



INPI
Assinado
Digitalmente

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

CARTA PATENTE Nº PI 0908069-4

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 0908069-4

(22) Data do Depósito: 06/02/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 13/08/2009

(51) Classificação Internacional: C09K 8/584; B01F 17/00.

(30) Prioridade Unionista: US 61/026931 de 07/02/2008; US 61/026944 de 07/02/2008.

(54) Título: MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO CONTENDO HIDROCARBONETOS, E, COMPOSIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

(73) Titular: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Companhia Holandesa. Endereço: Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haia, HOLANDA(NL)

(72) Inventor: KIRK HERBERT RANEY; THOMAS CARL SEMPLE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 06/02/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 04/12/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“MÉTODO PARA TRATAR UMA FORMAÇÃO CONTENDO
HIDROCARBONETOS, E, COMPOSIÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS”

Campo da invenção

5 A presente invenção geralmente se refere aos métodos para recuperação de hidrocarbonetos de formações de hidrocarbonetos. Mais particularmente, as modalidades aqui descritas referem-se aos métodos de recuperação de hidrocarbonetos aumentada e às composições úteis nos mesmos.

10 Fundamentos da invenção

Hidrocarbonetos podem ser recuperados de formações contendo hidrocarbonetos por penetração da formação com um ou mais poços. Hidrocarbonetos podem fluir para a superfície através dos poços. Condições (e.g., permeabilidade, concentração de hidrocarbonetos, 15 porosidade, temperatura, pressão) da formação contendo hidrocarbonetos podem afetar a viabilidade econômica da produção de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Uma formação contendo hidrocarbonetos pode ter energia natural (e.g., gás, água) para auxiliar na mobilização dos hidrocarbonetos para a superfície da formação contendo 20 hidrocarbonetos. Energia natural pode estar na forma de água. Água pode exercer pressão para mobilizar hidrocarbonetos para um ou mais poços de produção. Gás pode estar presente na formação contendo hidrocarbonetos em pressões suficientes para mobilizar os hidrocarbonetos para um ou mais poços de produção. A fonte de energia natural pode se tornar esgotada no decorrer 25 do tempo. Processos de recuperação suplementares podem ser usados para continuar a recuperação de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Exemplos de processos suplementares incluem inundação com água, inundação com polímero, inundação com álcali, processos térmicos, inundação com solução ou suas combinações.

Em Recuperação de Óleo Aumentada (EOR) química a mobilização de saturação de óleo residual é realizada através de tensoativos que geram uma tensão interfacial (IFT) de água / óleo cru suficientemente (ultra) baixa para dar um índice de capilaridade suficientemente grande para suplantar as forças de capilaridade e permitir o fluxo de óleo (I. Chatzis e N. R. Morrows, "Correlation of capillary number relationship for sandstone". SPE Journal, Vol 29, pp 555-562, 1989). Contudo, reservatórios têm características diferentes (tipo de óleo cru, temperatura e a composição da água - salinidade, dureza) e é desejável que as estruturas do(s) tensoativo(s) adicionado(s) esteja adaptada às condições para se alcançar uma IFT baixa. Em adição, um tensoativo promissor precisa atender completamente a outros critérios importantes incluindo baixa retenção em rocha, compatibilidade com polímero, estabilidade térmica e hidrolítica e custo aceitável.

Composições e métodos para recuperação de hidrocarbonetos aumentada são descritos em Patente U.S. de Nº 3.943.160 de Farmer *et al.*, intitulada "Heat-Stable Calcium-Compatible Waterflood Surfactant"; Patente U.S. de Nº 3.946.812 de Gale *et al.*, intitulada "Use Of Materials As Waterflood Additives"; Patente U.S. de Nº 4.077.471 de Shupe *et al.*, intitulada "Surfactant Oil Recovery Process Usable In High Temperature, High Salinidade Formations"; Patente U.S. de Nº 4.216.079 de Newcombe, intitulada "Emulsion Breaking With Surfactant Recovery"; Patente U.S. de Nº 5.318.709 de Wuest *et al.*, intitulada "Process for the Production of Surfactant Mixtures Based On Ether Sulfonated And Their Use"; Patente U.S. de Nº 5.723.423 de Van Slyke, intitulada "Solvent Soaps and Methods Employing Same"; Patente U.S. de Nº 6.022.834 de Hsu *et al.*, intitulada "Alkaline Surfactant Polymer Flooding Composition and Process"; Patente U.S. de Nº 6.269.881 de Chou *et al.*, intitulada "Oil Recovery Method For Waxy Crude Oil Using Alkylaryl Sulfonate Surfactants Derived From Alpha-Olefins and the Alpha-Olefin Compositions" e de Wellington, *et al.* em "Low Surfactant

Concentration Enhanced Waterflooding", Society of Petroleum Engineers, 1995; todas as quais são aqui incorporadas como referências.

Patente U.S. de Nº 7.055.602 descreve composições para recuperação de hidrocarbonetos aumentada contendo aditivos não-iônicos alifáticos e/ou os tensoativos aniônicos alifáticos que têm estruturas ramificadas. Estes aditivos e tensoativos podem ser alcoóis primários ou seus sulfatos tendo grupos alifáticos ramificados que podem ter um número médio de carbonos de 10 a 24, menor do que cerca de 0,5 por cento de átomos de carbono quaternário, um número médio de ramificações por grupo alifático do tensoativo aniônico alifático pode variar entre cerca de 0,7 e cerca de 2,5, e ramificações metila podem representar entre cerca de 20 por cento a cerca de 99 por cento do número total de ramificações presentes no grupo. É mostrado em Tabela aquela patente que tais composições alcançam tensões interfaciais de 0,0022 (faixa baixa) a 1,9040 (faixa alta) dinas/cm quando usadas sozinhas ou em combinação com outros materiais.

Patente U.S. de Nº 4,293,428 descreve composições para recuperação de hidrocarbonetos aumentada contendo derivados de alcoóis tendo um número médio de carbonos de 6 a 24 e 1 para 10 grupos propóxi e 1 para 10 grupos etóxi. Os precursores de álcool preferidos são alcoóis ramificados tendo um número médio de carbonos de 10 a 16 e tendo pelo menos dois grupos de ramificação. Apenas sulfato de i-tridecil-álcool alcoxilado é exemplificado. Não são fornecidos dados de tensão interfacial.

Sumário da invenção

Em uma modalidade, hidrocarbonetos podem ser produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos por um método que inclui tratar pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos com uma composição de recuperação de hidrocarbonetos. Em certas modalidades, pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos pode ser umectável por óleo. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção da formação de

hidrocarbonetos pode incluir baixa salinidade água. Em outras modalidades, pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos pode exibir uma temperatura média de maior do que cerca de 30°C, mesmo maior do que cerca de 60°C. Fluidos, substâncias ou suas combinações podem ser

5 adicionados em pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos para auxiliar na mobilização de hidrocarbonetos para um ou mais poços de produção em certas modalidades.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um derivado selecionado do grupo consistindo

10 de um carboxilato ou um sulfato ou um glicerol-sulfonato de um álcool primário etoxilado / propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 10 a 24 e tendo um número médio de ramificações por grupo alifático de cerca de 0,7 a cerca de 2,5. A quantidade de óxido de propileno adicionada no álcool primário pode ser de pelo menos

15 cerca de 0,5, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 12, muito mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 7, moles de óxido de propileno por mol de álcool primário. A quantidade de óxido de etileno adicionada no álcool pode ser de pelo menos cerca de 0,5, preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 5, muito mais preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 4, moles de

20 óxido de etileno por mol de álcool primário.

O derivado pode ter um número médio de carbonos de pelo menos 14 ou pode variar de 14 a 20. Como aqui usado, a frase "número de carbonos" refere-se ao número total de carbonos em uma molécula. O número médio de carbonos pode ser determinador por análise por RMN. O número

25 médio de ramificações por molécula do derivado pode ser de pelo menos cerca de 2 em algumas modalidades. Ramificações no derivado ramificado podem incluir, mas não são limitadas a, ramificações metila e/ou etila. Em algumas modalidades, o número médio de ramificações por molécula pode ser de pelo menos cerca de 1 e/ou a até a cerca de 3 ou até cerca de 6 ou até cerca

de 10. O número médio de ramificações por molécula também pode ser determinado por análise por RMN.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um carboxilato ou um sulfato ou um glicerol-sulfonato de um álcool primário etoxilado / propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 16 a 19, preferivelmente 16 a 17, e tendo um número médio de ramificações por grupo alifático de cerca de 0,7 a cerca de 2,5. Em uma modalidade de composição de recuperação de hidrocarbonetos um número médio de ramificações por grupo alifático de cerca de 1,4 a cerca de 2. Em uma modalidade, grupos metila podem representar de cerca de 20 a cerca de 99 por cento do número total de ramificações presente no grupo alifático ramificado.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode compreender de cerca de 10 a cerca de 80% em peso do derivado, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 40% em peso e mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 30% em peso. Em uma modalidade, a composição contendo hidrocarbonetos pode ser produzida de uma formação contendo hidrocarbonetos. A composição contendo hidrocarbonetos pode incluir qualquer combinação de hidrocarbonetos, os derivados descritos acima, um agente de solubilização, metano, água, asfaltenos, monóxido de carbono e amônia.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos é fornecida à formação contendo hidrocarbonetos pela mistura dela com água e/ou salmoura que pode ser da formação da qual os hidrocarbonetos são para serem extraídos. Preferivelmente, a composição compreende de cerca de 0,1 a cerca de 4% em peso da mistura de composição de recuperação de hidrocarbonetos / salmoura e/ou água total (o fluido injetável). O mais importante é a quantidade de matéria ativa real que está presente no fluido injetável (matéria ativa é o tensoativo, aqui o derivado).

