



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

(21) **PI0903314-9 A2**

(22) Data de Depósito: 18/09/2009
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



* B R P I 0 9 0 3 3 1 4 A 2 *

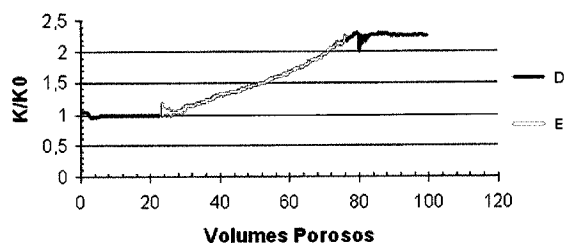
(51) *Int.Cl.:*
C09K 8/72 2006.01
E21B 43/27 2006.01

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

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras

(72) Inventor(es): Alexandre Zacarias Ignácio Pereira, Jaques Coelho Leite, Jorge Claudio de Paula, Leon Pinheiro Barbosa Junior

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO. A presente invenção trata de uma composição fluida para tratamento ácido de formações subterrâneas, produtoras de óleo, gás e água, contendo como principais componentes a mistura de dois ácidos inorgânicos, em diferentes proporções com um agente quelante e cloreto de amônio.





COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

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

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

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

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

Cabe ressaltar, todavia, que a natureza da função do poço, isto é, se o poço vai ser futuramente injetor ou produtor, tem enorme influência sobre a sensibilidade e o projeto da acidificação. Em poços produtores, os fluidos de tratamento serão invariavelmente recuperados juntamente com
25 os fluidos da formação (óleo ou gás), implicando dentre outros fatores, no aumento da concentração de resíduos nas proximidades da interface poço-formação, a região mais sensível ao dano. Outro fator crítico é a demora no processo de limpeza, o que aumenta bastante o tempo de residência dos subprodutos de reação na formação, e a exposição dos
30 equipamentos de poço à atmosfera composta pelo ácido gasto. Esta

demora é capaz de reduzir o pH da fase aquosa recuperada para valores muito baixos e provocar intensa corrosão, principalmente se a metalurgia utilizada for sensível, tal como aços de elevado teor de cromo, como Cr13, Super13, Cr22.

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

10 Nas operações de acidificação há grande exposição dos metais a HCl e HF dentre outras soluções, o que eleva muito a taxa de corrosão nas tubulações de aço. Neste caso são utilizados produtos inibidores, que formam um filme protetor sobre as regiões anódicas e catódicas do metal.

Os inibidores de corrosão podem ser inorgânicos, como por exemplo, os sais de zinco, de cobre, de arsênio ou de níquel, os quais produzem bons resultados em alta temperatura, porém são tóxicos; ou podem ser orgânicos, tais como compostos complexos de grupos funcionais diferentes e longas cadeias lineares ou cíclicas, os quais adsorvem as superfícies metálicas formando um filme protetor. Contudo, estes produtos possuem um custo elevado e apresentam problemas de degradação com a temperatura.

Nas operações de acidificação, parte do inibidor de corrosão utilizado nas misturas ácidas fica adsorvida nas paredes das tubulações e equipamentos, e outra parte pode ficar retida na rocha a ser tratada.

25 A composição da presente invenção constitui o resultado de intensa pesquisa visando desenvolver um produto que possa substituir com vantagem as composições atualmente empregadas, mas que seja menos corrosivo e economicamente viável para a operação.

TÉCNICA RELACIONADA

30 Existem vários documentos na técnica que citam como exemplo

composições largamente difundidas na literatura técnica especializada e em diversos documentos de patente.

O documento **US 5,976,416** (Michael M. Brezinski), aqui inserido como referência, apresenta a descrição de composições aquosas de ácido orgânico inibidoras de corrosão, contendo um ácido orgânico (ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, ácido cítrico e suas misturas), um composto de amônio quaternário e um ativador de inibidor de corrosão (ácido tioglicólico, tiosulfato de metal alcalino e suas misturas).

O documento **PI 0206071-0** (Carlos José Bandeira de Mello Jóia e outros), aqui inserido como referência, apresenta a descrição de composições mistas onde são combinados ácidos orgânicos, tais como ácido acético e/ou ácido fórmico, com misturas adequadas de ácido clorídrico e ácido fluorídrico. São utilizados de 4% a 7% de ácido acético quando se emprega ácido clorídrico na proporção de 0,4% visando reduzir o pH da solução até 0,75 também adicionando-se o ácido fluorídrico sob a forma de bifluoreto de amônio até atingir a concentração de 1,5% e o pH final entre 3,5 e 4,0.

