



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

(11) PI 0512154-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/06/2005

(45) Data de Concessão: 05/07/2016



(54) Título: MÉTODO DE CONTROLAR ÁGUA EM UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, USO DE UM AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, USO DE UM ORGANOSSILANO, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA PRODUZINDO ÁGUA E HIDROCARBONETO, AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, E, MÉTODO DE VEDAR OU TAMPONAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA RICA EM ÁGUA

(51) Int.Cl.: C09K 8/60; E21B 43/25; E21B 43/22; C09K 8/58

(30) Prioridade Unionista: 02/02/2005 GB 0502171.2, 17/06/2004 GB 0413584.4, 29/10/2004 GB 0424085.9

(73) Titular(es): STATOIL PETROLEUM AS

(72) Inventor(es): HANS KRISTIAN KOTLAR

“MÉTODO DE CONTROLAR ÁGUA EM UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, USO DE UM AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, USO DE UM ORGANOSSILANO, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA PRODUZINDO ÁGUA E HIDROCARBONETO, AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, E, MÉTODO DE VEDAR OU TAMPONAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA RICA EM ÁGUA”

[0001] Esta invenção refere-se a um método de modificação da permeabilidade de formulações subterrâneas e, mais especificamente, a um método para reduzir a permeabilidade à água destas formações. Particularmente, a invenção refere-se a um método para seletivamente reduzir a produção de fluidos aquosos (por exemplo água) de formações produzindo hidrocarbonetos. A invenção também provê um método para tamponar ou vedar formações subterrâneas ricas em água.

[0002] Os hidrocarbonetos (por exemplo óleo e gás) são geralmente recuperadas de formações subterrâneas por perfuração de um furo de poço na formação e extraíndo o hidrocarboneto. Um dos fatores que influencia a taxa de produção de hidrocarbonetos e assim a produtividade do poço é a relação de hidrocarboneto para água que é produzida da formação.

[0003] A produção de água e outros fluidos aquosos de formações subterrâneas é um fenômeno comum, particularmente com poços maduros e um certo nível de produção de água é, de fato, necessária para a extração eficaz de hidrocarboneto. A água produzida pode ser, por exemplo, água que é injetada no poço para facilitar a recuperação do hidrocarboneto. Alternativamente ou adicionalmente, a água pode ser “água de formação” (isto é, que está naturalmente presente na formação).

[0004] Como os hidrocarbonetos são extraídos da formação, água e fluidos aquosos tendem a se movimentar através do sistema de poros na formação e dentro do furo de poço onde são produzidos junto

com o hidrocarboneto. De fato, como a água é menos viscosa do que hidrocarboneto, ela tem uma maior capacidade de fluir e pode assim canalizar em torno do óleo no furo do poço. Outros mecanismos que tendem a resultar em produção de água incluem “a formação de cones” no furo de poço de uma coluna de água e movimento de água através dos diferentes estratos da formação.

[0005] A produção excessiva de água e outros fluidos aquosos (isto é, a produção de mais água e/ou fluidos aquosos do que é necessário para a produção eficaz de hidrocarboneto) dos poços causa vários problemas. Além de levar à redução na taxa de produção de hidrocarbonetos, a produção de água pode resultar em escalonamento do equipamento de sondagem (por exemplo tubulações, válvulas, peneiras de areia, etc.), assim como instalações na superfície. O reparo ou a substituição deste equipamento pode somente ser realizado durante períodos de paralisação na produção o que tem um impacto econômico significativo sobre o método de produção. A produção excessiva de água ainda aumenta o custo de recuperação do hidrocarboneto em uma forma apropriada para transporte e/ou outro refino. Particularmente, a superprodução de água necessita do uso de equipamento oneroso para separar a água e outros fluidos aquosos do hidrocarboneto. Os custos associados com o descarte da água produzida em um modo ambientalmente seguro provoca outros inconvenientes econômicos.

[0006] Tipicamente, em formações produzindo hidrocarbonetos, a quantidade de água produzida aumenta com o tempo de vida do poço. Assim, quando a produção primeiro começa, água em excesso muito pequeno pode ser produzida, mas a relação de água produzida para hidrocarboneto tende a aumentar com o tempo. Como resultado, um ponto é alcançado em que o custo de manipulação do volume de água produzida durante a produção de hidrocarbonetos se torna maior do que o valor do hidrocarboneto recuperado. Neste ponto, o furo do poço pode ser descrito

como “com água removida” (isto é, ele se torna essencialmente não econômico de trabalhar). Assim, apesar do material hidrocarboneto ainda poder permanecer em uma zona de reservatório do poço “com água removida”, ele não pode ser mais extraído de um modo econômico.

[0007] Vários métodos de controle de produção de água de formações subterrâneas foram propostos. Estes incluem métodos projetados para bloquear poros ou canais dentro de uma formação por, por exemplo, gelação usando materiais polímeros como álcool polivinílico e ácido poliacrílico. Outro método que foi proposto envolve introduzir uma barreira, como uma resina de concreto, adjacente ao furo do poço a fim de evitar o movimento de água no furo. Estes tratamentos podem, em alguns casos, prover um nível desejado de controle de água por bloqueio efetivo dos canais e poros produzindo água. Estes métodos não são, no entanto, seletivos para os canais produtores de água e também tendem a bloquear os canais e poros facilitando a produção de hidrocarbonetos. Assim, a não ser que métodos de isolamento zonal sejam usados durante a distribuição dos produtos químicos de tratamento, a taxa de produção de hidrocarboneto também tende a ser drasticamente reduzida porque se torna difícil para o hidrocarboneto alcançar o furo do poço (isto é, a permeabilidade da formação para hidrocarboneto é também diminuída). O uso de métodos de isolamento zonal para superar este problema é, no entanto, tanto caro como consumidor de tempo. Também necessita do uso de equipamento especializado.

[0008] Mais recentemente, os métodos para obter controle de água seletivo sem a necessidade de técnicas de isolamento zonal foram propostos. Estes métodos tipicamente envolvem introduzir uma composição compreendendo um polímero hidrofílico (por exemplo uma poliacrilamida) na formação. Apesar do tamanho do polímero impedir o movimento de fluidos (por exemplo água) na formação, pensa-se que a hidrofiliicidade do polímero dá a seletividade desejada. Mais especificamente, acredita-se que a natureza

hidrofílica dos materiais polímeros provoca esta divisão preferivelmente nestes canais e poros da formação que contém níveis elevados de água.

[0009] GB-A-2399364, por exemplo, descreve composições para reduzir seletivamente a produção de água de formações subterrâneas que compreende uma macromolécula modificadora da permeabilidade relativa (RPM) e um composto organossilício. O RPM é um polímero como poliacrilamida que pode ser introduzido na formação para impedir a produção de água. O composto organossilício é usado para ligar o RPM às superfícies da formação (isto é, ele atua como um ligador ou molécula de ligação em ponte).

[00010] O uso de polímeros hidrofílicos como poliacrilamidas não ocorre, no entanto, sem desvantagens. Um inconveniente, é que os polímeros tendem a ter somente um tempo de retenção limitado na formação. Apesar das sugestões para melhorar sua retenção (por exemplo o uso de compostos organossilícios como descrito em GB-A-2399364), é ainda o caso de que as formações com frequência precisam ser retratadas com mais material de polímero após um período de tempo relativamente curto. Também não é incomum que a redução em produção de hidrocarbonetos esteja associada com o uso destes polímeros porque pelo menos uma proporção destes está localizada em canais primariamente produzindo hidrocarbonetos ou poros assim bloqueando a produção de hidrocarboneto (por exemplo óleo).

[00011] Uma outra desvantagem associada com o uso de materiais polímeros para controlar a produção de água surge do fato de que eles são com frequência pelo menos parcialmente instáveis em altas temperaturas (por exemplo maiores do que 110°C), assim como em ácidos e salmouras pesadas que são comumente usadas em produção de hidrocarbonetos. A exposição a estas temperatura e/ou produtos químicos pode levar os polímeros a decompor e/ou degradar assim anulando seu efeito de bloqueio. Quando isto ocorre, a formação então precisa ser retratada assim

aumentando os custos. Além disso, poliacrilamida é potencialmente danificadora do meio ambiente (o monômero acrilamida produzido em decomposição de poliacrilamida é uma toxina para os nervos).

[00012] Assim, existe a necessidade contínua de métodos alternativos (por exemplo melhorados) para controlar o fluxo de água em formações subterrâneas, especialmente durante a produção de hidrocarboneto (por exemplo óleo) de um poço e, particularmente, métodos que são capazes de reduzir o volume de água produzida durante a recuperação do hidrocarboneto. Mais particularmente, existe a necessidade destes métodos que são capazes de reduzir seletivamente a produção de fluidos aquosos (por exemplo água) de formações produzindo hidrocarbonetos, isto é: métodos em que a produção de água é reduzida ou eliminada sem afetar substancialmente a produção de hidrocarbonetos.

[00013] Surpreendentemente, verificou-se que o fluxo de água em uma formação subterrânea, por exemplo a produção de água a partir desta formação, pode ser controlado de modo eficaz por um agente de tratamento de controle de água compreendendo um organossilano. Particularmente, os requerentes verificaram que um organossilano é capaz de reduzir seletivamente a produção de fluidos aquosos (por exemplo água) de um poço produtor de hidrocarbonetos sem afetar de modo adverso a recuperação de hidrocarbonetos.

