fluido na alça de circulação foi espumado/emulsificado ao cortá-lo com o auxílio do bocal e a temperatura aumentou com o revestimento de aquecimento na alça. A pressão foi de 6,89Mpa (1.000 psi) para simular mais de perto as condições do poço. As medições da viscosidade foram realizadas a uma taxa de corte nominal de 100 s^{-1} . Os resultados são mostrados na figura 2 para o nitrogênio e na figura 3 para o CO_2 líquido. A figura 2 mostra que a adição de 1 kg/m^3 de HEC aumenta a viscosidade da espuma em 40% a 67% dependendo da taxa do nitrogênio. A figura 3 mostra que a adição de 1 kg/m^3 de HEC aumenta a viscosidade da emulsão de 30% para 77% dependendo da taxa de CO_2 . Além disso, a adição de 1 kg/m^3 de HEC aumentou a viscosidade da base de gel por 21%.

30 A partir do exposto, pode-se observar que numerosas variações e modificações podem ser efetuadas sem se afastar do verdadeiro espírito e escopo dos novos conceitos de invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fluido viscoelástico para melhorar a produtividade de uma formação contendo hidrocarbonetos compreendendo:

- 5
- (a) um tensoativo aniônico;
 - (b) um tensoativo catiônico;
 - (c) hidroxietil celulose, e
 - (d) água

em que a razão de volume do tensoativo catiônico na solução para o tensoativo aniônico na solução no fluido é de 0,5:1 a 10:1 (com base em uma solução de tensoativo catiônico de 50% de vol e uma solução de tensoativo aniônico de 40% de vol).

10

2. Fluido de acordo com a reivindicação 1, em que o tensoativo aniônico é o xileno sulfonato de sódio.

3. Fluido de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o tensoativo catiônico é o cloreto de N,N,N-trimetil-1-octadecamônio.

15

4. Fluido de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3, em que pelo menos uma das seguintes condições se aplicam:

(i) a razão de volume da solução de tensoativo catiônico para a solução de tensoativo aniônico é de 1:1 a 2:1, com base em uma solução de tensoativo catiônico de 50% de vol e uma solução de tensoativo aniônico de 40% de vol;

20

(ii) a quantidade de tensoativo catiônico no fluido é entre 2 L/m³ a 50 L/m³ e a quantidade de tensoativo aniônico no fluido é entre 2,0 L/m³ a 30 L/m³, ou

(iii) o fluido compreende ainda um propante.

25

5. Fluido de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, compreendendo ainda um agente gasoso, líquido gasoso ou espumante gasoso.

6. Fluido de acordo com a reivindicação 5, em que o fluido compreende ainda um agente espumante gasoso, em cargas totais de soluções de tensoativo de até 6% em volume, o fluido fornece viscosidade adequada para uso como um fluido de fraturamento em uma faixa de temperatura de 10°C a 100°C.

30

7. Fluido de qualquer uma das reivindicações 5 ou 6, em que o fluido contém um agente espumante gasoso que é o nitrogênio ou o CO₂ líquido e está presente em uma quantidade, em volume de 63% a acima de 96%.

5 8. Fluido de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, em que o fluido é espumante ou energizado e em que a fase interna do fluido viscoelástico espumante ou energizado está entre 5 a 63 por cento dos fluidos energizados ou superior a 63 por cento e até 96 por cento para fluidos espumantes.

10 9. Método para melhorar a produtividade de uma formação contendo hidrocarbonetos penetrada por um poço, que compreende o bombeamento do fluido viscoelástico no poço como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8.

15 10. Método de acordo com a reivindicação 9, em que o poço é um poço de metano em leito de carvão ou a formação contendo o hidrocarboneto é de arenito, carvão, xisto, calcário, dolomita, siltito, ou diatomita.