Quando comparada com composições convencionais o teor de cloreto é bastante reduzido, propiciando desta forma, proteção a diversos tipos de aço empregados nos equipamentos.

O documento **WO 2006/093863** (Ali A. Al-Taq e outros), aqui inserido como referência, apresenta uma composição para proteção de superfícies de cimento contra a ação destrutiva de fluidos ácidos e outros processos de acidificação usados em zonas de tratamento para estimular a produção de hidrocarbonetos de uma formação. Uma mistura aquosa de ácido acético e ácido fluorídrico em um solvente mútuo é colocada em contato com o cimento por um tempo suficiente para formar um depósito protetor ou precipitar uma camada que seja resistente à composição de acidificação.

O método inclui uma etapa preliminar de tratamento com uma

solução aquosa de cloreto de amônio e um solvente mútuo, tal como etileno glicol monobutil éter, para deslocar qualquer formação de salmoura e dissolver qualquer material oleoso que esteja presente no poço.

O documento **WO 2007/007025** (Thomas D. Welton) apresenta
5 um inibidor de corrosão ou intensificador para uso em fluidos de tratamento de formações subterrâneas atravessadas por um poço. A composição tem aplicação em tratamentos de acidificação, a qual, quando combinada com um fluido corrosivo, inibe a corrosão de superfícies metálicas, especialmente aços com alto teor de cromo. A composição
10 compreende 0,01% em peso de ácido 3-hidroxipropiônico e 1% em peso de um ácido ou precursor ácido, diferente do ácido 3- hidroxipropiônico, selecionado entre ácido clorídrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fluorídrico, ácido glicólico, ácido etileno-diamino-tetra-acético, ácido sulfâmico, ácido carbônico, precursores de quaisquer deles e suas
15 misturas.

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

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É um objetivo da presente invenção a obtenção de uma composição fluida para tratamento ácido de formações subterrâneas produtoras de óleo, gás e água, contendo como principais componentes
25 misturas de dois ácidos inorgânicos, em diferentes proporções, um agente quelante e cloreto de amônio.

O objetivo foi alcançado com excelentes resultados em aplicações em rochas carbonáticas e em arenitos. A composição mostrou-se
30 altamente vantajosa ao ser comparada com composições típicas utilizadas

neste tipo de tratamento, uma vez que seja empregada da seguinte forma: um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa de 0,1% a 6%; um segundo componente, um quelante amoniacal ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa de 0,001% a 0,6% p/v; um
5 terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa de 0,1% a 3,0%; e um quarto componente que pode ser escolhido entre ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa de 0,1% a 2,0% e ácido metano sulfônico ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$) com concentração na faixa de 0,1% a 2,0%.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

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

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

A Figura 2 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta ao Ácido e um quelante segundo um primeiro tratamento a um
20 corpo de prova empregando a composição da presente invenção.

A Figura 3 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta ao Ácido e um quelante segundo um segundo tratamento a um corpo de prova empregando a composição da presente invenção.

A Figura 4 é uma representação gráfica de uma Curva de
25 Resposta ao Ácido e um quelante segundo um terceiro tratamento a um corpo de prova empregando a composição da presente invenção.

A Figura 5 é uma representação gráfica de uma Curva de Resposta ao Ácido e um quelante segundo um quarto tratamento a um corpo de prova empregando a composição da presente invenção.

30 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

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

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

10 A composição da presente invenção basicamente compreende: um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com concentração na faixa de 0,1% a 6% p/v; um segundo componente, um agente quelante ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$) com concentração na faixa de 0,001% a 0,6% p/v; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com concentração na faixa de
15 0,1% a 3,0% p/p; e um quarto componente que pode ser escolhido entre ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa de 0,1% a 2,0% p/p e ácido metano sulfônico ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ ou MSA) com concentração na faixa de 0,1% a 2,0% p/p.

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

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

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

rocha tratada.

Um trabalho anterior da Requerente (PI 0800448-0) relata uma determinada composição onde, no tratamento principal compreendeu a substituição total do ácido clorídrico por ácido metano sulfônico (MSA), por
5 ser este último menos corrosivo.

Em ensaios, foi utilizado cloreto de amônio para leitura de permeabilidade tanto inicial como final e como agente inibidor de inchamento de argilas.

Em outro trabalho anterior da Requerente (PI 08 5313-8), uma
10 determinada composição, também no tratamento principal, compreendeu a substituição integral do ácido clorídrico, desta vez por um agente quelante. Da mesma forma, foi utilizado cloreto de amônio para leitura de permeabilidade tanto inicial como final e como agente inibidor de inchamento de argilas.

