



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00828**

(22) Data de depozit: **25/03/2014**

(30) Prioritate:  
**24/06/2013 US 13/924857**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2016** BOPI nr. 5/2016

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr. **US 2014/031649 25/03/2014**

(87) Publicare internațională:  
Nr. **WO 2014/209447 31/12/2014**

(71) Solicitant:  
• **HALLIBURTON ENERGY SERVICES,  
INC., 3000 N.SAM HOUSTON PARKWAY E.,  
HOUSTON, TEXAS, US**

(72) Inventatori:  
• **SALGAONKAR LALIT PANDURANG,  
B-703, PARK XPRESS, BEHIND BHARTI,  
VIDYAPEETH SCHOOL, BANER-BALEWADI  
ROAD, PUNE, IN**

(74) Mandatar:  
**ROMINVENT S.A.,  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(54) **INHIBAREA DESALIFIERII DIUTANULUI SAU A  
SCLEROGLUCANULUI LA TRATAMENTUL UNUI PUȚ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un fluid îngroșat cu diutan, și la o metodă de tratare a unei porțiuni a unui puț care folosește fluidul. Fluidul conform invenției include apă, una sau mai multe săruri selectate din grupul constând din săruri halogenuri de metal alcalin, de metal alcalino-pământos și orice combinație a acestora, un agent de îngroșare selectat din grupul constând din diutan, un derivat de diutan, scleroglucan, un derivat de

scleroglucan și orice combinație a acestora, și o sursă de acid slab, cu eliberare întârziată, în care pH-ul inițial al fluidului este de cel puțin 6. Metoda conform invenției constă în etapele de formare a fluidului și de introducere a fluidului în porțiunea puțului.

Revendicări: 21



122

|                                          |
|------------------------------------------|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |
| Cerere de brevet de invenție             |
| Nr. a 2015 00828                         |
| Data depozit 25.03.2014                  |

## **INHIBAREA DESALIFIERII DIUTANULUI SAU A SCLEROGLUCANULUI LA TRATAMENTUL UNUI PUȚ**

### **TRIMITERI LA CERERI CONEXE**

**[0001]** Cererea revendică prioritatea cererii de brevet neprovizorie U.S. Nr. 13/924,857, depusă în 24 iunie 2013, intitulată "Inhibarea desalifierii diutanului și a scleroglucanului la tratamentul unui puț" care este încorporată aici în întregime sa prin referință.

### **DOMENIUL TEHNIC**

**[0002]** Invențiile fac parte din domeniul producției de petrol brut sau de gaz natural din formațiuni subterane. Mai specific, invențiile se referă în general la compoziții și metode de inhibare a desalifierii diutanului sau scleroglucanului din fluide purtătoare îngroșate, la temperaturi mai ridicate și la densități mai ridicate ale saramurii, concomitent cu menținerea altor parametri de performanță ai fluidelor îngroșate folosite în puțuri.

### **BAZELE INVENȚIEI**

**[0003]** Diutanul are o excelentă retenție de vâscozitate la temperaturi ridicate în comparație cu alți agenți polimerici de modificare a reologiei cum ar fi xantanul. Vâscozitatea ridicată și stabilitatea termică bună a diutanului îl fac să fie o alegere preferată în sistemele fluide pentru împachetarea cu pietriș la temperaturi mai ridicate. Concentrația diutanului în fluidul de tratament poate fi selectată pentru a conferi o suspendare bună a granulelor cum ar fi nisipul sau pietrișul în condițiile proiectate din adâncime. După terminarea operației de împachetare cu pietriș, un gel de diutan poate fi distrus complet, cel mai frecvent prin utilizarea de agenți de distrugere acizi.

**[0004]** Din nefericire, diutanul este supus unui efect de desalifiere. Un efect de desalifiere a unui polimer este pus în evidență prin precipitare sau formare de bulgări.