[00014] Visto de um aspecto, a presente invenção assim provê um método de controle de água em formações subterrâneas, o método compreendendo contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água que compreende (por exemplo consiste essencialmente de) um organossilano em uma quantidade eficaz para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação. Em uma forma de realização preferida do método da invenção, qualquer diminuição na permeabilidade de hidrocarboneto (por exemplo óleo) global da formação é minimizada.

[00015] Visto de outro aspecto, a invenção provê o uso de um agente de tratamento de controle de água compreendendo (por exemplo consistindo essencialmente de) um organossilano em um método de controlar água em uma formação subterrânea, o método compreendendo contatar a formação com o agente em uma quantidade eficaz para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação, preferivelmente ao mesmo tempo que minimizando qualquer diminuição na permeabilidade de hidrocarboneto (por exemplo óleo) global da formação.

[00016] Visto de ainda outro aspecto, a invenção provê o uso de um organossilano como um agente de tratamento de controle de água (por exemplo como o único agente de tratamento de controle de água) para controlar água em uma formação subterrânea, em que o agente é eficaz para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação, preferivelmente ao mesmo tempo que minimizando qualquer diminuição na permeabilidade global aos hidrocarbonetos (por exemplo óleo) da formação.

[00017] Visto de ainda outro aspecto, a invenção provê um agente de tratamento de controle de água compreendendo (por exemplo consistindo essencialmente de) um organossilano em uma quantidade eficaz para controlar água em uma formação subterrânea, por exemplo por redução da permeabilidade à água de pelo menos parte da formação, preferivelmente ao mesmo tempo que minimizando qualquer diminuição na permeabilidade global ao hidrocarboneto (por exemplo óleo) da formação.

[00018] Como usado aqui, o termo “permeabilidade” refere-se à capacidade de um meio poroso de transmitir um fluido. Assim, ele provê uma medida da resistência de uma formação para o fluxo de um líquido (por exemplo água e/ou hidrocarboneto) através dos poros e canais formando sua estrutura. Assim, “permeabilidade a hidrocarboneto” significa a capacidade de um meio poroso como uma formação subterrânea de transmitir hidrocarboneto (por exemplo óleo) e “permeabilidade à água” significa a

capacidade correspondente para transmitir água.

[00019] Permeabilidade pode ser medida usando a lei de Darcy:

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

onde Q = taxa de fluxo (cm³/s)

ΔP = queda de pressão (atm) através de um cilindro tendo um comprimento L (cm) e uma área de seção transversal A (cm²)

μ = viscosidade de fluido (cp)

k = permeabilidade (Darcy)

[00020] No método da presente invenção, a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação é reduzida. Ao mesmo tempo, a permeabilidade a hidrocarboneto global da formação pode ser também reduzida. Preferivelmente, no entanto, a permeabilidade a hidrocarboneto é reduzida a uma menor extensão (por exemplo 50% menor, mais preferivelmente 70% menos) do que a permeabilidade à água. Em qualquer caso, o hidrocarboneto presente na formação pode ser ainda extraído daí mais economicamente do que antes do tratamento como um resultado da diminuição na produção de água. Deve-se notar também que o método da presente invenção pode, por exemplo, ser combinado com o uso de uma produção em potencial maior a fim de compensar qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto da formação.

[00021] Em uma forma de realização preferida do método da presente invenção, a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação é reduzida enquanto ao mesmo tempo qualquer diminuição na permeabilidade global a hidrocarboneto da formação é minimizada. Isto pode ser obtido, por exemplo, por bloqueio seletivo ou impedimento do fluxo de fluido (por exemplo o fluxo de água) nas zonas da formação através das quais a água flui predominantemente enquanto ao mesmo tempo deixando as zonas através das quais o hidrocarboneto flui predominantemente substancialmente inalterado

(isto é, substancialmente mantendo o fluxo de hidrocarboneto na formação). Por exemplo, se a formação a ser tratada for uma formação de múltiplas camadas (por exemplo uma formação de arenito), com duas ou mais camadas ricas em hidrocarbonetos, o método da invenção pode ser usado para tratar a primeira camada drenada ou esgotada (isto é, a da qual essencialmente todo o hidrocarboneto foi recuperado) antes de iniciar a produção da próxima camada de hidrocarboneto. Neste modo, o método da invenção pode ser usado para eficazmente isolar ou “parar” a primeira camada que, após a depleção, deve de outra forma produzir água. A produção de hidrocarboneto é assim facilitada sem a necessidade de isolamento mecânico no furo do poço.

[00022] Assim, em um aspecto preferido da invenção, a permeabilidade de regiões ricas em água da formação é reduzida (por exemplo aumentada em pelo menos 25%, mais preferivelmente pelo menos 50%, por exemplo por pelo menos 80%). Por “região rica em água” significa-se uma área de formação compreendendo mais de 50%, preferivelmente mais de 70%, ainda mais preferivelmente mais que 80% de água e/ou fluidos aquosos. Em um outro aspecto preferido da invenção, a permeabilidade das regiões ricas em hidrocarboneto da formação é substancialmente inalterada antes, e após, o tratamento de acordo com os métodos aqui descritos. Por exemplo, a permeabilidade a hidrocarboneto é preferivelmente diminuída em menos que 55%, mais preferivelmente menos que 30%, por exemplo menos que 20%. Por uma “região rica em hidrocarboneto”, significa-se uma área da formação compreendendo mais de 50% hidrocarboneto, preferivelmente mais que 70% hidrocarboneto, ainda mais preferivelmente mais que 80% hidrocarbonetos.

[00023] O efeito de reduzir a permeabilidade de regiões ricas em água da formação consiste em reduzir a permeabilidade à água total da formação. Preferivelmente, a permeabilidade à água global da formação é reduzida em 40-100%, preferivelmente 60-100%, por exemplo 80-100%. A

permeabilidade a hidrocarboneto global da formação é preferivelmente reduzida em 0-50%, mais preferivelmente 0-30%, por exemplo 0-20%. Ainda mais preferivelmente, a permeabilidade a hidrocarboneto da formação será substancialmente a mesma tanto antes como após tratamento de acordo com os métodos da invenção.

[00024] A redução na permeabilidade de uma formação subterrânea para um dado fluido pode ser alternativamente expressada em termos de um fator de resistência R_f . Por exemplo, o quociente de permeabilidade à água em saturação de óleo irreduzível antes do tratamento (K_{wi}) para a permeabilidade à água em saturação de óleo irreduzível após tratamento (K_{wf}) é definida aqui como o fator de resistência para água. Preferivelmente, o método da invenção provê um fator de resistência a água, R_f , de pelo menos 10, mais preferivelmente pelo menos 50, por exemplo pelo menos 100, como medido a uma taxa de fluxo de 1 ml/min através de um núcleo de diâmetro 65 mm.

[00025] O quociente de permeabilidade a óleo em saturação de água irreduzível antes do tratamento (K_{oi}) a permeabilidade a óleo em saturação de água irreduzível após tratamento (K_{of}) é definido de modo análogo aqui como o fator de resistência para óleo. Preferivelmente, o método da invenção provê um fator de resistência a óleo, R_f , de 50 ou menos, mais preferivelmente 10 ou menos, por exemplo 5 ou menos, como medido a uma taxa de fluxo de 1 ml/min através de um núcleo de diâmetro 65 mm. Ainda mais preferivelmente, uma formação tratada de acordo com o método da invenção pode ter um fator de resistência após tratamento para água de pelo menos 50 e um fator de resistência após tratamento para óleo de 10 ou menos, como medido a uma taxa de fluxo de 1 ml/min através de um núcleo de diâmetro 65 mm.

[00026] Um efeito desejado de redução da permeabilidade de pelo menos parte da formação (por exemplo regiões ricas em água de

formação) é reduzir o volume de água obtido durante a produção de hidrocarboneto. Preferivelmente, a produção de água da formação é reduzida em 5 a 90%, preferivelmente 10 a 95%, mais preferivelmente 20 a 99%, por exemplo pelo menos 40% após tratamento de acordo com os métodos aqui descritos. Ainda mais preferivelmente, a relação v/v do hidrocarboneto para água produzido e um poço após tratamento de acordo com a invenção é pelo menos 70:30, mais preferivelmente pelo menos 80:20, por exemplo pelo menos 90:10.

[00027] No método da invenção, a modificação da permeabilidade (por exemplo modificação de permeabilidade seletiva) como acima descrito é obtida usando um tratamento de controle de água compreendendo um organossilano. Apesar de não desejar ser limitado por teoria, acredita-se que os organossilanos aqui descritos, quando de contato com água, forma, polímeros que, quando presentes em quantidades suficientes, formam uma rede de polímeros que serve para evitar ou impedir o fluxo de fluido (por exemplo água) para dentro ou através da formação. Em contraste, nas partes da formação principalmente contendo hidrocarboneto (isto é, somente baixos níveis de água), pouco, se algum, polímero pode ser formado e estas partes da formação são essencialmente não afetadas pelo tratamento. Deste modo, a permeabilidade destas partes da formação contendo os maiores níveis de água podem ser reduzidas enquanto a permeabilidade destas partes contendo principalmente hidrocarboneto (isto é, pouca água), essencialmente permanecem inalteradas. Aqui, qualquer diminuição na permeabilidade global da formação para hidrocarboneto (por exemplo óleo) pode ser minimizada. Assim, diferente dos métodos da técnica anterior convencionais, o método da invenção não se baseia sobre a divisão preferencial de um agente de controle de água em água, em vez de hidrocarboneto. Ao contrário, o agente de tratamento de controle de água aqui descrito pode fluir através da formação completa e a seletividade é obtida pelo

fato de que polímero suficiente bloqueia ou impede o fluxo de fluido é apenas formado em regiões compreendendo níveis elevados de água. Diferente dos métodos da técnica anterior que envolvem o uso de materiais polímeros, como PVA e ácido poliacrílico, para bloquear os poros, o polímero que é eficaz para impedir o fluxo de fluido nos métodos da invenção é apenas produzido em contato com água (isto é, dentro da formação). Na invenção, o agente de controle de água é assim essencialmente isento de qualquer material polímero. Consequentemente, o método da invenção é mais seletivo do que os convencionalmente usados.