Assim, a quantidade do derivado no fluido injetável pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 1% em peso, preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 0,5% em peso. O fluido injetável pode ser então injetado na formação contendo hidrocarbonetos.

5 Descrição breve dos desenhos

As vantagens da presente invenção tornar-se-ão evidentes para aquelas pessoas experientes na técnica com o benefício da seguinte descrição detalhada de modalidade e com referência aos desenhos acompanhantes, nos quais:

10 FIG. 1 mostra uma modalidade de tratar uma formação contendo hidrocarbonetos;

FIG. 2 mostra uma modalidade de tratar uma formação contendo hidrocarbonetos;

15 FIG. 3 mostra uma representação gráfica de valores de tensão interfacial de uma composição de hidrocarbonetos contendo carboxilatos de glicerol de acordo com a presente invenção.

Embora a invenção seja suscetível a várias modificações e formas alternativas, suas modalidades específicas são mostradas por meio de exemplo nos desenhos e serão aqui descritas em detalhe. Deve ser entendido
20 que o desenho e a descrição detalhada do mesmo não são intencionados para limitarem a invenção à forma particular revelada, ao contrário, a intenção é cobrir todas modificações, equivalentes e alternativas caindo dentro do espírito e do escopo da presente invenção conforme definidos pelas reivindicações anexadas.

25 Descrição detalhada das modalidades

Hidrocarbonetos podem ser produzidos de formações de hidrocarbonetos através de poços penetrando uma formação contendo hidrocarbonetos. "Hidrocarbonetos" são geralmente definidos como moléculas formadas principalmente de átomos de carbono e de hidrogênio tais

como óleo e gás natural. Hidrocarbonetos também podem incluir outros elementos, tais como, mas não limitados a, halogênios, elementos metálicos, nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre. Hidrocarbonetos derivados de uma formação de hidrocarbonetos podem incluir, mas não são limitados a, querosene, betume, pirobetume, asfaltenos, óleos ou suas combinações. Hidrocarbonetos podem estar localizados dentro ou adjacentes às matrizes minerais dentro da terra. Matrizes podem incluir, mas não são limitadas a, rocha sedimentar, areias, silicilitos, carbonatos, diatomitas e outros meios porosos.

Uma "formação" inclui uma ou mais camadas contendo hidrocarbonetos, uma ou mais camadas sem hidrocarbonetos, uma formação sobrejacente e/ou uma formação subjacente. Uma "formação sobrejacente" e/ou uma "formação subjacente" inclui um ou mais tipos diferentes de materiais impermeáveis. Por exemplo, formação sobrejacente / formação subjacente podem incluir rocha, cascalho, argilito, ou carbonato úmido / estanque (i.e., um carbonato impermeável sem hidrocarbonetos). Por exemplo, uma formação subjacente também pode conter cascalho ou argilito. Em alguns casos, a formação sobrejacente / formação subjacente pode ser um pouco permeável. Por exemplo, uma formação subjacente pode ser composta de um mineral permeável tal como arenito ou calcário. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos pode existir em menos do que ou mais do que 305 metros abaixo da superfície da terra.

Propriedades de uma formação contendo hidrocarbonetos podem afetar como os hidrocarbonetos fluem através de uma formação subjacente / formação sobrejacente para um ou mais poços de produção. Propriedades incluem mas não são limitadas a, porosidade, permeabilidade, distribuição de tamanhos de poro, área superficial, salinidade ou temperatura da formação. Propriedades da formação sobrejacente / formação subjacente

em combinação com as propriedades de hidrocarbonetos, tais como características (estáticas) de pressão de capilaridade e características (de fluxo) de permeabilidade relativa podem afetar a mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos.

5 Permeabilidade de uma formação contendo hidrocarbonetos pode variar dependendo da composição da formação. Uma formação relativamente permeável pode incluir hidrocarbonetos pesados arrastados para, por exemplo, areia ou carbonato. "Relativamente permeável", como aqui usado, refere-se às formações ou suas porções, que têm uma permeabilidade
10 média de 10 milidarcy ou mais. "Permeabilidade relativamente baixa" como aqui usada, refere-se às formações ou suas porções que têm uma permeabilidade média de menor do que cerca de 10 milidarcy. Um darcy é igual a cerca de 0,99 micrômetro quadrado. Uma porção impermeável de uma
15 formação tem geralmente uma permeabilidade de menor do que cerca de 0,1 milidarcy. Em alguns casos, uma porção da ou toda uma porção de hidrocarbonetos de uma formação relativamente permeável pode incluir hidrocarbonetos predominantemente pesados e/ou alcatrão sem estrutura de grão mineral de suporte e apenas matéria mineral flutuante (ou nenhuma) (e.g., lagos asfálticos).

20 Fluidos (e.g., gás, água, hidrocarbonetos ou suas combinações) de densidades diferentes podem existir em uma formação contendo hidrocarbonetos. Uma mistura de fluidos na formação contendo hidrocarbonetos pode formar camadas entre uma formação subjacente e uma formação sobrejacente de acordo com a densidade do fluido. Gás pode formar
25 uma camada de topo, hidrocarbonetos podem formar uma camada intermediária e água pode formar uma camada de fundo na formação contendo hidrocarbonetos. Os fluidos podem estar presentes na formação contendo hidrocarbonetos em várias quantidades. Interações entre os fluidos na formação podem criar interfaces ou limites entre os fluidos. Interfaces ou

limites entre os fluidos e a formação podem ser criadas através de interações entre os fluidos e a formação. Tipicamente, gases não formam limites com outros fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos. Em uma modalidade, um primeiro limite pode formar entre uma camada de água e uma formação subjacente. Um segundo limite pode formar entre uma camada de água e uma camada de hidrocarbonetos. Um terceiro limite pode formar entre hidrocarbonetos de densidades diferentes em uma formação contendo hidrocarbonetos. Fluidos múltiplos com limites múltiplos podem estar presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos, em algumas modalidades. Deve ser entendido que muitas combinações de limites entre fluidos e entre fluidos e a formação sobrejacente / formação subjacente podem estar presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos.

Produção de fluidos pode perturbar a interação entre fluidos e entre fluidos e a formação sobrejacente / formação subjacente. À medida que fluidos são removidos da formação contendo hidrocarbonetos, as diferentes camadas de fluido podem se misturar e formar camadas de fluidos mistas. Os fluidos misturados podem ter interações diferentes nos limites de fluido. Dependendo das interações nos limites dos fluidos misturados, a produção de hidrocarbonetos pode tornar-se difícil. Quantificação das interações (e.g., nível de energia) na interface dos fluidos e/ou fluidos e formação sobrejacente / formação subjacente pode ser útil para prever a mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos.

Quantificação de energia exigida para interações (e.g., mistura) entre fluidos dentro de uma formação em uma interface pode ser difícil de medir. Quantificação de níveis de energia em uma interface entre fluidos pode ser determinada por técnicas geralmente conhecidas (e.g., tensiômetro de gota giratória). Exigências de energia de interação em uma interface podem ser chamadas de tensão interfacial. "Tensão interfacial" como aqui usada, refere-se a uma energia livre de superfície que existe entre dois ou

mais fluidos que exibem um limite. Um valor de tensão superficial alto (e.g., maior do que cerca de 10 dinas/cm) pode indicar incapacidade de um fluido para misturar com um segundo fluido para formar uma emulsão de fluido. Como aqui usada, uma "emulsão" refere-se a uma dispersão de um fluido imiscível em um segundo fluido pela adição de uma composição que reduz a tensão interfacial entre os fluidos para alcançar estabilidade. A incapacidade dos fluidos para misturar pode ser devido à energia de interação superficial alta entre os dois fluidos. Valores de tensão interfacial baixos (e.g., menores do que cerca de 1 dina/cm) podem indicar menos interação superficial entre os dois fluidos imiscíveis. Menos energia de interação superficial entre dois fluidos imiscíveis pode resultar na mistura dos dois fluidos para formar uma emulsão. Fluidos com valores de tensão interfacial baixos podem ser mobilizados para um furo de poço devido às forças de capilaridade reduzidas e subsequentemente produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos.

Fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos podem molhar (e.g., aderir em uma formação sobrejacente / formação subjacente ou se espalhar sobre uma formação sobrejacente / formação subjacente em uma formação contendo hidrocarbonetos). Como aqui usado, "umectabilidade" refere-se à preferência de um fluido de se espalhar sobre ou de aderir em uma superfície sólida em uma formação na presença de outro fluido. Métodos para determinar umectabilidade de uma formação de hidrocarbonetos são descritos por Craig, Jr. em "The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding", 1971 Monograph Volume 3, Society of Petroleum Engineers, que é aqui incorporada como referência. Em uma modalidade, hidrocarbonetos podem aderir em arenito na presença de gás ou água. Uma formação sobrejacente / formação subjacente que está substancialmente revestida por hidrocarbonetos pode ser chamada de "umectável por óleo". Uma formação sobrejacente / formação subjacente pode ser umectável por óleo devido à presença de hidrocarbonetos polares e/ou pesados (e.g., asfaltenos) na formação contendo

hidrocarbonetos. Composição da formação (e.g., sílica, carbonato ou argila) pode determinar a quantidade de adsorção de hidrocarbonetos sobre a superfície de uma formação sobrejacente / formação subjacente. Em algumas modalidades, uma formação porosa e/ou permeável pode permitir que hidrocarbonetos molhem mais facilmente a formação sobrejacente / formação subjacente. Uma formação sobrejacente / formação subjacente substancialmente umectável por óleo pode inibir a produção de hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Em certas modalidades, uma porção umectável por óleo de uma formação contendo hidrocarbonetos pode estar localizada a menos do que ou mais do que 305 metros abaixo da superfície da terra.