**[0005]** Capacitatea ionilor diferitelor săruri de a salifia și desalifia este descrisă în sine de seria Hofmeister, care provine din proprietățile de solubilitate a polimerilor în soluții de sare. Seria Hofmeister este descrisă în Brevetul US N. 7,595,282 având

ca inventatori nominalizați pe Bobby Burns, Richard W. Pauls, și Ian Robb, acordat în 29 septembrie 2009, care este încorporat aici prin referință. În general efectul de salifiere și desalifiere depinde de natura ionilor, în mod special a anionilor și într-o mai mică măsură de cationi. Cu privire la sărurile de potasiu, iodura prezintă cea mai eficientă salifiere și ca urmare cea mai redusă proprietate de desalifiere. Cu toate acestea, datorită costurilor ridicate ale sărurilor de iod cuplate cu volumele mari ale fluidelor de tratament necesare pentru o operație de împachetare cu pietriș, această abordare nu este fezabilă comercial și ca urmare nu este acceptată.

**[0006]** Brevetul US nr. 7,989,400 având ca inventatori nominalizați pe Richard W. Pauls și Ian D. Robb de la Halliburton, eliberat în 2 August 2011, dezvăluie metode de tratament a formațiunilor subterane cu fluide de tratament pe bază de diutan preparate în săruri care prezintă un efect de salifiere cel puțin la fel de ridicat ca bromura (conform seriei Hofmeister). Aceasta este pentru a ajuta la prevenirea efectului de desalifiere asupra diutanului. Brevetul US nr. 7,989,400 este încorporat aici prin referință în întregime.

**[0007]** În plus față de caracteristicile de salifiere și desalifiere a unei sări asupra unui material polimeric în soluție, efectul de desalifiere asupra diutanului într-o soluție de sare este un efect cumulativ de temperatură, densitate a saramurii și pH-ului.

**[0008]** La temperaturi mai scăzute de mai puțin de circa 82 °C (180 °F) când sunt densități mai scăzute de saramură (de exemplu mai puțin de circa 10 ppg de NaBr în saramură), diutanul își menține stabilitatea conformațională chiar și în condiții de pH acid ( $\text{pH} < 3$ ) și nu prezintă fenomenul de desalifiere. Cu toate acestea, la temperaturi de peste circa 82 °C (180 °F) când diutanul este în concentrații mai ridicate de saramură (densitate egală sau mai mare de circa 10 ppg NaBr în saramură), diutanul prezintă un efect de desalifiere.

**[0009]** Efectul de desalifiere asupra diutanului este mai pronunțat în condiții acide, în special atunci când pH-ul este mai mic de circa 3. Aceasta face ca utilizarea de acizi organici pentru distrugerea vâscozității fluidelor pe bază de diutan să fie problematică deoarece adăugarea unui acid face ca polimerul să se desalifieze din fluid și fluidul își pierde capacitate de a purta un granulat.

**[0010]** Acest fenomen de desalifiere a limitat intervalele de temperatură și densitate a saramurii în care se poate utiliza diutanul în tratamente ale puțurilor cum

ar fi împachetarea cu pietriș. În pofida tuturor proprietăților avantajoase ale diutanului de a purta pietrișul, totuși, fluidele de tratament sunt limitate în ceea ce privește aplicațiile lor, datorită efectului de desalifiere în special la temperatură ridicată și la densități ridicate ale saramurii.

**[0011]** Pentru a rezolva acest aspect al desalifierii, Brevetul US nr. 7,846,877 având ca inventator nominalizat pe Ian D. Robb, de la Halliburton, eliberat în 7 Decembrie 2010, dezvăluie o metodă de încorporare a ureei ca un aditiv pentru a preveni efectul de desalifiere asupra diutanului. Brevetul US nr.7,846,877 este încorporat prin referință în întregimea sa. Totuși, această metodă nu și-a găsit aplicabilitate comercială și ca urmare nu este utilizată pe larg.