[00028] Os organossilanos para uso na invenção são preferivelmente dispersáveis ou solúveis em um hidrocarboneto (por exemplo C_{1-20} alceno). Ainda mais preferivelmente, os organossilanos para uso na invenção também são pelo menos parcialmente solúveis em água (por exemplo: solúveis em água). Em alguns casos, o material para uso na invenção será mais solúvel em hidrocarboneto do que em água. Mais preferivelmente, no entanto, os organossilanos para uso na invenção serão mais solúveis em água do que em hidrocarboneto. Os organossilanos para uso na invenção podem, por exemplo, dividir entre hidrocarboneto e água em uma relação na faixa de 5:95 a 90:10, mais preferivelmente 10:90 a 70:30, por exemplo cerca de 40:60. A capacidade de dividir deste modo permite que os organossilanos sejam distribuídos na formação em um veículo de hidrocarboneto (isto é, substancialmente sem sofrer reação) enquanto ao mesmo tempo permitindo que ele sofra reação em contato com água no ponto desejado de ação. Preferivelmente, o veículo é substancialmente isento de água.

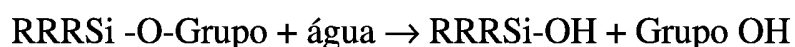
[00029] Os organossilanos para uso na invenção incluem, por exemplo, hidretos de organossilano, alcóxidos de organossilano e organossilano aminas. Os compostos organossilano têm a vantagem de serem tipicamente solúveis em óleo e tem a necessária reatividade com água. Estes

também são biodegradáveis e ambientalmente aceitáveis (por exemplo, para DYNASYLAN AMEO: peixe $LC_{50} = 934$ mg/l; dáfnia $EC_{50} = 331$ mg/l; alga $IC_{50} = 603$ mg/l, biodegradabilidade = 67%, para DYNASYLAN bis-AMEO: peixe $LC_{50} > 200$ mg/l; dáfnia $EC_{50} > 200$ mg/l; alga $IC_{50} = 125$ mg/l, biodegradabilidade = 64,5%, como testado de acordo com OECD 306). Organossilanos para uso na invenção têm, preferivelmente, uma biodegradabilidade de pelo menos 60%.

[00030] Apesar de não se desejar estar ligado pela teoria, acredita-se que compostos organossilanos sofrem hidrólise com contado com água. Os produtos químicos resultantes então reagem um com o outro, assim como com superfícies siliciosas na formação (por exemplo, a superfície de areia de sílica). O resultado é a formação de um polímero e em alguns casos uma rede de polímeros capaz de bloquear ou impedir o fluxo de fluido.

[00031] Compostos organossilanos particularmente preferidos incluem os tendo pelo menos uma ligação hidrolisável. Por uma “ligação hidrolisável” entende-se uma ligação que é capaz de ser clivada em reação com água. Preferivelmente, a ligação hidrolisável será fixada a um átomo de silício. Em outras palavras, a ligação hidrolisável está preferivelmente entre Si e um segundo átomo/ grupo na molécula. Ainda mais preferivelmente, a ligação hidrolisável é uma que pode hidrolisar para produzir um silanol (isto é, Si-OH).

[00032] Apesar de não se desejar limitar pela teoria, acredita-se que a hidrólise de um organossilano para produzir um silanol pode ser crítica para o sucesso do método aqui descrito. Mais especificamente, considera-se que o organossilano, em contato com água natural ou residual na formação, hidrolisa para formar um silanol.



[00033] Acredita-se que este silanol então reage com outras moléculas de silanol por formação de ligações $-Si-O-Si-$ e/ou sítios ativos

(por exemplo ligações SiOH) sobre a superfície da formação (por exemplo partículas de areia). De fato, as várias reações com as moléculas de silanol sofrem servem para formar um polímero que pode atuar para impedir ou eliminar o movimento de água através da formação (ver figura 1). Enquanto a reação de uma molécula de silanol com a superfície da formação serve para ligar covalentemente o organossilano a partículas compreendendo a formação (ver figura 1a), a reação entre dois silanóis permite que os mesmos se liguem covalentemente uns aos outros para formar um dímero (ver figura 1b). A reação subsequente do dímero com outros silanóis e/ou moléculas da formação facilita a formação de um polímero (ver figura 1c) e eventualmente a formação de um polímero que substancialmente enche o espaço (por exemplo poros) entre as partículas compreendendo a formação (ver figura 1d). Deste modo, a permeabilidade destas partes da formação compreendendo principalmente água é substancialmente reduzida. Com vantagem, o método da presente invenção também dá um polímero que é extremamente estável (isto é, pode suportar uma ampla faixa de pH, temperatura e pressão). Por exemplo, diferente de polímeros poliacrilamida, usados em alguns métodos da técnica anterior, o método da presente invenção dá um polímero que pode suportar temperaturas de até 200°C. Assim, após tratamento pelo método da presente invenção, outros tratamentos convencionais e/ou estratégias para facilitar a recuperação do hidrocarboneto podem ser empregados (por exemplo uso de pressão maior na forma de uma maior extração).

[00034] A quantidade pela qual a permeabilidade da formação é reduzida pode depender da extensão da polimerização e assim do número de ligações que o organossilano foram com as partículas da formação e/ou a extensão em que a reação ocorre entre compostos organossilano diferentes. Isto, por sua vez, depende pelo menos parcialmente de como muitos grupos silanol podem ser formados por molécula.

[00035] Compostos organossilanos preferidos para uso na

invenção compreendem 1 a 12 ligações hidrolisáveis, mais preferivelmente 3 a 9 ligações hidrolisáveis, ainda mais preferivelmente cerca de 6 ligações hidrolisáveis. Estes compostos possuindo ligações hidrolisáveis também podem ser capazes de auto condensar e/ou polimerizar após hidrólise de uma ou mais das ligações hidrolisáveis. Os números preferidos acima mencionados de ligações hidrolisáveis referem-se, conseqüentemente, ao número presente na forma monomérica do composto (isto é, um que não sofre oligomerização ou polimerização). Por exemplo, aminotrietossilano contém 3 ligações hidrolisáveis (isto é, 3 x Si-OEt) e bis-(trietoxissililpropil) amina contém 6 ligações hidrolisáveis (isto é, 6 x Si-OEt). Nos compostos organossilanos para uso na invenção, as presentes ligações hidrolisáveis podem ser diferentes, mas, mais preferivelmente, são iguais.

[00036] Nos compostos organossilanos preferidos para uso na invenção pelo menos uma ligação hidrolisável compreende parte de um grupo terminal. Mais preferivelmente, todas as ligações hidrolisáveis compreendem parte de um grupo terminal. Por um “grupo terminal” entende-se um grupo que está localizado em uma extremidade da molécula. Isto está em contraste com um grupo lateral ou grupo pendente que é fixado a uma outra parte da molécula. Por exemplo, no composto aminotrietoxissilano, o grupo amino e os grupos $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ são grupos terminais. Em contraste, no composto bis-(trietoxissililpropil) amina os grupos $-\text{Si}(\text{OEt})$ são grupos terminais, enquanto o grupo amina não é.

[00037] Nos compostos particularmente preferidos para uso na invenção, todas as ligações diferentes das ligações hidrolisáveis acima mencionadas são estáveis nas condições em que são expostas em uso (por exemplo, estáveis em hidrólise em água do mar). Preferivelmente, as ligações restantes na molécula são ligações carbono-carbono, carbono-hidrogênio, silício-carbono, nitrogênio-carbono, oxigênio-carbono e/ou nitrogênio-hidrogênio.

[00038] Compostos organossilanos preferidos também podem incluir um grupo amina. Apesar de não se desejar limitar por teoria, a presença de uma função amina pode resultar, como se pensa, em melhor adsorção do organossilano à formação. A presença de um grupo amina pode assim resultar em adesão mais forte do organossilano às partículas da formação e/ou aumentar a estabilidade do organossilano em temperaturas e/ou pressões altas. Isto pode ser devido ao fato de que o grupo amina pode formar outras ligações (por exemplo, ligações covalentes, de hidrogênio e/ou iônicas) entre o organossilano e a formação e/ou outros organossilanos. Preferivelmente, a amina é uma amina primária (isto é, -NH_2), ainda mais preferivelmente uma amina secundária (isto é, -NH-).

[00039] Particularmente preferidos são os compostos organossilanos que incluem mais do que um grupo funcional, por exemplo, organossilanos bifuncionais, ou os compostos que são capazes de auto polimerização para produzir moléculas bifuncionais. Por “organossilano bifuncional” entende-se um organossilano compreendendo dois átomos de Si separados, cada um dos quais formam parte de pelo menos uma ligação hidrolisável. Organossilanos bifuncionais, consequentemente, dão vantajosamente, quando em contato com água, pelo menos dois grupos -Si-OH separados, que podem cada um sofrer qualquer uma das reações acima descritas (por exemplo com outro silanol). Os organossilanos bifuncionais, consequentemente, aumentam a extensão de polimerização e assim, o tamanho dos polímeros produzidos. Organossilanos bifuncionais contendo um grupo amina são particularmente preferidos.