Uma formação de hidrocarbonetos pode incluir água. Água pode interagir com superfície da formação subjacente. Como aqui usado, "umectável por água" refere-se à formação de um revestimento de água sobre a superfície da formação sobrejacente / formação subjacente. Uma formação sobrejacente/formação subjacente umectável por água pode aumentar a produção de hidrocarbonetos da formação pela evitação de que os hidrocarbonetos molhem a formação sobrejacente / formação subjacente. Em certas modalidades, uma porção umectável por água de uma formação contendo hidrocarbonetos pode incluir quantidades menores de hidrocarbonetos polares e/ou pesados.

Água em uma formação contendo hidrocarbonetos pode conter minerais (e.g., minerais contendo bário, cálcio ou magnésio) e sais minerais (e.g., cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio). Salinidade da água e/ou dureza da água de água em uma formação podem afetar a recuperação de hidrocarbonetos em uma formação contendo hidrocarbonetos. Como aqui usada "salinidade" refere-se a uma quantidade de sólidos dissolvidos em água. "Dureza da água", como aqui usada, refere-se a uma concentração de íons divalentes (e.g., cálcio, magnésio) na água. Salinidade e

5 dureza da água podem ser determinadas por métodos geralmente conhecidos (e.g., condutividade, titulação). Como aqui usado, "água de salinidade alta" refere-se à água que tem mais do que cerca de 30.000 ppm de sólidos totais dissolvidos baseados cloreto de sódio. À medida que a salinidade da água aumenta em uma formação contendo hidrocarbonetos, as tensões superficiais entre hidrocarbonetos e água podem ser aumentadas e os fluidos podem se tornar mais difíceis de produzir.

10 Água de salinidade baixa em uma formação contendo hidrocarbonetos pode aumentar a produção de hidrocarbonetos de uma formação contendo hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos e água de salinidade baixa podem formar uma emulsão bem dispersada devido à tensão interfacial baixa da água de salinidade baixa e dos hidrocarbonetos. Produção de uma emulsão fluida (e.g., mistura de hidrocarbonetos / água) de uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser mais economicamente viável para um produtor. Como aqui usado, "salinidade baixa da água" refere-se à salinidade da água em uma formação contendo hidrocarbonetos que é menor do que cerca de 20.000 partes por milhão (ppm) de sólidos totais dissolvidos baseados em cloreto de sódio. Em algumas modalidades, formações contendo hidrocarbonetos podem incluir água com uma salinidade de menor do que 15 cerca de 13.000 ppm. Em certas modalidades, formações contendo hidrocarbonetos podem incluir água com uma salinidade variando de cerca de 3.000 ppm a cerca de 10.000 ppm. Em outras modalidades, salinidade da água nas formações contendo hidrocarbonetos pode variar de cerca de 5.000 ppm a cerca de 8.000 ppm.

25 Uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser selecionada para tratamento baseado em fatores tais como, mas não limitados a, espessura das camadas contendo hidrocarbonetos dentro da formação, teor da produção líquida avaliado, localização da formação, teor de salinidade da formação, temperatura da formação, e a profundidade das camadas contendo

hidrocarbonetos. Inicialmente, temperatura e pressão da formação natural podem ser suficientes para fazerem com que os hidrocarbonetos fluam para dentro dos furos de poço e para fora para a superfície. Temperaturas em uma formação contendo hidrocarbonetos podem variar de cerca de 0°C a cerca de 300°C. À medida que hidrocarbonetos são produzidos de uma formação contendo hidrocarbonetos, pressões e/ou temperaturas dentro da formação podem diminuir. Várias formas de elevação artificial (e.g., bombas, injeção de gás) e/ou aquecimento podem ser utilizadas para continuar a produzir hidrocarbonetos da formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos desejados da formação contendo hidrocarbonetos pode se tornar não econômica à medida que os hidrocarbonetos são esgotados da formação.

Mobilização de hidrocarbonetos residuais retidos em uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser difícil devido à viscosidade dos hidrocarbonetos e dos efeitos de capilaridade de fluidos em pores da formação contendo hidrocarbonetos. Como aqui usadas "forças de capilaridade" referem-se às forças de atração entre fluidos e pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. Em uma modalidade, forças de capilaridade podem ser suplantadas pelo aumento das pressões dentro de uma formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, forças de capilaridade podem ser suplantadas pela redução da tensão interfacial entre fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos. A capacidade para reduzir as forças de capilaridade em uma formação contendo hidrocarbonetos pode depender de numerosos fatores, incluindo, mas não limitados a, a temperatura da formação contendo hidrocarbonetos, a salinidade da água na formação contendo hidrocarbonetos, e a composição dos hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos.

À medida que as taxas de produção diminuem, métodos adicionais podem ser utilizados para tornar uma formação contendo

hidrocarbonetos mais economicamente viável. Métodos podem incluir adição de fontes de água (e.g., salmoura, vapor de água), gases, polímeros, monômeros ou quaisquer suas combinações na formação de hidrocarbonetos para aumentar a mobilização de hidrocarbonetos.

5 Em uma modalidade, uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser tratada com uma inundação de água. Uma inundação de água pode incluir injeção de água para dentro de uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos através de poços de injeção. Inundação de pelo menos uma porção da formação pode molhar com água uma porção da formação
10 contendo hidrocarbonetos. A porção umectável por água da formação contendo hidrocarbonetos pode ser pressurizada por métodos conhecidos e uma mistura de água / hidrocarbonetos pode ser colhida usando um ou mais poços de produção. A camada de água, contudo, pode não misturar eficientemente com a camada de hidrocarbonetos. Eficiência de mistura
15 insatisfatória pode ser devido a uma tensão interfacial alta entre a água e os hidrocarbonetos.

 Produção de uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser aumentada pelo tratamento da formação contendo hidrocarbonetos com um polímero e/ou monômero que pode mobilizar hidrocarbonetos para um ou
20 mais poços de produção. O polímero e/ou monômero pode reduzir a mobilidade da fase aquosa em pores da formação contendo hidrocarbonetos. A redução da mobilidade da água pode permitir que os hidrocarbonetos sejam mais facilmente mobilizados através da formação contendo hidrocarbonetos. Polímeros incluem, mas não são limitados a, poliacrilamidas, poliacrilamida
25 parcialmente hidrolisada, poliacrilatos, copolímeros etilênicos, biopolímeros, carbóxi-metil-celulose, poli(vinil-álcool), poli(estireno-sulfonatos), poli(vinil-pirrolidona, AMPS (2-acrilamida-2-metil-propano-sulfonato) ou suas combinações. Exemplos de copolímeros etilênicos incluem copolímeros de ácido acrílico e acrilamida, ácido acrílico e acrilato de laurila, acrilato de

laurila e acrilamida. Exemplos de biopolímeros incluem goma xantana e goma guar. Em algumas modalidades, polímeros podem ser reticulados in situ em uma formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, polímeros podem ser gerados in situ em uma formação contendo hidrocarbonetos. Polímeros e preparações de polímero para uso em recuperação de óleo são descritos em Patente U.S. de Nº 6.427.268 de Zhang *et al.*, intitulada "Method For Making Hydrophobically Associative Polymers, Methods of Use and Compositions"; Patente U.S. de Nº 6.439.308 de Wang, intitulada "Foam Drive Method"; Patente U.S. de Nº 5.654.261 de Smith, intitulada, "Permeability Modifying Composition For Use In Oil Recovery"; Patente U.S. de Nº 5.284.206 de Surles *et al.*, intitulada "Formation Treating"; Patente U.S. 5.199.490 de Surles *et al.*, intitulada "Formation Treating" e Patente U.S. de Nº 5.103.909 de Morgenthaler *et al.*, intitulada "Profile Control In Enhanced Oil Recovery", todas as quais são aqui incorporadas como referências.

A composição de recuperação de hidrocarbonetos

Esta família de tensoativos aniônicos baseados em alcoóis aleatoriamente ramificados é útil para uso sob condições de reservatório de salinidade mais alta. Nesta família o grupo conector PO liga o hidrófobo álcool no sulfonato aniônico e é usado para modificar o HLB da molécula e ajustá-lo às condições de reservatório em termos de salinidade e óleo cru. A presença de cadeias de PO no grupo conector ajuda a proporcionar tolerância a íons de Ca, de Mg em água dura.

Em uma modalidade, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser fornecida à formação contendo hidrocarbonetos. Em uma modalidade, a composição pode incluir um derivado selecionado do grupo consistindo de um carboxilato ou um sulfato ou glicerol-sulfonato de um álcool primário etoxilado / propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 10 a 24 e tendo um número

médio de ramificações por grupo alifático de cerca de 0,7 a cerca de 2,5. O derivado pode ter um número médio de carbonos de pelo menos 14 ou pode variar de 14 a 20. Em algumas modalidades, o número médio de ramificações por molécula pode ser de pelo menos cerca de 1 e/ou a até cerca de 3 ou a até
5 cerca de 6 ou a até cerca de 10.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um carboxilato ou um sulfato ou um glicerol-sulfonato de um álcool primário etoxilado / propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 16 a 19,
10 preferivelmente 16 a 17, e tendo um número médio de ramificações por grupo alifático de cerca de 0,7 a cerca de 2,5, preferivelmente cerca de 1,4 a cerca de 2.