15 O principal diferencial entre os trabalhos conhecidos na técnica e a presente invenção reside na diminuição da concentração de ácido clorídrico em uma composição para estimulação de rochas com a substituição parcial deste último por um quelante, mais especificamente, pelo $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ e uma solução de cloreto de amônio.

20 Quelantes são compostos químicos orgânicos que formam duas ou mais ligações de coordenação com um íon metálico central e, de uma forma preferencial, são empregados em operações de remoção e inibição de incrustações em temperaturas abaixo de $93,3^\circ\text{C}$ e em misturas ácidas para "bloquear" a ação de íons metálicos.

25 No âmbito da estimulação de poços, os quelantes se mostram mais eficientes em poços de petróleo de maior temperatura, em torno de 110°C .

Desta forma, com o emprego de quelantes nesta composição, promove-se uma troca catiônica entre os íons sódio e potássio presentes
30 nas rochas que estão sendo tratadas pelo íon amônio do quelante e do sal.

Como efeito imediato, há a diminuição da possibilidade de formação de subprodutos indesejáveis dos referidos cátions com o ácido fluorídrico durante a sua injeção.

5 O emprego ainda do ácido clorídrico na composição tem como função a hidrólise do ácido fluorídrico, uma vez que o meio ficaria mais ácido devido a uma ionização do ácido clorídrico, ácido muito forte.

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

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

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

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

O ensaio de avaliação acima descrito é típico na técnica. Portanto, o ensaio foi também realizado para fins de avaliação da composição da
25 presente invenção.

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

30 As características petrográficas deste tipo de *plug* estão ilustradas na Tabela 1 abaixo.

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

É conhecido pela técnica o fato da não haver uniformidade em relação ao valor da permeabilidade de uma rocha, já que esta última depende fundamentalmente do trecho da formação de onde o corpo de prova é originário e, por isso, pode apresentar variações. Por outro lado, o

5 tratamento a ser empregado, assim como o grau de estimulação, depende da composição química da formação.

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

- 10 - preparação do corpo de prova com procedimentos de corte e limpeza;
- determinação de valores de permeabilidade e diâmetro do corpo de prova;
- seleção dos corpos de prova;
- seleção dos fluidos a serem testados;
- 15 - determinação da solubilidade da rocha ao ácido;
- obtenção das curvas de resposta;
- análise dos efluentes do tratamento.

O ácido metano sulfônico (CH₃-SO₃H ou MSA) com concentração na faixa de 0,1% a 2,0% é uma alternativa à utilização do HCl na mesma

20 faixa de concentração. Desta forma, apenas para melhor entendimento a composição que será referida durante o relatório tem como componente, HCl com concentração na faixa de 0,1% a 2,0%. Assim sendo, foram adotadas as seguintes concentrações de substâncias químicas de acordo

com as etapas de tratamento:

- "Preflush":

NH_4Cl (0,1% a 6%) + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (0,001% a 0,6% p/v);

- Tratamento principal:

5 HF (0,1% a 3,0%) + NH_4Cl (0,1% a 6%) + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$
(0,001% a 0,6% p/v) + HCl (0,1% a 2,0%); ou

- Tratamento principal:

HF (0,1% a 3,0%) + NH_4Cl (0,1% a 6,0%) + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$
(0,001% a 0,6% p/v) + $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ (0,1% a 2,0%).

10 Inicialmente é gerado um gráfico no qual são comparados os valores de permeabilidade antes e após o tratamento com o fluido que se deseja testar. O material de ensaio, corpo de prova ou plug, antes dos ensaios, é submetido a medições utilizando-se nitrogênio para que as características do material sejam preservadas.

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

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

25 dano, está restaurando ou está estimulando a formação.

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

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

0,6% p/v para saturação.

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

- 5 Por meio de uma bomba hidráulica foram aplicados 70 kg/cm² de contrapressão e 140 kg/cm² de pressão de confinamento. A título de esclarecimento, as pressões foram mantidas durante todo o tempo dos testes.

- 10 A faixa de temperatura levada em conta pelo teste ficou compreendida entre 60°C e 150°C. A título de esclarecimento, a temperatura escolhida para o teste foi mantida em um valor constante durante todo o tempo do teste.

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

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

- 20 Os valores obtidos foram listados sob forma de uma planilha de dados gerada pelo próprio equipamento Simulador e lançados em gráfico indicativo da forma pela qual o fluido de tratamento afeta a permeabilidade da rocha, resultando curvas nomeadas de Curvas de Resposta ao ácido e ao quelante.