[00040] Organossilanos monofuncionais também são utilizáveis no método da invenção. Por organossilano monofuncional entende-se um organossilano compreendendo um átomo de Si que forma parte de pelo menos uma ligação hidrolisável. Em contraste com organossilanos bifuncionais, os organossilanos monofuncionais tendem a permitir que menos

ligação ocorra entre organossilanos diferentes, particularmente os ligados a partículas diferentes na formação. Organossilanos monofuncionais contendo um grupo amina são particularmente preferidos.

[00041] É particularmente preferido, no método da invenção, usar uma mistura de um organossilano bifuncional e um monofuncional. Por exemplo, a mistura pode compreender uma relação de organossilano bifuncional a monofuncional de 75:25 para 25:75, mais preferivelmente 60:40 a 40:60, ainda mais preferivelmente 50:50. Verifica-se que estas relações de organossilanos bifuncionais a monofuncionais, em muitos casos, dão o equilíbrio desejado de prover suficiente formação da rede de polímeros para reduzir de modo significativo a permeabilidade da formação em áreas de alta concentração de água, sem reduzir drasticamente a permeabilidade da formação em áreas predominantes de óleo. Isto por sua vez, permite que o hidrocarboneto (por exemplo óleo) seja extraído dos poços tratados de um modo mais econômico.

[00042] Exemplos representativos de compostos organossilanos que são apropriados para uso na invenção são alcóxidos de organossilano, ésteres de organossilano, organossilano oximas, halogenetos de organossilano e hidretos de organossilano. Estes compostos contêm pelo menos um grupo $-\text{Si}-\text{OR}$, $-\text{SiO}(\text{O})\text{CR}$, $-\text{SiO}-\text{N}=\text{CRR}'$, $-\text{SiX}$ e $-\text{SiH}$ respectivamente (em que R e R' pode ser C_{1-20} alquila e X é um halogênio). Hidrólise de compostos contendo estes grupos dá, além disso, em um silanol (isto é $-\text{Si}-\text{OH}$), $-\text{ROH}$, $-\text{RC}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{R}'\text{RC}=\text{NOH}$, $-\text{HX}$ e $-\text{H}_2$ respectivamente em que R, R' e X são como definidos aqui acima.

[00043] Os compostos organossilanos particularmente preferidos são alcóxidos de organossilano e ésteres de organossilano. Estes sofrem hidrólise para dar, além de um silanol, alcanóis e ácidos respectivamente. Nenhum destes compostos geralmente causa problemas (por exemplo devido a reações laterais) em poços de hidrocarbonetos. Os

compostos organossilanos preferidos para usar na invenção compreendem um grupo de fórmula -Si-OR em que R é C₁₋₂₀ alquila, mais preferivelmente, C₂₋₆ alquila, por exemplo etila. Outros compostos organossilanos preferidos compreendem um grupo de fórmula Si-O(O)CR em que R é C₁₋₂₀ alquila, mais preferivelmente C₂₋₆ alquila, por exemplo metila.

[00044] Os organossilanos apropriados para uso na invenção incluem os compostos de fórmula I:



em que

R¹, R² e R³ são cada independentemente selecionados dentre hidrogênio e radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono; e

R⁴ é hidrogênio, um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono, ou um grupo -OR⁵ em que R⁵ é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono;

com a condição que pelo menos um dentre R¹, R², R³ e R⁴ é diferente de hidrogênio).

[00045] Nos compostos de fórmula I, R¹-R⁵ são preferivelmente selecionados dentre grupos alquila, alquenila, arila e alcóxi opcionalmente substituídos tendo de 1 a 18, preferivelmente de 1 a 10, por exemplo 1 a 6, átomos de carbono. Os substituintes opcionais que podem estar presentes incluem grupos alcóxi (por exemplo C₁₋₆ alcóxi), amino, silila e sililóxi. Os grupos R¹-R⁵ podem ser ainda interrompidos por um ou mais heteroátomos, preferivelmente por N, O ou S, por exemplo por um grupo -NR¹² onde R¹² é H ou C₁₋₆ alquila.

[00046] Os compostos preferidos para uso na invenção são os representados pela fórmula (II):



em que

b é zero ou um número inteiro positivo de 1 a 3, preferivelmente

0 ou 1, por exemplo 0;

R^{10} é um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente não substituído tendo de 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo C_1 alquila;

cada R é independentemente um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente não substituído tendo de 1 a 18 átomos de carbono, por exemplo de 1 a 6 carbonos, ou um grupo $-COR^{13}$ em que R^{13} é uma C_{1-18} alquila opcionalmente substituída, preferivelmente não substituída, por exemplo um grupo C_{1-6} alquila; e

R^{11} é um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a 40 átomos de carbono (preferivelmente de 1 a 18 átomos de carbono, por exemplo de 1 a 8 carbonos) e que é opcionalmente interrompido por um ou mais heteroátomos; ou

R^{11} é um grupo de fórmula $-(CH_2)_x-A-(CH_2)_y-Si(OR)_3$ em que A é um grupo de ligação orgânico ou um grupo compreendendo um átomo tendo um par sozinho de elétrons (por exemplo um átomo de N, P ou S); x é 0 ou um número inteiro positivo, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 4, por exemplo 2 ou 3; y é 0 ou um número inteiro positivo, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 4, por exemplo 2 ou 3; e R é como definido aqui acima.

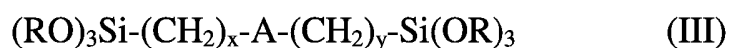
[00047] Nos compostos preferidos de fórmula II, R é um grupo C_{1-6} alquila, mais preferivelmente um grupo C_{2-4} alquila, por exemplo, metila ou etila. Nos compostos particularmente preferidos de fórmula II, cada R é o mesmo.

[00048] Os compostos preferidos de fórmula II também são os em que R^{11} é um grupo alquila não substituído (por exemplo R^{11} pode ser propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila ou dodecila, especialmente preferivelmente octila).

[00049] Nos compostos particularmente preferidos de

fórmula II, R^{11} é um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente substituído (por exemplo um grupo C_{1-12} alquila). Os grupos alquila preferidos incluem propila e butila. Os substituintes que podem estar presentes incluem $-NH_2$, $-NHR'$ e $-NR'R''$ em que R' e R'' independentemente representam grupos C_{1-6} alquila.

[00050] Os organossilanos particularmente preferidos para uso na invenção são os representados pela fórmula III:



em que

cada R é independentemente um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente não substituído tendo de 1 a 18 átomos de carbono, por exemplo de 1 a 6 carbonos, ou um grupo $-COR^{13}$ em que R^{13} é uma C_{1-18} alquila opcionalmente substituída, preferivelmente não substituída, por exemplo grupo C_{1-6} alquila;

A é um grupo de ligação orgânico ou um grupo compreendendo um átomo tendo um par sozinho de elétrons (por exemplo um átomo de N, P ou S);

x é 0 ou um número inteiro positivo, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 4, por exemplo 2 ou 3; e

y é 0 ou um número inteiro positivo, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 4, por exemplo 2 ou 3.

[00051] Nas fórmulas II e III, a função do grupo A é como uma porção de ligação e sua natureza química precisa é de menor importância porque esta função é atendida. Geralmente, no entanto, ela irá compreender uma cadeia de 1 a 20 átomos de comprimento, preferivelmente de 1 a 10, especialmente de 1 a 5. Exemplos de ligadores apropriados incluem ambas cadeias de alquilenos linear e ramificada que podem ser interrompidas por heteroátomos como nitrogênio e oxigênio.

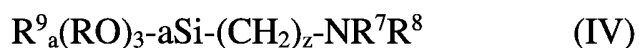
[00052] Nas fórmulas II e III, x e y serão geralmente

idênticos.

[00053] Nos compostos preferidos de fórmula III, R é um grupo C₁₋₆ alquila, mais preferivelmente um grupo C₂₋₄ alquila, por exemplo, metila ou etila. Nos compostos particularmente preferidos cada R é o mesmo.

[00054] Os compostos preferidos de fórmula II e III também são os em que A é um grupo compreendendo um átomo tendo um par sozinho de elétrons, especialmente nitrogênio. Preferivelmente A será um grupo -NH ou -NR₆ onde R₆ é C₁₋₆ alquila.

[00055] Outros organossilanos preferidos para uso na invenção são os representados pela fórmula IV:



em que

R⁷ e R⁸ são independentemente hidrogênio ou um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente não substituído tendo de 1 a 6 átomos de carbono;

z é um número inteiro positivo, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 8, por exemplo 3 ou 8;

a é zero ou um número inteiro positivo de 1 a 3, preferivelmente 0 ou 1 (por exemplo 0);

R⁹ é um grupo alquila substituído ou não substituído, preferivelmente não substituído tendo de 1 a 6 átomos de carbono (por exemplo C₁); e

R é como definido aqui acima em relação a fórmula III.

[00056] Nos compostos preferidos de fórmula IV, pelo menos um dentre R⁷ e R⁸ é hidrogênio. Mais preferivelmente ambos R⁷ e R⁸ são hidrogênio. Outros compostos preferidos de fórmula IV são os em que z é pelo menos 2, ainda mais preferivelmente z é pelo menos 3 (por exemplo z é 3).