Alcoóis primários ramificados de acordo com a presente invenção podem ser preparados por hidroformilação de uma olefina ramificada. Preparações de olefinas ramificadas são descritas em Patente U.S.
15 de Nº 5.510.306 a Murray, intitulada "Process For Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins"; Patente U.S. de Nº 5.648.58-3 de Murray, intitulada "Process For Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins" e Patente U.S. 5.648.585 de Murray, intitulada "Process For Isomerizing Linear Olefins to Isoolefins",
20 todas as quais são aqui incorporadas como referências. Preparações de alcoóis alifáticos de cadeia longa ramificados são descritas em Patente U.S. de Nº 5.849.960 de Singleton *et al.*, intitulada "Highly Branched Primary Alcohol Compositions, and Biodegradable Detergents Made Therefrom"; Patente U.S. de Nº 6.150.222 de Singleton *et al.*, intitulada "Highly Branched Primary
25 Alcohol Compositions, and Biodegradable Detergents Made Therefrom"; Patente U.S. de Nº 6, 222.077 de Singleton *et al.*, intitulada "Highly Branched Primary Alcohol Compositions, and Biodegradable Detergents Made Therefrom", todas as quais são aqui incorporadas como referências.

Em algumas modalidades, as ramificações do grupo alifático

ramificado do álcool primário de cadeia longa pode ter menos do que cerca de 0,5 por cento de átomos de carbono quaternários alifáticos. Em uma modalidade, um número médio de ramificações por álcool alifático de cadeia longa varia de cerca de 0,1 a cerca de 2,5. Em outras modalidades, um
5 número médio de ramificações por álcool varia de cerca de 0,7 a cerca de 2,5.

Ramificações metila podem representar entre cerca de 20 por cento a cerca de 99 por cento do número total de ramificações presentes no álcool primário de cadeia longa ramificado. Em algumas modalidades, ramificações de metila podem representar mais do que cerca de 50 por cento
10 do número total de ramificações em um álcool primário de cadeia longa ramificada. O número de ramificações etila no álcool pode representar, em certas modalidades, menos do que cerca de 30 por cento do número total de ramificações. Em outras modalidades, o número de ramificações etila, se presente, pode estar entre cerca de 0,1 por cento e cerca de 2 por cento do
15 número total de ramificações. Ramificações diferentes de metila e etila, se presentes, podem ser menos do que cerca de 10 por cento do número total de ramificações. Em algumas modalidades, menos do que cerca de 0,5 por cento do número total de ramificações não são quer grupos etila quer grupos etila.

Esta família de tensoativos aniônicos baseados nestes alcoóis
20 aleatoriamente ramificados é útil para uso sob as condições de reservatório de salinidade mais alta. Nesta família o grupo conector (de EO e PO) liga o hidrófobo álcool no sulfonato ou sulfato ou carboxilato aniônico e é utilizado para mudar o HLB da molécula e adaptá-lo para as condições do reservatório em termos de salinidade e óleo cru. A presença de cadeias de PO no grupo
25 conector ajuda a proporcionar tolerância aos íons de Ca, de Mg na água dura.

A quantidade de óxido de propileno adicionada no álcool primário pode ser de pelo menos cerca de 0,5, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 12, muito mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 7, moles de óxido de propileno por mol de álcool primário. É preferido que pelo menos

cerca de 3 moles por mol de álcool primário sejam utilizados com o propósito de minimizar a quantidade de álcool primário não alcoxilado. É preferido que não mais do que cerca de 9 moles por mol de álcool primário sejam usados porque a molécula perde sua capacidade para funcionar como um tensoativo quando a cadeia de carbonos na porção alcoólica é muito curta em relação à quantidade de óxido de propileno na molécula. Com o objetivo de que a molécula funcione com sucesso como um tensoativo na formação contendo hidrocarbonetos, precisa haver equilíbrio apropriado entre o comprimento da parte de cadeia de carbonos solúvel em óleo e da parte de óxido de propileno solúvel em água da molécula.

A quantidade de óxido de etileno adicionada no álcool primário pode ser pelo menos cerca de 0,5, preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 5, muito mais preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 4, moles de óxido de etileno por mol de álcool primário. É preferido que pelo menos cerca de 1,5 moles por mol de álcool primário sejam utilizados com o propósito de minimizar a quantidade de álcool primário não alcoxilado. É preferido que não mais do que cerca de 5 moles por mol de álcool primário sejam usados porque acima desta quantidade a extremidade hidrofílica da cadeia inicia a perder sua tolerância ao cálcio / magnésio.

Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um tensoativo derivado de álcool primário ramificado como descrito acima. Em algumas modalidades, uma quantidade de tensoativo derivado de álcool primário ramificado em uma composição pode ser maior do que cerca de 10% em peso da composição total. Em uma modalidade, uma quantidade de tensoativo derivado de álcool primário ramificado na composição de recuperação de hidrocarbonetos pode variar de cerca de 10% em peso a cerca de 80% em peso da composição total. Uma quantidade de tensoativo derivado de álcool primário ramificado na composição pode variar de cerca de 10% em peso a cerca de 40% em peso do

peso total da composição, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 30% em peso. O restante da composição pode incluir, mas não é limitado a, água, alcoóis de peso molecular baixo, solventes orgânicos, alquil-sulfonatos, aril-sulfonatos, salmoura ou suas combinações. Alcoóis de peso molecular baixo incluem, mas não são limitados a, metanol, etanol, propanol, isopropil-álcool, 5 terc-butil-álcool, sec-butil-álcool, butil-álcool, terc-amil-álcool ou suas combinações. Solventes orgânicos incluem, mas não são limitados a, metil-etil-cetona, acetona, alquil-cellosolves inferiores, alquil-carbitóis inferiores ou suas combinações.

10 Em uma modalidade, a composição de recuperação de hidrocarbonetos também pode compreender um agente intensificador para abaixar a tensão interfacial da composição de hidrocarbonetos. Tais agentes intensificadores podem ser selecionados de alcoóis, polímeros tais como poli(propileno-glicol) e outras moléculas do tipo tensoativo. Preferivelmente, 15 o agente intensificador pode compreender de cerca de 1% em peso a cerca de 25% em peso da composição de recuperação de hidrocarbonetos.

Manufatura dos derivados

Os alcoóis primários podem ser etoxilados e propoxilados pela reação deles com óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) na 20 presença de um catalisador de alcoxilação apropriado. É preferido que a propoxilação seja realizada primeiro seguida pela etoxilação. PO é mais semelhante à cadeia de carbonos da molécula derivada quando chega à hidrofiliidade e EO é mais semelhante ao grupo de extremidade polar da molécula derivada de tensoativo. O PO auxilia na solubilização de uma 25 extremidade da molécula derivada de tensoativo na fase oleosa e o EO ajuda na solubilização da outra extremidade da molécula derivada de tensoativo na fase aquosa. O EO e o PO poderiam ser adicionados aleatoriamente, mas isto causaria perda de controle do gradiente de transição (óleo para água).

O catalisador de alcoxilação pode ser hidróxido de sódio que é

comumente usado comercialmente para alcoxilação de alcoóis. Os alcoóis primários podem ser etoxilados e propoxilados usando um catalisador de cianeto de metal duplo como descrito em Patente U.S. de Nº 6.977.236 que é aqui incorporada como referência em sua totalidade. Os alcoóis primários também podem ser etoxilados e propoxilados usando um catalisador de alcoxilação baseado em metal de terra rara ou baseado em lantânio como descrito em Patentes U.S. de Números 5.059.719 e 5.057.627, ambas as quais são aqui incorporadas como referências em suas totalidades. Propoxilatos / etoxilatos de álcool primário desta invenção também podem ser preparados pela reação de uma olefina com dietileno-glicol ou por reação de um haloalcano com mono-, di- ou poliglicóis.

Os propoxilatos / etoxilatos de álcool primário podem ser preparados pela adição no álcool primário ou na mistura de alcoóis primários de uma quantidade calculada, por exemplo de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 0,6 por cento em peso, de uma base forte, tipicamente um hidróxido de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, que serve como um catalisador para alcoxilação. Uma quantidade de óxido de etileno ou de óxido de propileno calculada para proporcionar o número desejado de moles de óxido de etileno ou de óxido de propileno por mol de álcool primário é então introduzida e a mistura resultante é permitida reagir até que o óxido de propileno seja consumido. Temperaturas de reação adequadas variam de cerca de 120°C a cerca de 220°C.

Os propoxilatos / etoxilatos de álcool primário da presente invenção podem ser preparados pelo uso de um catalisador de cianeto de multi-metals como o catalisador de alcoxilação. O catalisador pode ser contatado com o álcool primário e então ambos podem ser contatados com o reagente óxido de etileno ou óxido de propileno que pode ser introduzido em forma gasosa. A temperatura de reação pode variar de cerca de 90°C a cerca

de 250°C e pressões super-atmosféricas podem ser usadas se desejadas para manter o álcool primário substancialmente no estado líquido.

Propoxilatos / etoxilatos de álcool primário de faixa estreita podem ser produzidos utilizando um composto básico solúvel de elementos da série de elementos dos lantanídeos ou de elementos de terra rara como o catalisador de alcoxilação. Fosfato de lantânio é particularmente útil. A etoxilação e a propoxilação são realizadas utilizando condições de reação convencionais tais como aquelas descritas acima.