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

- 30 Nas Figuras 2, 3, 4 e 5 a seguir deve ficar entendido que (D) representa o trecho da curva com NH₄Cl a 3% p/v + (NH₄)₂H₂EDTA a 0,6%

p/v presentes e (E) representa o trecho da curva com 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH₄Cl : 0,6% p/v (NH₄)₂H₂EDTA presentes.

EXEMPLO 1

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

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

Foi realizada uma operação de "preflushing" utilizando HCl 15% e tratamento com "Mud Acid" em concentração de 12% HCl : 3% HF p/p procedendo a uma intercalação de NH₄Cl a 3% p/v.

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

Para cada uma das etapas, o tempo de duração destas apresenta variações, pois é função do volume de poros a ser tratado. Constantemente foi realizada a medição da permeabilidade do corpo de prova ou plug para acompanhamento do processo por meio da geração de uma Curva de Resposta ao Ácido.

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

Após cada etapa de tratamento, a permeabilidade foi medida com emprego da solução de NH₄Cl a 3% p/v, até que o valor fosse estabilizado. Com esta prática, o corpo de prova ou plug teve condições de se manter preservado.

O tratamento citado acima teve um tempo total de curso de 7h e 42 min.

Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta ao ácido que se encontra ilustrada na Figura 1 na qual (A) representa o trecho da curva com NH₄Cl a 3% p/v presente, (B) representa o trecho da

curva com HCl a 15% presente, (C) representa o trecho da curva com “Mud Acid” 3% HF : 12% HCl presente. Pode ser verificado que houve uma estimulação da formação submetida ao tratamento, durante o preflush os valores encontrados foram cerca de 3,5 vezes o valor inicial da relação K/K_0 para um volume de poros compreendido em uma faixa que vai de 50 a 120 e, ao final, foi atingido um patamar de 8 vezes o valor inicial compreendido na faixa entre 160 e 200, com o tratamento realizado com a mistura de ácidos.

Nas Figuras 2, 3, 4 e 5, referenciadas nos exemplos que virão a seguir deve ficar entendido que (D) representa o trecho da curva onde NH_4Cl a 3% p/v + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/v são presentes e (E) representa o trecho da curva onde 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH_4Cl : 0,6% p/v $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ são presentes.

EXEMPLO 2

Para este teste, foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio de 249,94 mD [N_2] a 80°C.

Em uma etapa seguinte, foi realizado o tratamento deste corpo de prova com a composição da presente invenção da seguinte forma em relação a concentrações: 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH_4Cl : 0,6% p/v $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$. A permeabilidade foi medida empregando-se uma mistura de NH_4Cl a 3% p/v + $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/v.

O tempo de duração do teste foi de 3h e 45 min.

Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta ao ácido e ao quelante que se encontra ilustrada na Figura 2 e foi verificado que foi promovida uma estimulação da formação e, ao final do tratamento, foi atingido um patamar em torno de 2,3 vezes o valor inicial da relação K/K_0 .

EXEMPLO 3

Este teste vem a ser uma repetição do teste realizado no Exemplo 2 e foi preparado um corpo de prova com características de

permeabilidade ao nitrogênio de 249,03 mD [N₂] a 80°C que, em termos práticos, é considerado na mesma faixa de permeabilidade do corpo de prova do exemplo anterior.

5 Em uma etapa seguinte, foi realizado o tratamento deste corpo de prova com a composição da presente invenção da seguinte forma em relação a concentrações: 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH₄Cl : 0,6% p/v (NH₄)₂H₂EDTA. A permeabilidade foi medida empregando-se uma mistura de NH₄Cl a 3% p/v + (NH₄)₂H₂EDTA a 0,6% p/v.

O tempo de duração do teste foi de 5h e 30min.

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

15 **EXEMPLO 4**

Para este teste, foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio de 221,87 mD [N₂], que, em termos práticos, é considerado na mesma faixa de permeabilidade do corpo de prova do exemplo anterior. A temperatura, diferente do exemplo
20 anterior, foi de 120°C.

Em uma etapa seguinte, foi realizado o tratamento deste corpo de prova com a composição da presente invenção da seguinte forma em relação a concentrações: 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH₄Cl : 0,6% p/v (NH₄)₂H₂EDTA. A permeabilidade foi medida empregando-se uma
25 mistura de 3% NH₄Cl p/v + 0,6% (NH₄)₂H₂EDTA p/v.

O tempo de duração do teste foi de 5h e 16 min.

Os resultados foram representados em uma Curva de Resposta ao ácido e ao quelante que se encontra ilustrada na Figura 3 e foi verificado que foi promovida uma boa estimulação da formação e, ao final
30 do tratamento, foi atingido um patamar em torno de 1,7 vezes o valor inicial

da relação K/K_0 .