[00057] Salvo indicado em contrário, qualquer grupo alquila

ou alquenila referido aqui pode ser mono- ou poli-substituído e pode ser ramificado ou não ramificado.

[00058] Prefere-se particularmente no método da invenção usar uma mistura de um composto de fórmula III e um composto de fórmula IV. Por exemplo, a mistura pode compreender um composto de fórmula III para um composto de fórmula IV em uma relação de 75:25 a 25:75, mais preferivelmente 60:40 a 40:60, ainda mais preferivelmente cerca de 50:50.

[00059] Os organossilanos apropriados incluem 3-amino-propiltriethoxissilano, bis (triethoxysililpropil) amina, 3-(diethoximetilsilil) propilamina, trimethoxioctilsilano, triethoxioctilsilano, 4,4,15,15-tetraetóxi-3,16-dioxa-8,9,10,11-tetratia-4,15-disilaoctadecano, e qualquer combinação dos mesmos. Tais compostos são comercialmente disponíveis, por exemplo de Degussa (Hanau, Alemanha) sob os nomes comerciais DYNASYLAN 1126, DYNASYLAN 1122, DYNASYLAN 1506, DYNASYLAN OCTMO, DYNASYLAN OCTEO, DYNASYLAN AMEO e Si 69. Uma combinação preferida de organossilanos para uso na invenção é a compreendendo 3-aminopropiltriethoxissilano e bis (triethoxi sililpropil) amina, preferivelmente em uma relação de 75:25 a 25:75, mais preferivelmente 60:40 a 40:60, ainda mais preferivelmente a cerca de 50:50. Uma mistura particularmente preferida é a vendida sob o nome comercial DYNASYLAN 1126.

[00060] A quantidade de organossilano a ser usado irá variar amplamente dependendo de fatores como a natureza do material particular usado, a natureza (por exemplo permeabilidade, temperatura etc.), da formação da rocha, o volume de água naturalmente presente e assim em diante. Em geral, a quantidade de organossilano usado será suficiente para reduzir a permeabilidade de pelo menos parte da formação (por exemplo regiões ricas em água) de modo que o hidrocarboneto pode ser produzido de modo econômico e quantidades apropriadas podem ser prontamente determinadas pelo versado na técnica.

[00061] Os organossilanos para uso no método da invenção são preferivelmente aplicados como uma dispersão ou solução em um veículo líquido. Assim, o agente de tratamento de controle de água preferivelmente compreende um veículo líquido. O veículo líquido pode ser aquoso ou não aquoso. Preferivelmente, este irá compreender um líquido orgânico não aquoso, por exemplo um hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos, tipicamente um hidrocarboneto C₃ a C₁₅, ou óleo, por exemplo óleo de base, óleo cru ou querosene. Outros líquidos veículos apropriados incluem hidrocarbonetos aromáticos como nafta e diesel. Diesel é particularmente preferido.

[00062] No agente de tratamento de controle de água, prefere-se geralmente usar um veículo de hidrocarboneto porque este irá minimizar a exposição do organossilano a água. Isto significa que a reação (por exemplo hidrólise) durante a passagem para baixo no poço para a formação a ser tratada é minimizada ou evitada. Preferivelmente, o veículo de hidrocarboneto é substancialmente anidro. Por exemplo, o veículo de hidrocarboneto preferivelmente contém menos que 5% de água, mais preferivelmente menos que 2% de água, ainda mais preferivelmente menos que 0,5% água, por exemplo menos que 0,1% água.

[00063] Assim, visto de um outro aspecto, a invenção provê um agente de tratamento de controle de água (por exemplo consistindo essencialmente de) um organossilano como acima definido e opcionalmente um veículo de hidrocarboneto substancialmente anidro,, em que o organossilano está presente em uma quantidade eficaz para controlar água em uma formação subterrânea, por exemplo para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação, preferivelmente ao mesmo tempo que minimizando qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto global (por exemplo óleo) da formação.

[00064] Preferivelmente, o agente de tratamento de controle

de água para uso na invenção será substancialmente isento de outros materiais polímeros como os materiais polímeros hidrofílicos propostos na técnica anterior. Por exemplo, ele será substancialmente isento de uma macromolécula modificada de permeabilidade relativa como um homo- ou copolímero de acrilamida, álcool polivinílico, polissiloxano, uma goma natural ou derivado quimicamente modificado do mesmo. O agente de tratamento de controle de água, por exemplo, pode ser substancialmente isento de material polímero diferente do formado por polimerização de organossilano no mesmo. Por exemplo, a quantidade de qualquer outro material polímero será tipicamente menor que 10% em peso, preferivelmente menor que 0,5% em peso, mais preferivelmente menor que 0,1% em peso, por exemplo menos que 0,01% em peso. Preferivelmente, qualquer material polímero presente no agente de tratamento de controle de água terá um peso molecular médio ponderal de menos que 50.000 g/mols.

[00065] Os líquidos veículos hidrocarbonetos apropriados incluem óleo cru, óleo de base, querosene, um hidrocarboneto alifático (por exemplo hexano), um hidrocarboneto aromático (por exemplo benzeno ou tolueno), ou um produto de destilação de petróleo ou fração (por exemplo querosene, naftas ou combustível diesel). Preferivelmente, o hidrocarboneto compreende um produto de destilação de petróleo, especialmente combustível diesel.

[00066] O veículo líquido (por exemplo veículo de hidrocarboneto) também pode conter outros aditivos bem conhecidos na técnica para uso em tratamento de poços. Estes aditivos podem incluir tensoativos, espessantes, agentes de desvio, tampões de pH e catalisadores. Preferivelmente, o hidrocarboneto não contém um catalisador e/ou um polímero, especialmente um polímero. Será notado que os organossilanos para uso na invenção são capazes de formar polímeros quando de contato com água na formação. Assim, a ausência preferida de um polímero refere-se ao

agente de tratamento de controle de água antes de seu contato com água. Ainda mais preferivelmente, o agente de tratamento de controle de água compreende menos que 500 ppm polímero, mais preferivelmente menos que 100 ppm polímero. Particularmente preferivelmente o agente de tratamento de controle de água consiste essencialmente (por exemplo consiste de) um organossilano e um veículo líquido (por exemplo hidrocarboneto).

[00067] Preferivelmente, a concentração do organossilano no veículo líquido está na faixa de 0,05 – 50% peso/volume, preferivelmente 10 a 30% peso/volume mais preferivelmente 20 a 25% p/v, por exemplo cerca de 25% p/v. Uma maior concentração será geralmente usada para perfurações mais profundas. Tipicamente, cerca de 50 a 1000 litros (por exemplo 100 a 400 litros) de veículo de hidrocarboneto por m³ de forma a serem tratados serão usados.

[00068] Visa-se que o tratamento com um organossilano de acordo com a o método aqui descrito deve estar em qualquer estágio na produção de hidrocarbonetos, isto é, antes e/ou após a produção de hidrocarbonetos (isto é, extração de óleo ou gás do poço) ter começado. Em alguns casos, o tratamento será antes da produção de hidrocarbonetos a fim de facilitar a extração máxima de hidrocarbonetos. Mais preferivelmente, o tratamento é realizado uma vez que o problema da água (por exemplo formação de cones ou canalização) é identificado ou potencial para o problema da água é identificado. Pode ser com frequência benéfico realizar o tratamento de acordo com a invenção antes da produção de água se tornar severa. Mesmo assim, o método de tratamento aqui descrito pode ser repetido como necessário a fim de minimizar ou evitar a produção de água. Assim, um poço pode ser tratado antes da produção e então novamente após identificar um problema de água em potencial.

[00069] Outros tratamentos de poço convencionais, como tratamento de estimulação, tratamento de fratura hidráulica, e tratamento de

redução de incrustações, podem ser usados em conjunto com o método da invenção. Estes podem preceder ou seguir o método da invenção. Preferivelmente, no entanto, o poço está pronto para ser colocado de volta em produção imediatamente após o tratamento de acordo com o método da invenção.

[00070] O tratamento é conduzido por contato da formação com um agente de tratamento de controle de água, geralmente através de um furo de poço, e tipicamente empregando pressões suficientes para penetrar na formação. Por “contato” significa-se bombear, injetar, despejar, liberar, circular ou de outra forma colocar o agente de tratamento de controle de água dentro de um poço, furo de poço e/ou formação. Qualquer método bem conhecido na técnica pode ser usado. Os tempos de tratamento ou período de paralisação irão depender de vários fatores incluindo a natureza da formação e o volume de água presente, a natureza e concentração do organossilano empregado, a profundidade de perfurações, etc. Os tempos de paralisação típicos podem ser determinados pelos versados e geralmente estão na faixa de 2 a 10 h, preferivelmente de 3 a 8 h, por exemplo cerca de 4 a 6 horas.

[00071] Quaisquer métodos de tratamento convencionais podem ser usados para suprir o agente de tratamento de controle de água ao poço. Estes métodos irão incluir “cabeça tampão”, tubulação em espiral. Preferivelmente, o isolamento zonal (por exemplo com compactadores) não é requerido. Dentre estes métodos, “cabeça tampão” será geralmente preferido. Isto está em contraste com os métodos da técnica anterior onde os produtos químicos de tratamento são geralmente colocados em vários pontos na formação, por exemplo colocados por uma tubulação em espiral para marcar o ponto deste no sítio desejado. Esta é uma operação de realização mais onerosa. Uma vantagem de “cabeça tampão” é que todo o poço é tratado e em um custo relativamente baixo. O método de “cabeça tampão” pode ser usado para o tratamento de poços tanto verticais como horizontais e o tratamento

pode ser efetuado durante intervalos de produção curtos. As taxas de fluxo de injeção apropriadas podem ser prontamente determinadas pelos versados na técnica, no entanto, taxas de fluxo preferidas podem estar na faixa de 2500 a 3000 litros/min. Em geral, a taxa de fluxo de injeção não será menor que cerca de 500 litros/min.