Deve ser entendido que o procedimento de alcoxilação serve para introduzir um número médio desejado de unidades de óxido de propileno por mol de propoxilato / exotilato de álcool primário. Por exemplo, tratamento de um álcool primário com 1,5 moles de óxido de propileno por mol de álcool primário serve para efetuar a propoxilação de cada molécula de álcool com uma média de 1,5 grupos de óxido de propileno por mol de grupo de álcool primário, embora uma proporção substancial de grupos de álcool primário terá se tornado combinada com mais do que 1,5 grupos de óxido de propileno e uma proporção aproximadamente igual terá se combinado com menos do que 1,5. Em uma mistura de produto de alcoxilação típica, também há uma proporção menor de álcool primário não reagido.

Em uma preparação dos sulfonatos de glicerol derivados dos alcoóis primários alcoxilados da presente invenção, os alcoxilatos são reagidos com epicloroidrina, preferivelmente na presença de um catalisador tal como tetracloreto de estanho a de cerca de 110°C a cerca de 120°C por de cerca de 3 horas a cerca de 5 horas em uma pressão de cerca de 14,7 psia a cerca de 15,7 psia (cerca de 100 kPa a cerca de 110 kPa) em tolueno. A seguir, o produto de reação é reagido com uma base tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio a de cerca de 85°C a cerca de 95°C por de cerca de 2 horas a cerca de 4 horas em uma pressão de cerca de 14,7 psia a cerca de 15,7 psia (cerca de 100 kPa a cerca de 110 kPa). A mistura

reacional é esfriada e separada em duas camadas. A camada orgânica é separada e o produto é isolado. Ele é então reagido com bissulfito de sódio e sulfito de sódio a de cerca de 140°C a cerca de 160°C por de cerca de 3 horas a cerca de 5 horas em uma pressão de cerca de 60 psia a cerca de 80 psia
5 (cerca de 400 kPa a cerca de 550 kPa). A reação é esfriada e o produto glicerol-sulfonato é recuperado como uma solução de matéria ativa a 25% em peso em água. O reator é preferivelmente um reator *zipperclave* de 500 mL.

Os alcoxilatos de álcool primário podem ser sulfatados usando um de numerosos agentes de sulfatação incluindo trióxido de enxofre,
10 complexos de trióxido de enxofre com bases (Lewis), tal como complexo de piridina - trióxido de enxofre e o complexo de trimetil-amina - trióxido de enxofre, ácido cloro-sulfônico e ácido sulfâmico. A sulfatação pode ser realizada em uma temperatura preferivelmente não acima de cerca de 80°C. A sulfatação pode ser realizada em temperatura tão baixa quanto cerca de -20°C,
15 mas temperaturas mais altas são mais econômicas. Por exemplo, a sulfatação pode ser realizada em uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 70°C, preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 60°C, e mais preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 50°C. Trióxido de enxofre é o agente de sulfatação mais econômico.

20 Os alcoxilatos de álcool primário podem ser reagidos com uma mistura gasosa que em adição a pelo menos um gás inerte contém de cerca de 1 a cerca de 8 por cento em volume, em relação à mistura gasosa, de trióxido de enxofre gasoso, preferivelmente de cerca de 1,5 a cerca de 5 por cento volume. Em princípio, é possível usar misturas gasosas tendo menos do que 1
25 por cento em volume de trióxido de enxofre, mas o rendimento de espaço-tempo é então diminuído desnecessariamente. Misturas de gases inertes tendo mais do que 8 por cento em volume de trióxido de enxofre em geral podem acarretar dificuldades devido à sulfatação irregular, à falta de temperatura consistente e à formação crescente de subprodutos indesejados. Embora

outros gases inertes também sejam adequados, ar ou nitrogênio são preferidos, em geral por causa da fácil disponibilidade.

A reação do alcoxilato de álcool primário com o gás inerte contendo trióxido de enxofre pode ser realizada em reatores de filme descendente. Tais reatores utilizam um filme líquido escorrendo devagar em uma camada fina sobre uma parede esfriada que é contatada em uma corrente contínua com o gás. Cascatas de vasos, por exemplo, seriam adequadas como possíveis reatores. Outros reatores incluem reatores de tanque agitado, que podem ser utilizados se a sulfatação for realizada usando ácido sulfâmico ou um complexo de trióxido de enxofre e uma base (Lewis), tal como o complexo de piridina - trióxido de enxofre ou o complexo de trimetil-amina - trióxido de enxofre. Estes agentes de sulfatação permitiriam um tempo de residência aumentado da sulfatação sem o risco de degradação da cadeia de etoxilato e agentes de sulfatação permitiriam um tempo de residência aumentado sem o risco de degradação da cadeia de etoxilato e de eliminação de olefina pelos catalisadores de ácido (Lewis).

A razão molar de trióxido de enxofre para alcoxilato pode ser de 1,4 para 1 ou menos incluindo cerca de 0,8 a cerca de 1 mol de trióxido de enxofre usado por mol de grupos OH no alcoxilato e a última razão é preferida. Trióxido de enxofre pode ser usado para sulfatar os alcoxilatos e a temperatura pode variar de cerca de -20°C a cerca de 50°C, preferivelmente de cerca de 5°C a cerca de 40°C, e a pressão pode estar dentro da faixa de cerca de 100 kPa abs a cerca de 500 kPa abs. A reação pode ser realizada continuamente ou descontinuamente. O tempo de residência para a sulfatação pode variar de cerca de 0,5 segundo a cerca de 10 horas, mas é preferivelmente de 0,5 segundo a 20 minutos.

A sulfatação pode ser realizada usando ácido cloro-sulfônico em uma temperatura de cerca de -20°C a cerca de 50°C, preferivelmente de cerca de 0°C a cerca de 30°C. A razão molar entre o alcoxilato e o ácido

cloro-sulfônico pode variar de cerca de 1:0,8 a cerca de 1:1,2, preferivelmente cerca de 1:0,8 a 1:1. A reação pode ser realizada continuamente ou descontinuamente por um tempo entre frações de segundos (i.e., 0,5 segundo) e cerca de 20 minutos.

5 A não ser que sejam apenas usados para gerar trióxido de enxofre gasoso a ser utilizado em sulfatação, o uso de ácido sulfúrico e de oleum deve ser omitido. Sujeitar qualquer etoxilato a estes reagentes acarreta a quebra da ligação éter - expulsão de 1,4-dioxano (*back-biting*) - e finalmente conversão de álcool primário em uma olefina interna.

10 Após a sulfatação, a mistura reacional líquida pode ser neutralizada usando um hidróxido de metal alcalino aquoso, tal como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, um hidróxido de metal alcalino-terroso aquoso, tal como hidróxido de amônio, hidróxido de amônio substituído, carbonato de sódio ou hidrogeno-carbonato de potássio. O
15 procedimento de neutralização pode ser realizado sobre uma faixa ampla de temperaturas e pressões. Por exemplo, o procedimento de neutralização pode ser realizado em uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 65°C e uma pressão dentro da faixa de 100 kPa abs a cerca de 200 kPa abs. O tempo de neutralização pode estar dentro da faixa de 0,5 horas a cerca de 1 hora, mas
20 tempos mais curtos e mais longos podem ser usados onde apropriado.

O álcool primário ramificado etoxilado / propoxilado desta invenção pode ser carboxilado por qualquer um de numerosos métodos bem conhecidos. Pode ser reagido com um ácido carboxílico halogenado para preparar um ácido carboxílico. Alternativamente, o grupo terminal alcoólico -
25 CH₂OH - pode ser oxidado para dar um ácido carboxílico. Em qualquer caso, o ácido carboxílico resultante pode ser então neutralizado com uma base de metal alcalino para formar um tensoativo de carboxilato.

Em um exemplo específico, um álcool primário ramificado etoxilado / propoxilado pode ser reagido com t-butóxido de potássio e

inicialmente aquecido a, por exemplo, 60°C sob pressão reduzida por, por exemplo, 10 horas. Seria permitido esfriar e então cloro-acetato de sódio seria adicionado na mistura. A temperatura de reação seria aumentada para, por exemplo, 90°C sob pressão reduzida por, por exemplo, 20-21 horas. Seria
5 esfriado para a temperatura ambiente e água e ácido clorídrico seriam adicionados. Isto seria aquecido para, por exemplo, 90°C por, por exemplo, 2 horas. A camada orgânica pode ser extraída pela adição de acetato de etila e lavada com água.

Injeção da composição de recuperação de hidrocarbonetos

10 A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com hidrocarbonetos em pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. A interação com os hidrocarbonetos pode reduzir uma tensão interfacial dos hidrocarbonetos com um ou mais fluidos na formação contendo hidrocarbonetos. Em outras modalidades, uma
15 composição de recuperação de hidrocarbonetos pode reduzir a tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e uma formação sobrejacente/formação subjacente de uma formação contendo hidrocarbonetos. Redução da tensão interfacial também pode permitir que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos mobilize através da formação contendo hidrocarbonetos.

20 A capacidade de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos para reduzir a tensão interfacial de uma mistura de hidrocarbonetos e fluidos pode ser avaliada usando técnicas conhecidas. Em uma modalidade, um valor de tensão interfacial para uma mistura de hidrocarbonetos e água pode ser determinado usando um tensiômetro de gota
25 giratória. Uma quantidade da composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser adicionada na mistura de hidrocarbonetos / água e pode ser determinado um valor de tensão interfacial para o fluido resultante. Um valor de tensão interfacial baixo (e.g., menor do que cerca de 1 dina/cm) pode indicar que a composição reduziu pelo menos uma porção da energia

superficial entre os hidrocarbonetos e a água. Redução da energia superficial pode indicar que pelo menos uma porção da mistura de hidrocarbonetos / água pode mobilizar através de pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos.