EXEMPLO 5

Este teste vem a ser uma repetição do teste realizado no Exemplo 4 e foi preparado um corpo de prova com características de permeabilidade ao nitrogênio de 226,14 mD [N_2], que, em termos práticos, é considerado na mesma faixa de permeabilidade do corpo de prova do exemplo anterior. A temperatura foi de 120°C.

Em uma etapa seguinte, foi realizado o tratamento deste corpo de prova com a composição da presente invenção da seguinte forma em relação a concentrações: 1,5% p/p HF : 2% p/p HCl : 3% p/v NH_4Cl : 0,6% p/v $(NH_4)_2H_2EDTA$. A permeabilidade foi medida empregando-se uma mistura de 3% NH_4Cl p/v + 0,6% $(NH_4)_2H_2EDTA$ p/v.

O tempo de duração do teste foi de 3h e 30 min.

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

Dos exemplos acima, o que pode ser ressaltado ainda em relação à presente invenção é que, embora o aumento em termos da relação K/K_0 tenha sido menor em comparação à relação K/K_0 quando da utilização de "Mud Acid", foram observados os seguintes valores de pH das soluções a temperatura ambiente:

- Preflush

25 NH_4Cl 3% + $(NH_4)_2H_2EDTA$ 0,6% p/v = 2,95

- Tratamento

HF 1,5% + NH_4Cl 3% + $(NH_4)_2H_2EDTA$ a 0,6% p/v + HCl 2% = 1,79

- Efluente

HF 1,5% + NH_4Cl 3% + $(NH_4)_2H_2EDTA$ a 0,6% p/v + HCl 2% = 1,81

30 Ou seja, a redução substancial da concentração de HCl na composição da

presente invenção aumentou o pH da solução efluente a um valor de 1,8 que é mais branda quimicamente diminuindo o ataque corrosivo a aços utilizados na forragem de poços e equipamentos envolvidos.

5 Voltando-se a observar o desenvolvimento dos gráficos, nota-se que o ataque da composição à rocha foi realizado de uma forma mais controlada.

A composição da presente invenção é eficiente a altas temperaturas e menos corrosiva que o emprego de "Mud Acid".

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

REIVINDICAÇÕES

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

compreender: um primeiro componente, cloreto de amônio (NH_4Cl) com
5 concentração na faixa de 0,1% a 6% p/v; um segundo componente, um
agente quelante [$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$] com concentração na faixa de 0,001% a
0,6% p/v; um terceiro componente, ácido fluorídrico (HF) com
concentração na faixa de 0,1% a 3,0% p/p; e um quarto componente que
10 pode ser escolhido entre ácido clorídrico (HCl) com concentração na faixa
de 0,1% a 2% p/p e ácido metano sulfônico ($\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ ou MSA) com
concentração na faixa de 0,1% a 2% p/p.

2- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada por o procedimento de "preflush" ser
15 realizado com uma mistura que compreende 0,1% a 6% de NH_4Cl e
0,001% a 0,6% p/v de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

3- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com a

reivindicação 1, caracterizada por o procedimento de tratamento principal
20 ser realizado com uma composição que compreende 0,1% a 3,0% de HF;
0,1% a 6% de NH_4Cl ; 0,001 a 0,6% p/v de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ e 0,1% a 2% de
HCl.

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

reivindicação 1, caracterizada por o procedimento de tratamento principal
25 ser realizado com uma composição que compreende 0,1% a 3,0% de HF;
0,1% a 6% de NH_4Cl ; 0,001% a 0,6% p/v de $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$, e 0,1% a 2%
de $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$.

5- COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS

30 **SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO, de acordo com a**

reivindicação 4, caracterizada por as leituras das permeabilidades iniciais após o "preflush" e após o tratamento principal serem obtidas por meio da injeção da mistura de NH_4Cl a 3% p/v e $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,6% p/v.