[00072] Os métodos de tubulação em espiral (CT) são menos desejáveis por razões econômicas mas podem mesmo assim ser usados com sucesso para suprir os materiais para o poço. Estes métodos são geralmente mais apropriados para o tratamento de seções horizontais longas do poço. Os métodos CT apropriados incluem os convencionalmente usados no campo, por exemplo método roto-pulso, tubulação em espiral concêntrica, etc.

[00073] Em um método preferido da invenção, o agente de tratamento de água é paralisado após a sua entrada na formação. O período de paralisação é uma função das condições no poço (por exemplo temperatura, pressão, etc), que afetam a taxa em que a polimerização do organossilano ocorre. Tipicamente, no entanto, o período de paralisação será de 3 a 24 h, preferivelmente 4 a 12 h, por exemplo 6 a 9 horas. Após a paralisação, o poço é preferivelmente colocado de volta em produção. Preferivelmente, a relação de água para hidrocarboneto então produzido é menor do que antes do tratamento. Por exemplo, a relação v/v de hidrocarboneto para água é preferivelmente pelo menos 20:80, mais preferivelmente pelo menos 30:70 (por exemplo 10:90 a 95:5), porque nestas relações hidrocarboneto pode geralmente ser produzido de modo econômico.

[00074] Assim, vista de um outro aspecto, a invenção provê um método de tratamento de formação subterrânea produzindo água e hidrocarboneto, para assim reduzir (preferivelmente em 5 a 90%, mais preferivelmente em 10 a 95%, por exemplo por pelo menos 40%), a quantidade de água produzida daí durante a recuperação de hidrocarbonetos, o

método compreendendo:

(a) prover um agente de tratamento de controle de água compreendendo (por exemplo consistindo de) um organossilano, como acima descrito e

(b) contatar referida formação com uma quantidade do agente eficaz para reduzir a quantidade de água produzida a partir da mesma durante a recuperação de hidrocarbonetos.

[00075] O método da invenção é particularmente efetivo para aumentar a produção final em poços mais maduros onde a relação de água para hidrocarboneto produzido é elevada (por exemplo 80:20 v/v ou mais). Até agora, estes poços podem tender a ser fechados uma vez que a taxa de produção de água alcança um nível em que o custo de manipulação da água supera o valor do hidrocarboneto (por exemplo óleo) recuperado. No entanto, ao tratar estes poços de acordo com o método aqui descrito, a produção de água pode ser reduzida na extensão de que uma produção econômica do poço pode ser continuada. Deste modo, o tempo de vida do poço pode ser prolongado e os custos enormes envolvidos no estabelecimento de uma nova formação são evitados ou pelo menos retardados.

[00076] Também é visado que o método da presente invenção pode ser usado para tratar (isto é “fechar”) uma formação subterrânea rica em água, por exemplo uma formação subterrânea da qual a produção de hidrocarbonetos foi completada. Muito pouco, se algum, hidrocarboneto pode permanecer em tal formulação, assim níveis elevados de água estão geralmente presentes. Como um resultado quando o tratamento de acordo com a o método da invenção é realizado, a formação completa contatada com o agente tende a se tornar bloqueada ou tamponada. Deste modo, tanto a permeabilidade à água como a hidrocarboneto da formação pode ser reduzida e o movimento de fluido (por exemplo água) em outras partes da formação ou formações conectadas pode ser evitado.

[00077] Assim, visto de ainda outro aspecto, a invenção provê um método de vedação ou obstrução de uma formação subterrânea rica em água (por exemplo esgotada de óleo), referido método compreendendo contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água que compreende (por exemplo consiste essencialmente de) um organossilano como acima definido, em uma quantidade eficaz para reduzir a permeabilidade da formação.

[00078] Também é apropriado para o uso em um método de vedação ou tamponamento de uma formação subterrânea rica em água (por exemplo esgotada em óleo) são os sistemas de enzimas. Estes compreendem uma enzima e um substrato para a enzima assim a ação da enzima sobre o substrato resulta na precipitação ou deposição de um material que eficazmente impede o fluxo de fluido através da formação. O material que é precipitado ou depositado na formação pode ser produzido de um composto presente na formação de rocha antes da introdução do sistema de enzima. Alternativamente, um composto apropriado pode ser introduzido no poço além da enzima e do substrato.

[00079] As enzimas apropriadas para uso na invenção incluem as que permanecem ativas sob condições (temperatura, pressão, etc), encontradas na formação subterrânea a ser tratada. Tipicamente, estas serão solúveis em água. Preferivelmente, a enzima é uma urease (EC 3.5.1.5). Esta pode ser isolada de qualquer planta, animal, fonte bacteriana ou fúngica. Opcionalmente, pode ser quimicamente modificada desde que retenha sua atividade catalítica desejada. Os exemplos de ureases apropriadas incluem ureases termofílicas ou termoestáveis, por exemplo as isoladas de feijão Jack. As ureases apropriadas para uso na invenção são comercialmente disponíveis de Sigma. Uma urease particularmente preferida é *Urease Canavalia ensiformis* (feijão Jack) disponível da Sigma sob o produto no. U1500.

[00080] As combinações de enzima- substrato apropriadas

são ureases em combinação com uréia. Tipicamente, estas serão usadas junto com uma solução aquosa que, em contato com um sistema enzima – substrato, é capaz de formar um precipitado que veda ou tampa o sistema de poros de uma formação. Uma solução apropriada para uso com urease-uréia é uma solução aquosa contendo sal de Ca, por exemplo cloreto de cálcio. A ação de urease sobre uréia gera amônia e CO_2 . O CO_2 se torna aprisionado como bolhas de CO_2 que em contato com CaCl_2 geram CaCO_3 . Apesar de não desejar ser limitado por teoria, acredita-se que o carbonato de cálcio é eficaz para impedir o fluxo de fluido através da formação.

[00081] Assim, visto em ainda outro aspecto, a invenção provê um método de vedar ou tamponar uma formação subterrânea rica em água (por exemplo esgotada em óleo), o método compreendendo contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água que compreende uma enzima e um substrato para a mesma em uma quantidade eficaz para reduzir a permeabilidade da formação.

[00082] A quantidade de enzima / substrato de enzima a ser usada irá variar dependendo de fatores como a natureza (por exemplo permeabilidade, temperatura, etc) da formação de rocha e assim em diante. Geralmente, a quantidade de enzima / substrato de enzima usado será suficiente para substancialmente vedar ou tamponar a formação após tratamento e quantidades apropriadas podem ser prontamente determinadas pelos versados na técnica. Tipicamente, o sistema de enzima pode ser empregado em uma quantidade de 5 a 300 I.U./ cm^3 , preferivelmente menos que 100 I.U. / cm^3 , por exemplo menos que 50 I.U./ cm^3 .

[00083] Em uma forma de realização preferida deste aspecto da invenção, a permeabilidade à água da formação é diminuída em pelo menos 80%, mais preferivelmente em pelo menos 90%, ainda mais preferivelmente pelo menos 99%. Em um outro aspecto preferido, a permeabilidade a hidrocarboneto é diminuída também (por exemplo pelo

menos 80%, mais preferivelmente pelo menos 90%, ainda mais preferivelmente pelo menos 90%). Ainda mais preferivelmente, este aspecto da invenção dá uma formação essencialmente impermeável.

[00084] Tipicamente a formação a ser tratada será “rica em água” como um resultado da extração anterior de hidrocarbonetos. Se necessário, no entanto, água adicional pode ser introduzida (por exemplo injetada) na formação antes da adição do agente de tratamento de controle de água para maximizar a polimerização e assegurar a síntese de uma rede de polímero estendida. Como acima mencionado, o polímero formado pelo agente de tratamento é extremamente estável (por exemplo pode suportar uma ampla faixa de pH, temperatura e pressão), assim seguindo o tratamento de acordo com o método da invenção a formação pode permanecer tamponada ou vedada durante muitos anos sem necessidade de seguir os tratamentos.

[00085] A aplicação dos métodos da invenção é particularmente apropriada para formações compreendendo uma estrutura em múltiplas camadas (por exemplo uma estrutura de arenito) com duas ou mais camadas que são saturadas com hidrocarboneto, mais particularmente em tais estruturas em que se tem um fluxo cruzado entre as camadas. No entanto, qualquer estrutura de formação tendo condições de retirada da água pode ser tratada de acordo com o método da invenção. O tratamento de acordo com o método da invenção pode ser especialmente utilizável em formações em que a permeabilidade da formação é cerca de 10 mDarcy a 15 Darcy, preferivelmente 0,5 a 5 Darcy.

[00086] A invenção será agora descrita ainda com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

[00087] **Exemplo 1**

[00088] A capacidade de 25% volume DYNASYLAN 1126 (Degussa AG, Alemanha) de reduzir a permeabilidade de areia Heidrun foi testada usando um suporte de compactação de areia cilíndrica como ilustrado

na figura 2 e tendo as seguintes dimensões: 209 mm (comprimento) x 65 mm (diâmetro) e um volume de areia total de 157 cm³. O suporte de compactação de areia foi conectado com transdutores de pressão diferencial e colocados dentro de uma cabine de aquecimento. Uma bomba sem pulsos foi usada para gerar uma velocidade de fluxo de 1 ou 2 ml/min.