5 Em uma modalidade, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser adicionada em uma mistura de hidrocarbonetos / água e o valor de tensão interfacial pode ser determinado. Um valor de tensão interfacial ultra-baixo (e.g., menor do que cerca de 0,01 dina/cm) pode indicar que a composição de recuperação de hidrocarbonetos reduziu pelo menos uma
10 porção da tensão superficial entre os hidrocarbonetos e a água de tal modo que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos pode mobilizar através de pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos. Pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos pode mobilizar mais facilmente através de pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos em uma
15 tensão interfacial ultra-baixa do que hidrocarbonetos que têm sido tratados com uma composição que resulta em um valor de tensão interfacial maior do que 0,01 dina/cm para os fluidos na formação. Adição de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos nos fluidos em uma formação contendo hidrocarbonetos que resulta em um valor de tensão interfacial ultra-baixo
20 pode aumentar a eficácia na qual os hidrocarbonetos podem ser produzidos. Uma concentração de composição de recuperação de hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos pode ser minimizada para minimizar o custo de uso durante a produção.

 Em uma modalidade de um método para tratar uma formação
25 contendo hidrocarbonetos, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos incluindo um carboxilato ou um derivado de sulfato ou um glicerol-sulfonato de um álcool primário ramificado propoxilado / etoxilado desta invenção pode ser fornecida (e.g., injetada) para dentro da formação contendo hidrocarbonetos 100 através do poço de injeção 110 como mostrado

em FIG. 1. Formação de hidrocarbonetos 100 pode incluir formação sobrejacente 120, camada de hidrocarbonetos 130, e formação subjacente 140. Poço de injeção 110 pode incluir aberturas 112 que permitem que fluidos fluam através da formação contendo hidrocarbonetos 100 em vários níveis de profundidade. Em certas modalidades, camada de hidrocarbonetos 130 pode estar a menos do que 305 metros abaixo da superfície da terra. Em algumas modalidades, formação subjacente 140 de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser umectável por óleo. Água de salinidade baixa pode estar presente em formação contendo hidrocarbonetos 100, em outras modalidades.

Uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser fornecida à formação em uma quantidade baseada nos hidrocarbonetos presentes em uma formação contendo hidrocarbonetos. A quantidade de composição de recuperação de hidrocarbonetos, contudo, pode ser tão pequena para ser acuradamente liberada na formação contendo hidrocarbonetos usando técnicas de liberação conhecidas (e.g., bombas). Para facilitar a liberação de quantidades pequenas da composição de recuperação de hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode estar contaminada com água e/ou salmoura para produzir um fluido injetável. Uma quantidade de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos injetada na formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 4% em peso do peso total do fluido injetável. Em certas modalidades, uma quantidade do derivado (a matéria ativa) que é parte da composição de recuperação de hidrocarbonetos fornecida a uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser de cerca de 0,1 a cerca de 1% em peso do peso total do fluido injetável. Em algumas modalidades, uma quantidade de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos fornecida a uma formação contendo hidrocarbonetos pode ser de cerca de 0,2 a cerca de 0,5% em peso do peso total de fluido injetável.

A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode

interagir com pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos em camada de hidrocarbonetos 130. A interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com a camada de hidrocarbonetos 130 pode reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre hidrocarbonetos diferentes. A

5 composição de recuperação de hidrocarbonetos também pode reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre um ou mais fluidos (e.g., água, hidrocarbonetos) na formação e a formação subjacente 140, um ou mais fluidos na formação e a formação sobrejacente 120 ou suas combinações.

Em uma modalidade, uma composição de recuperação de

10 hidrocarbonetos pode interagir com pelo menos uma porção de hidrocarbonetos e pelo menos uma porção de um ou mais fluidos na formação para reduzir pelo menos uma porção da tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e um ou mais fluidos. Redução da tensão interfacial também pode permitir que pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos forme uma

15 emulsão com pelo menos uma porção de um ou mais fluidos na formação. Um valor de tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e um ou mais fluidos pode ser alterado pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para um valor de menor do que cerca de 0,1 dina/cm. Em algumas modalidades/ um valor de tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e outros fluidos na

20 formação pode ser reduzido pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para ser menor do que cerca de 0,05 dina/cm. Um valor de tensão interfacial entre hidrocarbonetos e outros fluidos na formação pode ser reduzido pela composição de recuperação de hidrocarbonetos para menor do que 0,001 dina/cm, em outras modalidades.

25 Pelo menos uma porção da mistura de fluidos / hidrocarboneto / composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser mobilizada para o poço de produção 150. Produtos obtidos do poço de produção 150 podem incluir, mas não são limitados a, componentes da composição de recuperação de hidrocarbonetos (e.g., um álcool alifático de cadeia longa e/ou um sal de

ácido alifático de cadeia longa), metano, monóxido de carbono, água, hidrocarbonetos, amônia, asfaltenos, ou suas combinações. Produção de hidrocarbonetos de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser aumentada em mais do que cerca de 50% após a composição de recuperação de hidrocarbonetos ter sido adicionada em uma formação contendo hidrocarbonetos.

Em certas modalidades, formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser pré-tratada com um fluido de remoção de hidrocarbonetos. Um fluido de remoção de hidrocarbonetos pode ser composto de água, vapor de água, salmoura, gás, polímeros líquidos, polímeros esponjados, monômeros ou suas misturas. Um fluido de remoção de hidrocarbonetos pode ser usado para tratar uma formação antes de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos ser fornecida à formação. Formação contendo hidrocarbonetos 100 pode estar a menos do que 305 metros abaixo da superfície da terra, em algumas modalidades. Um fluido de recuperação de hidrocarbonetos pode ser aquecido antes da injeção em uma formação contendo hidrocarbonetos 100, em certas modalidades. Um fluido de recuperação de hidrocarbonetos pode reduzir uma viscosidade de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos dentro da formação. Redução da viscosidade de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos na formação pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos para o poço de produção 150. Após pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos 100 ter sido mobilizada, injeção repetida de fluidos de remoção de hidrocarbonetos iguais ou diferentes pode se tornar menos eficaz em mobilização de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos. Eficiência baixa de mobilização pode ser devido ao fato de os fluidos de remoção de hidrocarbonetos criarem zonas mais permeáveis em formação contendo hidrocarbonetos 100. Fluidos de remoção de hidrocarbonetos podem passar através das zonas permeáveis na formação

contendo hidrocarbonetos 100 e não interajam com e mobilizarem os hidrocarbonetos restantes. Consequentemente, deslocamento de hidrocarbonetos mais pesados adsorvidos na formação subjacente 140 pode ser reduzido no decorrer do tempo. Eventualmente, a formação pode ser considerada baixa produtora e economicamente indesejável para produzir hidrocarbonetos.

Em certas modalidades, injeção de uma composição de recuperação de hidrocarbonetos após tratamento da formação contendo hidrocarbonetos com um fluido de recuperação de hidrocarbonetos pode aumentar a mobilização de hidrocarbonetos mais pesados adsorvidos na formação subjacente 140. A composição de recuperação de hidrocarbonetos pode interagir com os hidrocarbonetos para reduzir uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e formação subjacente 140. Redução da tensão interfacial pode ser tal que os hidrocarbonetos são mobilizados para e produzidos do poço de produção 150. Hidrocarbonetos produzidos do poço de produção 150 podem incluir, em algumas modalidades, pelo menos uma porção dos componentes da composição de recuperação de hidrocarbonetos, o fluido de remoção de hidrocarbonetos injetado no poço para pré-tratamento, metano, dióxido de carbono, amônia, ou suas combinações. Adição da composição de recuperação de hidrocarbonetos em pelo menos uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos de produção baixa pode prolongar a vida de produção da formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos de formação contendo hidrocarbonetos 100 pode ser aumentada em mais do que cerca de 50% após a composição de recuperação de hidrocarbonetos ter sido adicionada na formação contendo hidrocarbonetos. Produção de hidrocarbonetos aumentada pode elevar a viabilidade econômica da formação contendo hidrocarbonetos.

Interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com pelo menos uma porção de hidrocarbonetos na formação pode reduzir

pelo menos uma porção de uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a formação subjacente 140. Redução de pelo menos uma porção da tensão interfacial pode mobilizar pelo menos uma porção de hidrocarbonetos através da formação contendo hidrocarbonetos 100. Mobilização de pelo menos uma porção de hidrocarbonetos, contudo, pode não estar em uma velocidade economicamente viável.

Em uma modalidade, polímeros e/ou monômeros podem ser injetados na formação de hidrocarbonetos 100 através do poço de injeção 110, após tratamento da formação com uma composição de recuperação de hidrocarbonetos, para aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos através da formação. Polímeros adequados incluem, mas não são limitados a, polímeros CIBA® ALCOFLOOD®, fabricado por Ciba Specialty Additives (Tarrytown, New York), Tramfloc® fabricado por Tramfloc Inc. (Tempe, Arizona), e HE® fabricado por Chevron Phillips Chemical Co. (The Woodlands, Texas). Interação entre os hidrocarbonetos, a composição de recuperação de hidrocarbonetos e o polímero pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos restando na formação para o poço de produção 150.

O componente derivado de glicerol de álcool primário ramificado propoxilado da composição é termicamente estável e pode ser usado em uma faixa ampla de temperatura. Em algumas modalidades, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser adicionada em uma porção de uma formação contendo hidrocarbonetos 100 que tem uma temperatura média de 0°C a 150°C por causa da estabilidade térmica alta do derivado de glicerol.