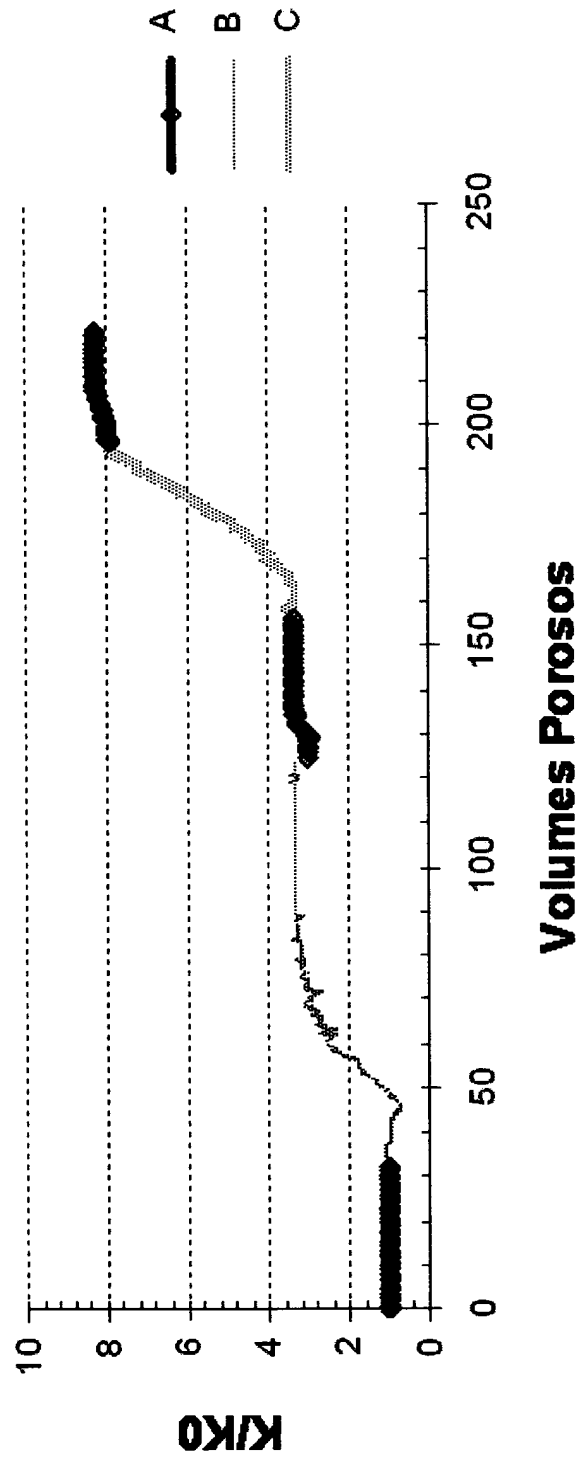


FIG. 1

r

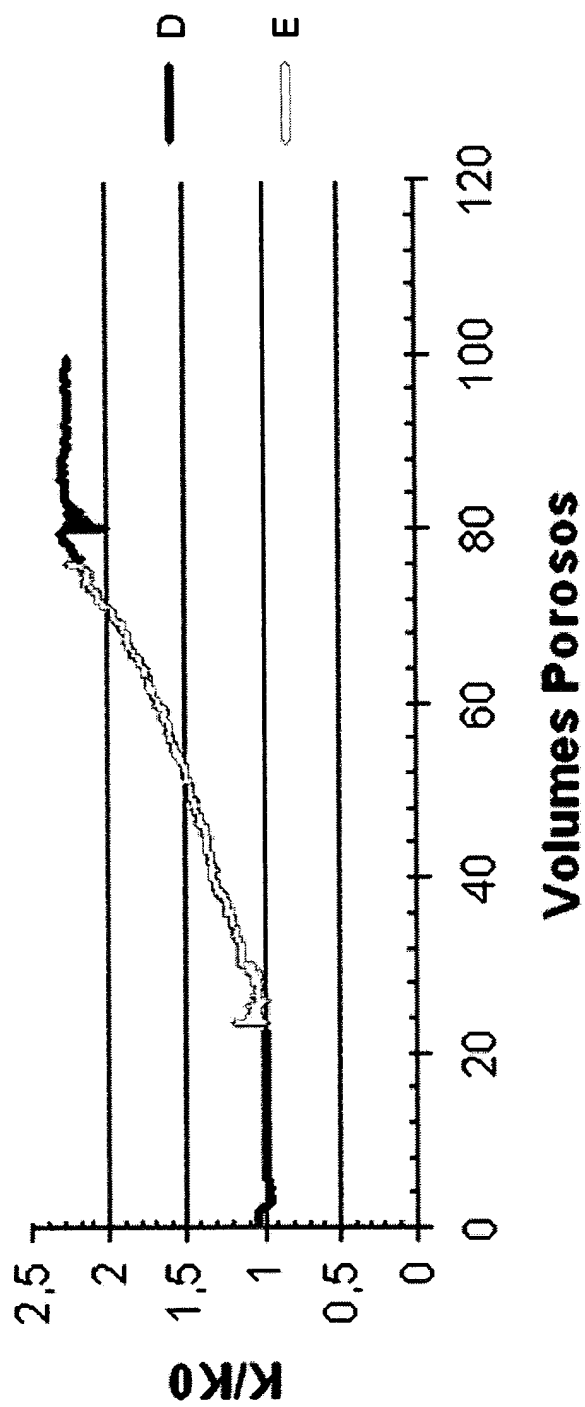


FIG.2

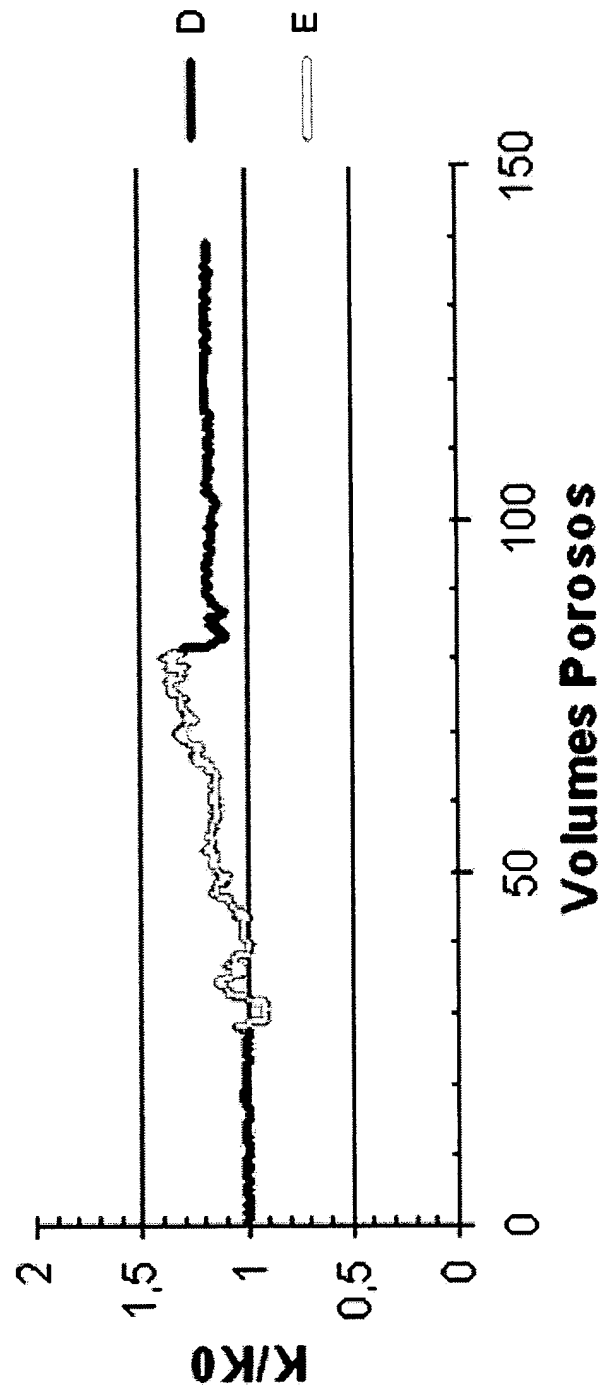