[00089] Procedimento experimental:

1. A areia (areia Heidrun) foi compactada na luva e a compactação de areia orientada verticalmente.
2. As pressões da linha e luva foram de 15 e 55 bar, respectivamente.
3. 10 volumes de poro (PV) de água de formação (FW) foram injetados (1 ml/min) do fundo da compactação de areia vertical.
4. K_w foi medido.
5. S_{wi} foi estabelecido por injeção de querosene do topo da compactação de areia.
6. K_o foi medido.
7. S_{orw} foi estabelecido por injeção de FW do fundo da compactação de areia.
8. K_w a S_{orw} foi medido.
9. 3 PV de 25 vol% de DS1126 em querosene foi injetado (2 ml/min) na compactação de areia.
10. A cabine de aquecimento foi aquecida a 85°C.
11. O núcleo foi trancado durante 3 h após o núcleo alcançar 85°C.
12. Querosene foi injetado.
13. K_o foi medido.

[00090] Resultados:

Pretratamento

$K_o = 2,54$ Darcy (como medido na etapa 6).

$K_w = 3,47$ Darcy (como medido na etapa 8).

Pós-tratamento

$K_o < 1$ m Darcy (a pressão diferencial foi maior do que o limite de medida no transdutor de pressão, assim, pode-se concluir que K_o é menor do que 1 m Darcy). Isto corresponde a uma redução em permeabilidade a óleo de mais que 99,96%. K_w não pode ser medido como o fluxo de água foi completamente bloqueado. A redução em permeabilidade à água é assim 100%.

[00091] Discussão

[00092] Os resultados mostram que DYNASYLAN 1126 é capaz de reduzir a permeabilidade à água de uma formação de areia saturada com água (isto é, que DYNASYLAN 1126 pode ser usado para vedar ou tamponar uma formação de areia rica em água (esgotada de óleo).

[00093] Nesta experiência, a permeabilidade a óleo foi também reduzida de modo significativo. No entanto, uma redução seletiva em permeabilidade à água ocorre nas formações compreendendo uma mistura de hidrocarboneto e água antes do tratamento.

[00094] Exemplo 2

[00095] A fim de demonstrar a capacidade de compostos organossilano da invenção para reduzir seletivamente a permeabilidade à água de uma formação de areia, uma experiência de inundação de núcleo foi realizada com dois núcleos em paralelo: um Berea (a $S_o @ S_{wi}$) e um Bentheimer (a 100% @ S_w). As soluções de tratamento compreendendo 15 vol% DS 1126 em diesel foram bombeadas simultaneamente em ambos os núcleos e os núcleos absorveram a solução de tratamento *ad libitum*, por exemplo devido às diferenças de permeabilidade e possíveis efeitos de saturação / entrada.

[00096] Procedimento experimental

[00097] 15 vol% DYNASYLAN 1126 (DS 1126) em diesel foram simultaneamente injetados em um núcleo Berea e Bentheimer copulados em paralelo e orientados horizontalmente. S_{wi} foi estabelecido por

injeção de querosene (parafina Statoil L) seguido por injeção de um óleo viscoso (Medicway No. 15).

[00098] As condições de núcleos antes de injeção de 15 vol% DS1126:

- Berea foi a $S_{wi} = 25,7\%$
- Bentheimer foi a $S_w = 100\%$

1. Injeção (1,5 ml/min) de solução de tratamento até o peso de efluente de Berea ser 2,1 g. DV = 0,82 ml, núcleo 1,78 ml/cm em fase HC, isto é, 0,93 cm no núcleo
2. Peso do efluente de Bentheimer foi 16,6 g.
DV = 0,82 ml, núcleo 2,4 ml/cm, isto é, 6,38 cm no núcleo
3. Diesel foi injetado até o peso do efluente de Berea ser 2,1 g, isto é, 1,39 cm no núcleo
4. Peso de efluente de Bentheimer foi de 11,5 g, isto é, 4,64 cm no núcleo.
5. A cabine de aquecimento foi ligada (80°C)
6. O tempo foi de 3 h uma vez que o núcleo alcançou 50°C
7. 1,5 PV de diesel foi injetado no núcleo de Berea na direção de fluxo reversa.
8. $K_o@S_{wi}$ foi medido a 80°C
9. 1,5 PV de água de formação Heidrun foi injetado no núcleo Bentheimer na direção de fluxo reversa
10. $K_w@S_o$ foi medido a 80°C
11. A cabine de aquecimento foi desligada
12. Etapas 8 e 10 foram repetidas em temperatura ambiente

[00099] Resultados

Núcleo	$K_{abs}@S_w = 100\%$ (mD)	$K_{abs}@S_w = 25,7\%$ (mD)	$K_{abs}@S_w = 100\%$ pós tratamento (mD)	$K_{abs}@S_w = 25,7\%$ pós tratamento (mD)	Redução de permeabilidade (%)
Berea	399	92		15	83,7
Bentheimer	2850		51		98,2

$$RRF_w = K_{wi}/K_{wf} = 2850 \text{ mD}/51 \text{ mD} = 55,9$$

$$RRF_o = K_{oi}/K_{of} = 92 \text{ mD}/15 \text{ mD} = 6,1. \text{ Assim, } RRF_w/RRF_o = 55,9/6,1 = 9,2$$

[000100] Estes resultados mostram uma excelente exclusão de água com um RRF_w de 55,9. A relação $RRF_w/RRF_o = 9,2$ também indica um bom tratamento seletivo das diferentes zonas (um fator de cerca de 10 pode ser considerado como um arranjo seletivo).

REIVINDICAÇÕES

1. Método de controlar água em uma formação subterrânea, caracterizado pelo fato de compreender contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água que compreende um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e um organossilano para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação, sendo que a concentração do organossilano no veículo é 10 a 50% p/v.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto (por exemplo óleo) global da formação é minimizada.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a permeabilidade de regiões ricas em água da formação é reduzida.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a permeabilidade à água da formação é reduzida em 40-100%.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a permeabilidade a hidrocarboneto (por exemplo óleo) da formação é reduzida em 0-50%.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a produção de água da formação é reduzida em pelo menos 10%.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o agente de tratamento de controle de água contém menos do que 10% em peso de material de polímero outro que não seja aquele formado pela polimerização do organossilano no mesmo.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o organossilano é um hidreto de organossilano, um alcóxido de organossilano ou um organossilano amina.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende um grupo amina.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o organossilano é bifuncional.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende um composto de fórmula I:



em que:

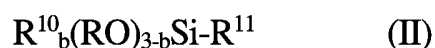
R^1 , R^2 e R^3 são cada independentemente selecionados dentre hidrogênio e radicais orgânicos tendo de 1 a 50 átomos de carbono; e

R^4 é hidrogênio, um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono, ou um grupo $-OR^5$ em que R^5 é um radical orgânico tendo de 1 a 50 átomos de carbono;

com a condição que pelo menos um dentre R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é diferente de hidrogênio.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que na fórmula I, R^4 é $-OR^5$ em que R^5 é C_{1-8} alquila.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende um composto de fórmula II:



em que:

b é zero ou um número inteiro positivo de 1 a 3;

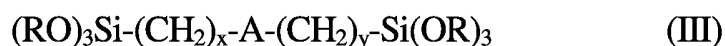
R^{10} é um grupo alquila substituído ou não substituído, tendo de 1 a 6 átomos de carbono;

cada R é independentemente um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a 18 átomos de carbono, ou um grupo $-COR^{13}$ em que R^{13} é uma C_{1-18} alquila opcionalmente substituída; e

R^{11} é um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a 40 átomos de carbono e que é opcionalmente interrompido por um ou mais heteroátomos; ou

R^{11} é um grupo de fórmula $-(CH_2)_x-A-(CH_2)_y-Si(OR)_3$ em que A é um grupo de ligação orgânico ou um grupo compreendendo um átomo tendo um par sozinho de elétrons; x é 0 ou um número inteiro positivo; y é 0 ou um número inteiro positivo; e, R é como definido aqui acima.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende um composto de fórmula III:



em que:

cada R é independentemente um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a 18 átomos de carbono, ou um grupo $-COR^{13}$ em que R é como definido acima,

A é um grupo de ligação orgânico ou um grupo compreendendo um átomo tendo um par sozinho de elétrons;

x é 0 ou um número inteiro positivo; e

y é 0 ou um número inteiro positivo.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende um composto de fórmula IV:



em que:

R^7 e R^8 são independentemente hidrogênio ou um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a 6 átomos de carbono;

z é um número inteiro positivo;

a é zero ou um número inteiro positivo de 1 a 3;

R^9 é um grupo alquila substituído ou não substituído tendo de 1 a

6 átomos de carbono; e

R é como definido aqui acima em relação à fórmula III.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o material compreende uma mistura de um composto de fórmula III e um composto de fórmula IV.

17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o organossilano compreende 3-amino-propiltriétóxisilano, bis (triétóxisililpropil) amina, 3-(diétóximetilsilil) propilamina, trimetóxióctilsilano, triétóxióctilsilano, 3-aminopropil triétóxisilano, 4,4,15,15-tetraetóxi-3,16-dioxa-8,9,10,11-tetratetra-4,15-disilaoctadecano, ou qualquer combinação dos mesmos.

18. Uso de um agente de tratamento de controle de água, caracterizado pelo fato de ser usado em um método de controlar água em uma formação subterrânea, com o agente de tratamento de controle de água compreendendo um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e um organossilano, cujo método compreende contatar a formação com o agente para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação.