Em algumas modalidades, a composição de recuperação de hidrocarbonetos pode ser injetada na formação contendo hidrocarbonetos 100 através do poço de injeção 110 como mostrado em FIG. 2. Interação da composição de recuperação de hidrocarbonetos com os hidrocarbonetos na

formação pode reduzir pelo menos uma porção de uma tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e a formação subjacente 140. Redução de pelo menos uma porção da tensão interfacial pode mobilizar pelo menos uma porção de hidrocarbonetos para uma seção selecionada 160 na formação contendo hidrocarbonetos 100 para formar jazida de hidrocarbonetos 170. Pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos podem ser produzida da jazida de hidrocarbonetos 170 na seção selecionada da formação contendo hidrocarbonetos 100.

Em outras modalidades, mobilização de pelo menos uma porção de hidrocarbonetos para a seção selecionada 160 pode não estar em uma velocidade economicamente viável. Polímeros podem ser injetados na formação de hidrocarbonetos 100 para aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos através da formação. Interação entre pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos, a composição de recuperação de hidrocarbonetos e os polímeros pode aumentar a mobilização de pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos para o poço de produção 150.

Em algumas modalidades, uma composição de recuperação de hidrocarbonetos pode incluir um sal inorgânico (e.g. carbonato de sódio (Na_2CO_3), cloreto de sódio (NaCl), ou cloreto de cálcio (CaCl_2)). A adição do sal inorgânico pode ajudar a composição de recuperação de hidrocarbonetos a se dispersar através de uma mistura de hidrocarbonetos / água. A dispersão aumentada da composição de recuperação de hidrocarbonetos pode diminuir as interações entre a interface de hidrocarboneto e água. A interação decrescida pode abaixar a tensão interfacial da mistura e fornecer um fluido que é mais móvel.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Álcool primário ramificado Neodol 67 (número de carbonos de 16-17, número médio de ramificações por grupo alifático cerca de 1,5) foi

seco sobre peneira molecular 4A. O álcool foi depois purgado com Nitrogênio a 120°C mantendo agitação por 1 h em um frasco de fundo redondo equipado com agitador suspenso, condensador de refluxo, termopar e coletor Dean Stark.

5 O álcool foi mantido sob nitrogênio carregado para dentro de uma autoclave limpa com um catalisador de fosfato de lantânio (LAPO). LAPO foi carregado na razão de 0,5g/150g de álcool inicial. A reação foi realizada com 1.050g de álcool Neodol 67, 3.533g de LAPO e 1.305g de óxido de propileno para preparar um PO de 7 moles por molécula de álcool

10 Neodol 67. A autoclave foi vedada e purgada com nitrogênio para criar uma atmosfera de nitrogênio. O nitrogênio inicial estava a 30 psi (200 kPa) a 160°C. O óxido de propileno (PO) foi carregado usando um regulador domo para controlar o fluxo. A temperatura real estava entre 160°C e 171°C e a pressão estava entre 30 psi (200 kPa) e 165 psi (1.140 kPa). PO foi adicionado

15 durante o curso de 180 minutos e a reação foi permitida saturar por 30 minutos após a completitude da adição de PO. 282 gramas de óxido de etileno (EO) foram adicionados durante 30 minutos para preparar um terminal de cadeia de 2 moles de EO. A temperatura de reação foi cerca de 140°C e a reação foi permitida saturar (para agitá-la na temperatura sem adição de mais

20 reagentes) por 30 minutos após a completitude da adição de EO. O conteúdo do reator foi então descarregado e colhido.

O material Neodol 67 PO/EO foi derivado para um derivado de carboxilato com cloro-acetato de sódio usando o procedimento em US 4.098.818, Exemplo 1 parte A. 50,2 gramas (0,068 mol) de NEODOL 67

25 PO/EO produzido no experimento anterior foram misturados com 8,7 gramas (0,075 mol - excesso de 1,1 vezes) de cloroformiato de sódio e 1 grama (0,01 mol) de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 50%. A pressão foi reduzida para 1,3 kPa e a mistura foi aquecida a 80 graus C e a mistura espessa foi agitada por 2 horas. Após completitude da reação, o produto foi

aquecido para 150 graus C e agitado por uma hora adicional para remover água. O produto foi analisado por RMN e mostrou uma conversão de cerca de 93%.

As tensões interfaciais (IFT's) foram medidas em um óleo cru do Mar do Norte com 3,1% de Salmoura de Água do Mar a 72°C. Composições e medições de tensão interfacial são mostradas em Figura 3. As composições descritas em Figura 3 foram feitas por misturação de composição de recuperação de hidrocarbonetos de carboxilato com salmoura de água do mar e um óleo cru do Mar do Norte a 72°C para obter uma solução de matéria ativa de 0,2% em peso.

Valores de tensão interfacial para as misturas de hidrocarboneto / composição de recuperação de hidrocarbonetos / água usando um tensiômetro de gota giratória modelo da University of Texas. Uma gota de quatro microlitros (μL) de hidrocarboneto n-dodecano foi adicionada em um tubo capilar de vidro que continha uma composição de recuperação de hidrocarbonetos/solução de salmoura para dar uma razão em volume de salmoura para hidrocarboneto de 400. O tubo foi posto em um aparelho de gota giratória e então tampado. O motor foi ligado rapidamente para girar o tubo para criar uma gota cilíndrica dentro do tubo (e.g. 6 a 12 ms/rev). O comprimento da gota pode ser maior do que ou igual a quatro vezes a largura da gota. O tubo capilar e a gota foram aquecidos em várias temperaturas (a e acima de 25, 50, 75 e 98°C). A imagem da gota foi gravada em fita de vídeo para mais tarde rever a medição das dimensões da gota e o cálculo da tensão interfacial entre a gota e a composição / salmoura usando um "Optima® System". A faixa de tempo das medições foi de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 horas para alcançar o equilíbrio da gota.

Outras modificações e modalidades alternativas de vários aspectos da invenção podem ser evidentes para aquelas pessoas experientes na técnica em vista desta descrição. Consequentemente, esta descrição é para ser

entendida como apenas ilustrativa e é para o propósito de ensinar aquelas pessoas experientes na técnica a maneira geral de realizar a invenção. É para ser entendido que as formas da invenção aqui mostradas e descritas são para serem consideradas como modalidades presentemente preferidas. Elementos e

5 materiais podem substituir aqueles aqui ilustrados e descritos, partes e processos podem ser invertidas(os), e certas características da invenção podem ser utilizadas independentemente, todas como se evidentes para uma pessoa experiente na técnica após ter o benefício desta descrição para a invenção. Mudanças podem ser feitas nos elementos aqui descritos sem se

10 desviarem do espírito e do escopo da invenção como descritos nas seguintes reivindicações. Em adição, é para ser entendido que características aqui descritas podem, em certas modalidades, ser independentemente combinadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratar uma formação contendo hidrocarbonetos (100), caracterizado pelo fato de compreender:

5 (a) fornecer uma composição a pelo menos uma porção da formação contendo hidrocarbonetos (100), em que a composição compreende um derivado de carboxilato de um álcool primário etoxilado/propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 10 a 24 e tendo um número médio de ramificações por grupo alifático de 0,7 a 2,5 e tendo pelo menos 0,5 moles de óxido de propileno por mol de álcool
10 primário e tendo pelo menos 0,5 moles de óxido de etileno por mol de álcool primário; e

(b) permitir que a composição interaja com os hidrocarbonetos na formação contendo hidrocarbonetos (100).

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
15 pelo fato de que o grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado tem um número médio de ramificações por grupo alifático de 1,4 a 2.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
20 pelo fato de que a composição é misturada com água e/ou salmoura para formar um fluido injetável que é injetado na formação contendo hidrocarbonetos (100) e a quantidade do derivado é de 0,1 a 1% da quantidade total do fluido injetável.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado
25 pelo fato de que a quantidade do derivado é de 0,2 a 0,5% da quantidade total do fluido injetável.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o álcool primário etoxilado/propoxilado tem uma média de 4 a 7 grupos de óxido de propileno por molécula e uma média de 2 a 4 grupos de óxido de etileno por molécula.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado tem um número médio de carbonos de 14 a 20.

5 7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado tem um número médio de carbonos de 16 a 19.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado tem um número médio de carbonos de 16 a 17.

10 9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição também compreende um agente intensificador.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a quantidade do derivado é de 10 a 80% da composição total.

15 11. Composição de recuperação de hidrocarbonetos para uso em um método para tratar uma formação contendo hidrocarbonetos (100) como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de compreender um derivado de carboxilato de um álcool primário etoxilado/propoxilado tendo um grupo alifático ramificado com um número médio de carbonos de 10 a 24 e tendo um número médio de ramificações por
20 grupo alifático de 0,7 a 2,5 e tendo pelo menos 0,5 moles de óxido de propileno por mol de álcool primário e tendo pelo menos 0,5 moles de óxido de etileno por mol de álcool primário.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que mais do que 50 por cento das ramificações do
25 grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado são grupos metila.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o álcool primário tem menos do que 0,5 por cento de átomos de carbono quaternários alifáticos.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o álcool primário etoxilado/propoxilado tem uma média de 4 a 7 grupos de óxido de propileno por molécula e uma média de 2 a 4 grupos de óxido de etileno por molécula.

5

15. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que o grupo alifático ramificado do álcool primário etoxilado/propoxilado tem um número médio de carbonos de 14 a 20.