FIG. 3

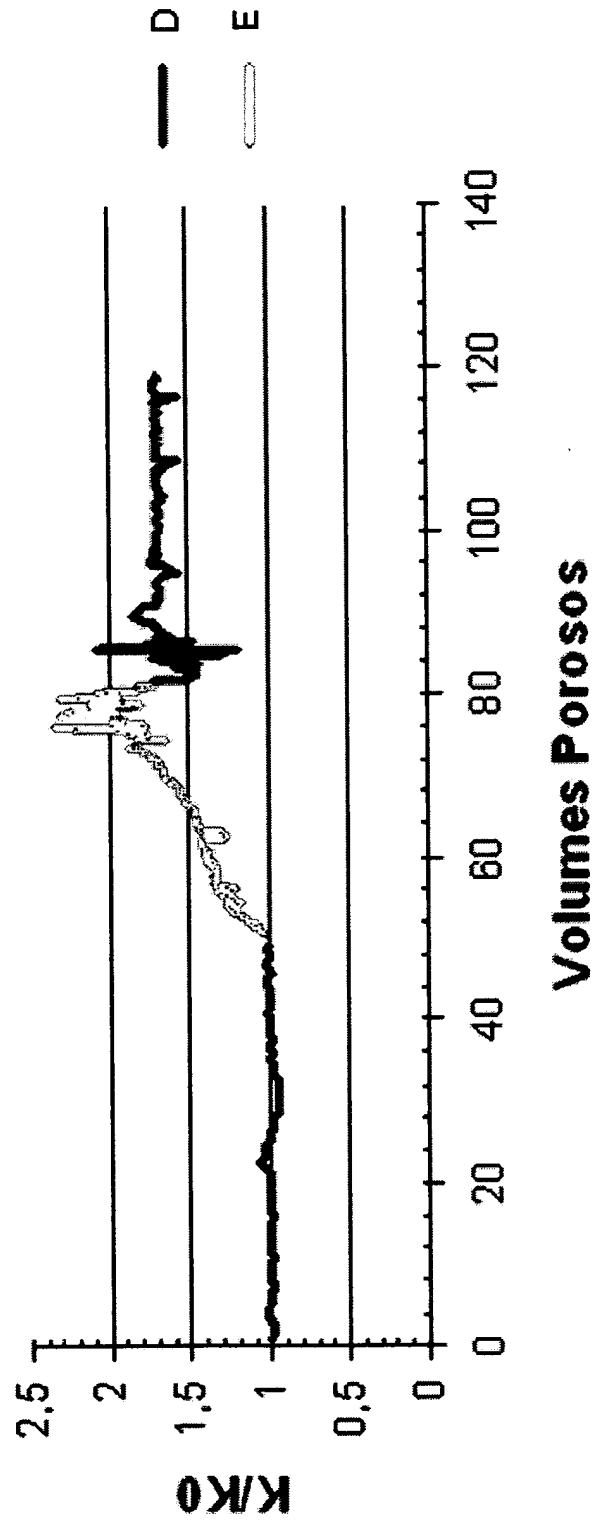


FIG.4

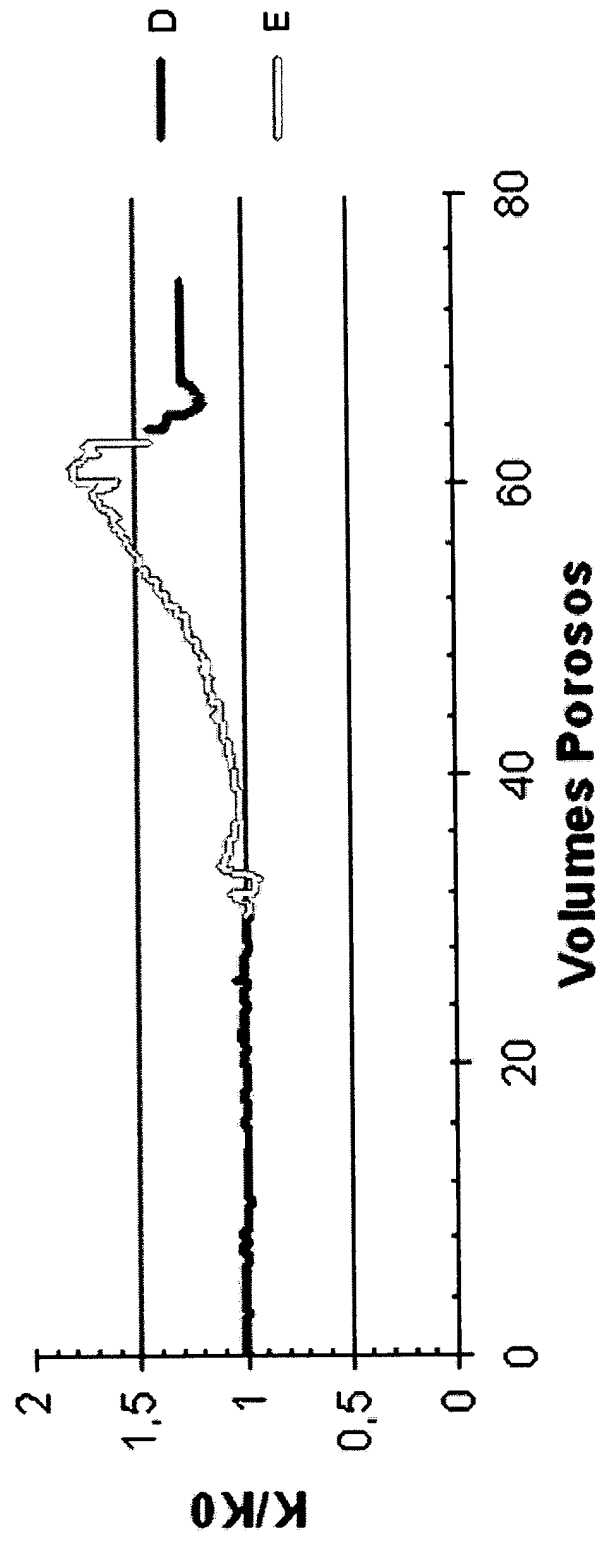


FIG.5

RESUMO**COMPOSIÇÃO ÁCIDA PARA ESTIMULAÇÃO DE ROCHAS
SUBTERRÂNEAS PRODUTORAS DE PETRÓLEO**

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