19. Uso de um agente de tratamento de controle de água de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o método de controlar água em uma formação subterrânea compreende contatar a formação com o agente para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação ao mesmo tempo que minimiza qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto global da formação.

20. Uso de um organossilano, caracterizado pelo fato de ser como um agente de tratamento de controle de água para controlar água em uma formação subterrânea em que o agente compreende um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e é eficaz para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação,

21. Uso de um organossilano de acordo com a reivindicação 20,

caracterizado pelo fato de que o agente de tratamento de controle de água para controlar água em uma formação subterrânea compreende um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e é eficaz para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação ao mesmo tempo que minimiza qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto global da formação.

22. Método de tratamento de uma formação subterrânea produzindo água e hidrocarboneto, para assim reduzir a quantidade de água produzida a partir da mesma durante uma recuperação de hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) prover um agente de tratamento de controle de água compreendendo um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e um organossilano, e

(b) contatar a formação com uma quantidade do agente eficaz para reduzir a quantidade de água produzida a partir da mesma durante a recuperação de hidrocarbonetos.

23. Agente de tratamento de controle de água, caracterizado pelo fato de compreender um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e um organossilano para controlar água em uma formação subterrânea.

24. Método de vedar ou tamponar uma formação subterrânea rica em água, caracterizado pelo fato de compreender contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água que compreende um veículo de hidrocarboneto contendo menos do que 5% de água e um organossilano para reduzir a permeabilidade da formação.

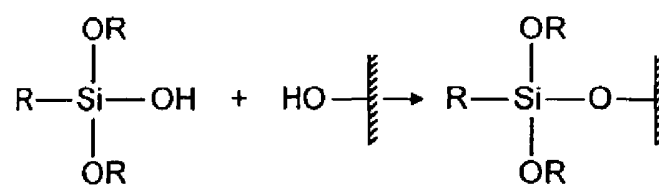


FIG. 1a

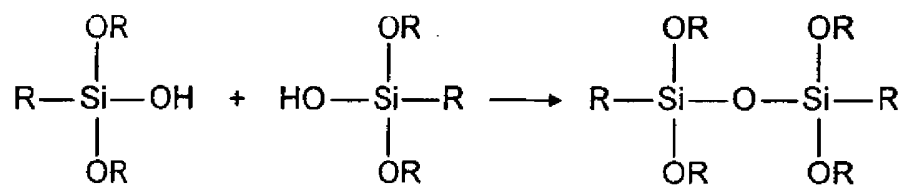


FIG. 1b

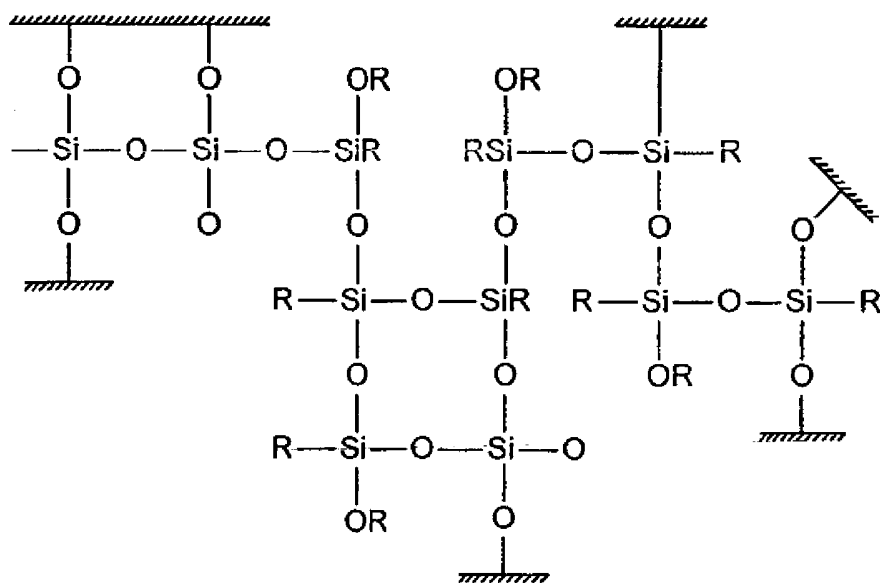
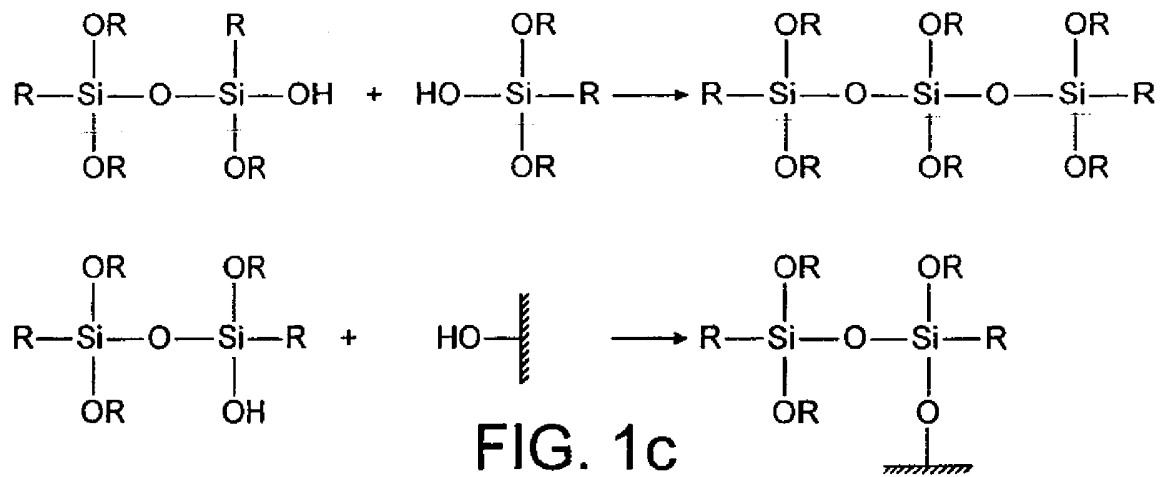


FIG. 1d

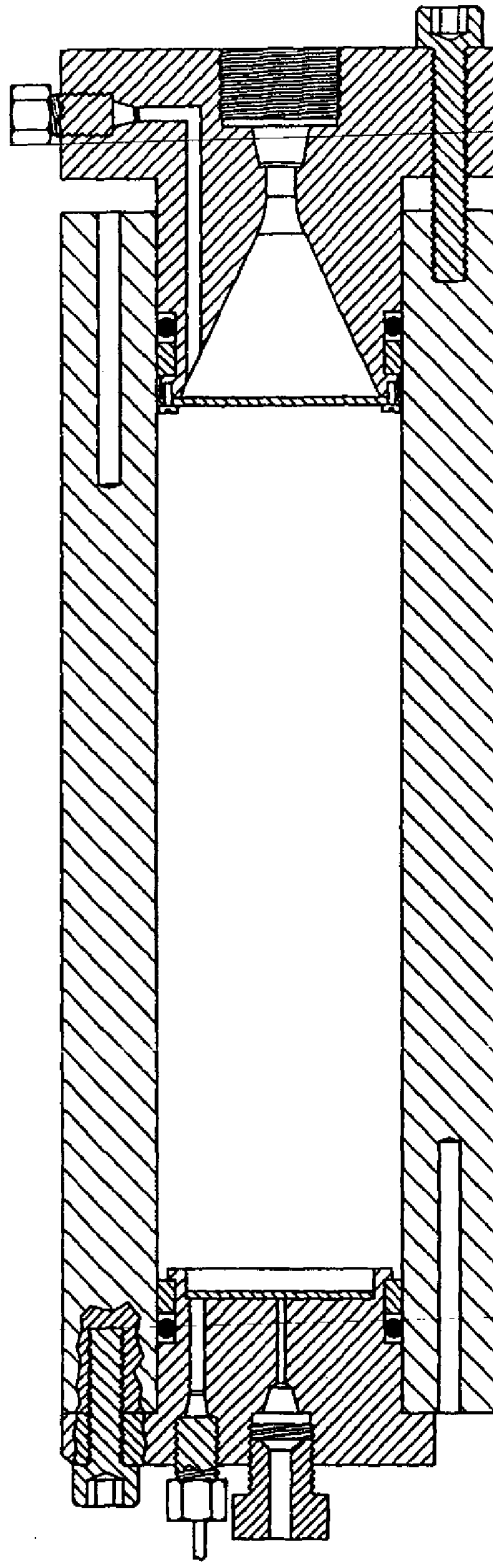


FIG. 2

RESUMO

“MÉTODO DE CONTROLAR ÁGUA EM UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA, USO DE UM AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, USO DE UM ORGANOSSILANO, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA PRODUZINDO ÁGUA E HIDROCARBONETO, AGENTE DE TRATAMENTO DE CONTROLE DE ÁGUA, E, MÉTODO DE VEDAR OU TAMPONAR UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA RICA EM ÁGUA”

Esta invenção provê um método de controlar água em uma formação subterrânea, o método compreendendo contatar a formação com um agente de tratamento de controle de água, que compreende um organossilano para reduzir a permeabilidade à água de pelo menos parte da formação. Ao mesmo tempo, qualquer diminuição na permeabilidade a hidrocarboneto (por exemplo óleo) global da formação é preferivelmente minimizada. A invenção ainda provê um método de tamponar ou vedar uma formação subterrânea.