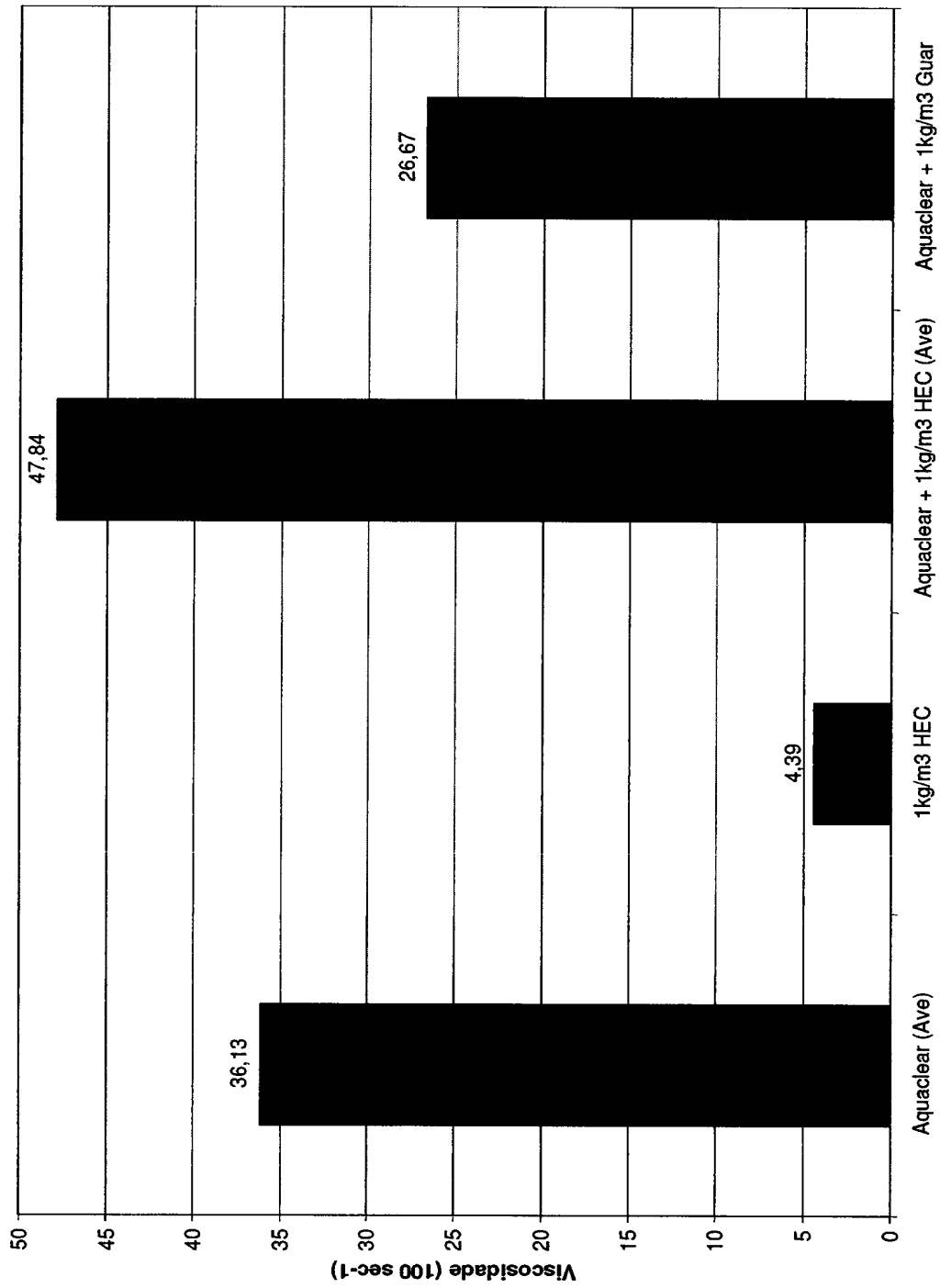


FIG. 1

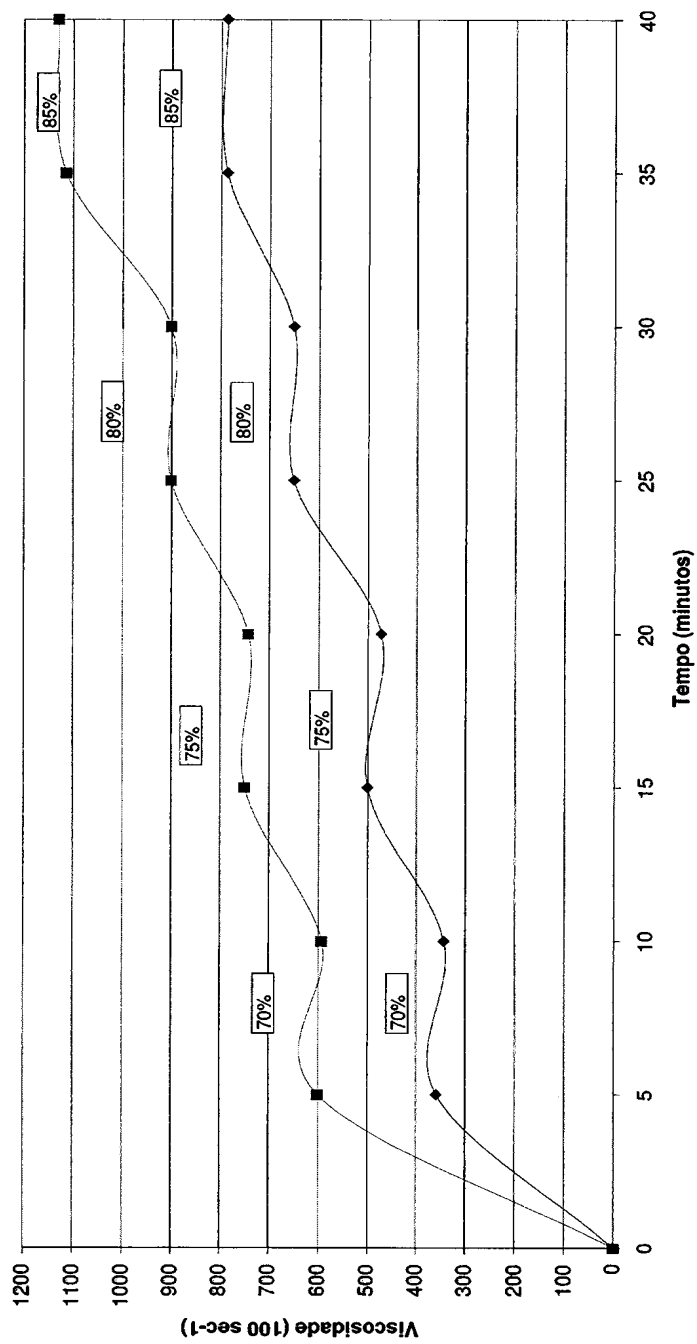


FIG. 2

FIG. 2

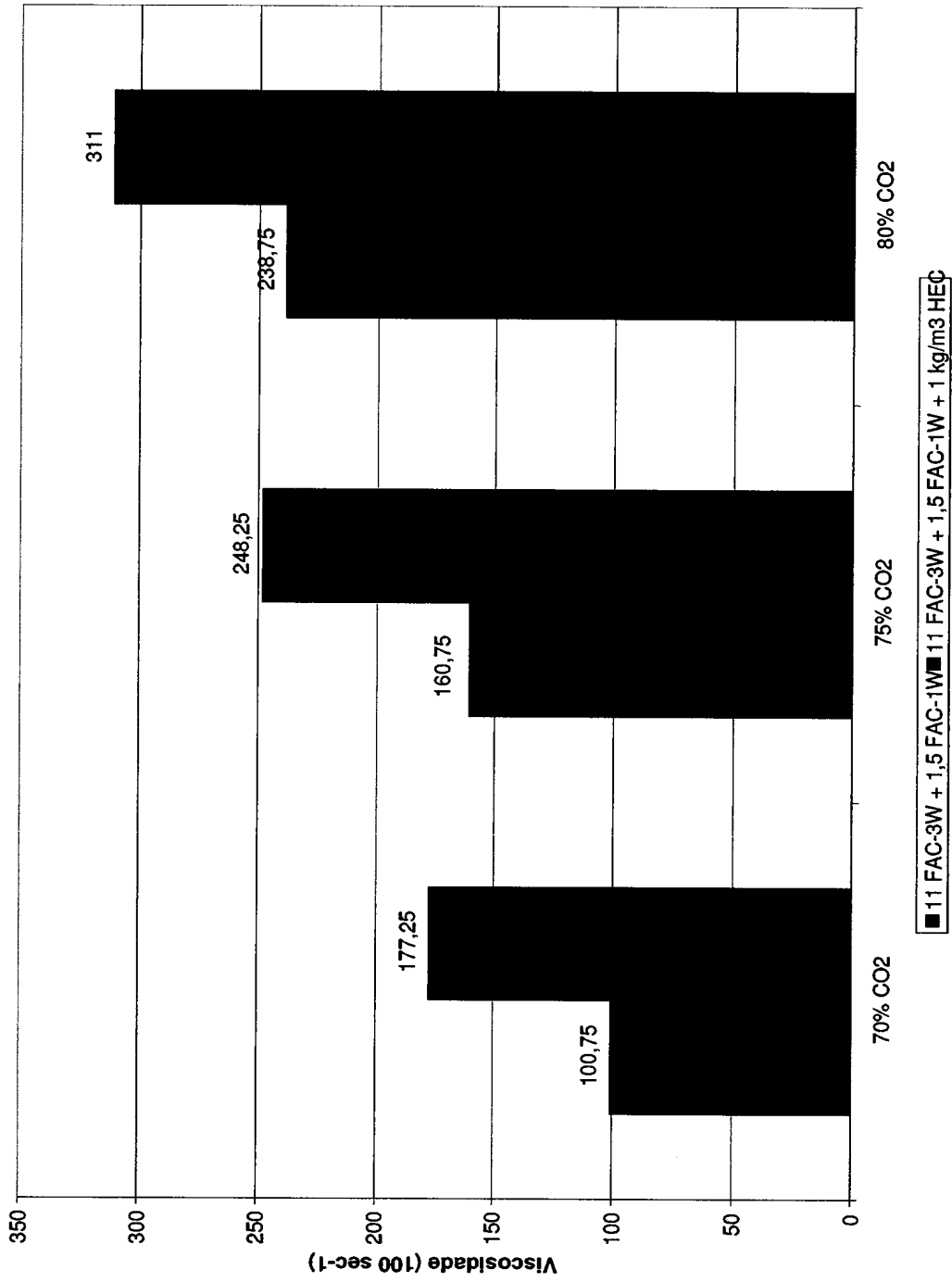


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"FLUIDOS VISCOELÁSTICOS CONTENDO HIDROXIETIL CELULOSE"**.

- 5 A presente invenção refere-se a um fluido viscoelástico aquoso para melhorar a produtividade de uma formação subterrânea contém, além de um tensoativo aniônico e um tensoativo catiônico, hidroxietil celulose (HEC). O fluido pode ser bombeado puro na formação, espumado com o nitrogênio em qualidades superiores a 90%, ou emulsionado com dióxido de carbono líquido para a qualidade da emulsão de aproximadamente 90%.