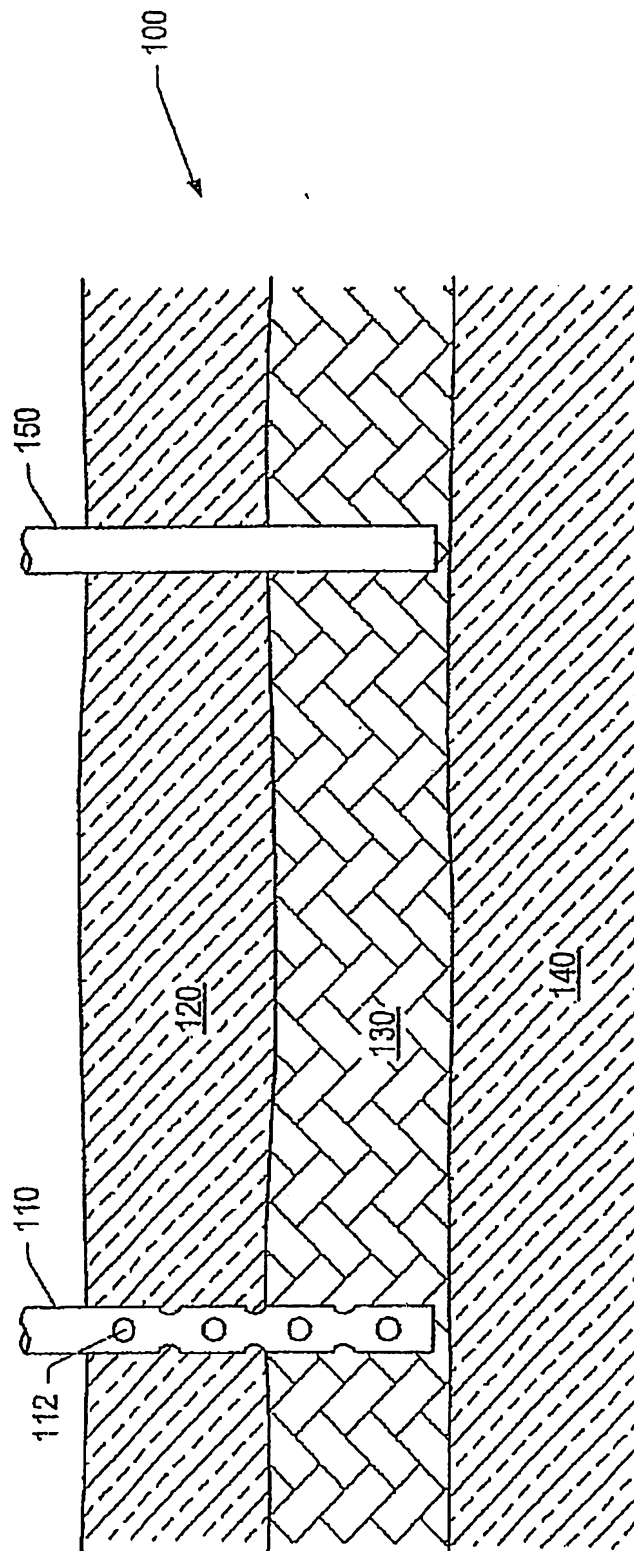


FIG. 1

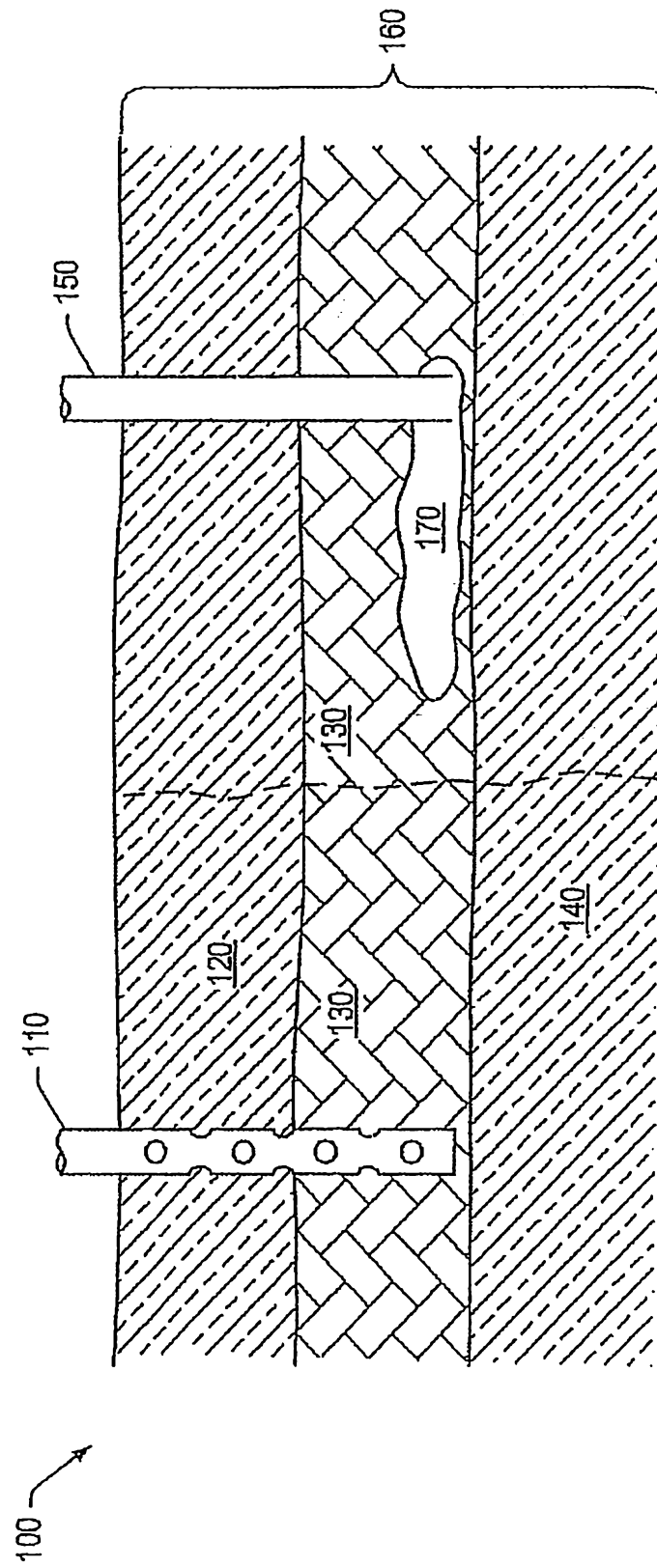


FIG. 2

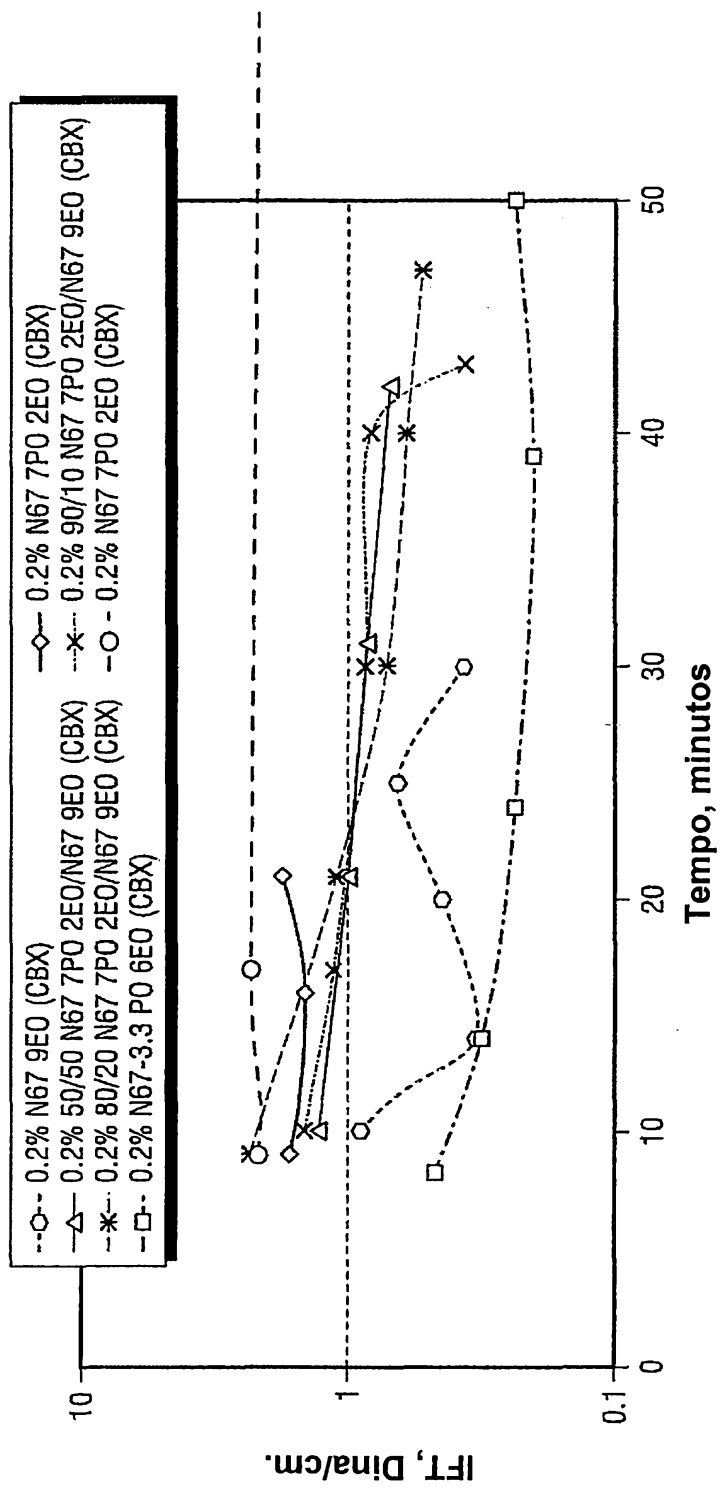


FIG. 3