**[0012]** În condiții de temperatură ridicată și de densitate ridicată a saramurii, aplicabilitatea fluidelor existente pe bază de diutan este limitată. Pentru a se acoperi aceste condiții, sunt necesare fluide cu xantan reticulat pentru a fi utilizate pentru aplicațiile de împachetare cu pietriș. Această abordare însă, este și ea asociată cu anumite dezavantaje. Dacă în NaBr este prezent un agent de chelatizare, acesta împiedică agentul de reticulare să reticuleze xantanul. Ca atare, pentru ca saramurile pe bază de NaBr să fie utilizate pentru xantan reticulat în împachetarea cu pietriș, NaBr trebuie să fie comandat din surse specifice pentru a se asigura faptul că nu include niciun agent de chelatizare. Aceasta poate reprezenta o problemă logistică deoarece face să fie dificil de schimbat tipul de saramură și densitatea pentru a utiliza NaBr curat necesar imediat. Cum fluidele cu diutan în mod uzual nu sunt reticulate, nu sunt necesare surse speciale de NaBr libere de orice agent de chelatizare. În plus, când operația de împachetare cu pietriș trebuie să fie efectuată la temperaturi mai ridicate de 82 °C (180 °F), fluidele pe bază de diutan sunt preferate față de fluidele pe bază de xantan.

**[0013]** Există o necesitate resimțită de mult timp a unor fluide pe bază de diutan necostisitoare și a unor metode care să rezolve problema desalifierii diutanului în saramuri la temperaturi mai ridicate în tratamentele puțurilor, în special la împachetarea cu pietriș.

#### REZUMATUL INVENȚIEI

**[0014]** Este furnizat un fluid îngroșat cu diutan pentru utilizarea într-un puț. Fluidul include: (i) apă; (ii) una sau mai multe săruri selectate din grupul care constă

din săruri halogenuri de metal alcalin, săruri halogenuri de metal alcalino-pământos și orice combinație a acestora; (iii) un agent de îngroșare selectat din grupul care constă din diutan, un derivat de diutan, scleroglucan, un derivat de scleroglucan, și orice combinație a acestora; și (iv) o sursă de acid slab cu eliberare întârziată.

**[0015]** Conform unei alte aplicări a invenției, este redată o metodă de tratament a unei porțiuni a unui puț, metoda cuprinzând etapele de: (A) formare a unui fluid conform invenției; și (B) introducerea fluidului în porțiunea puțului.

**[0016]** Acestea și alte aspecte ale invenției vor reieși în mod clar pentru o persoană de specialitate în domeniu la citirea descrierii detaliate care urmează. Cu toate că invenția este susceptibilă la diferite modificări și forme alternative, aplicările specifice ale acesteia vor fi descrise în detaliu și ilustrate cu ajutorul exemplelor. Trebuie să se înțeleagă, totuși, că nu se intenționează să se limiteze invenția la formele particularizate dezvăluite aici, ci, din contră, invenția este destinată să acopere toate modificările și alternativele care se încadrează în scopul invenției așa cum este exprimat în revendicările anexate.

## DESCRIEREA DETALIATĂ A APLICĂRILOR PREFERATE ÎN PREZENT ȘI CELUI MAI BUN PROCEDEU

### Definiții și uzanțe

#### *Interpretare generală*

**[0017]** Cuvintele și termenii care sunt folosiți aici au înțelesul lor simplu, obișnuit în domeniul acestei dezvăluiri, cu excepția cazului în care este în mod explicit și clar definit în această dezvăluire sau dacă din contextul specific este necesară o altă semnificație.

**[0018]** Dacă există vreun conflict între utilizările unui cuvânt sau termen din această dezvăluire și unul sau mai multe brevete sau alte documente care ar putea fi încorporate aici prin referință, trebuie să fie adoptate acele definiții care sunt în concordanță cu această specificație.

**[0019]** Cuvintele “cuprinzând,” “conținând” “incluzând” “având,” și toate variațiile gramaticale ale acestora se intenționează să aibă o semnificație deschisă, nelimitativă. De exemplu, o compoziție care cuprinde un component nu exclude ca

aceasta să aibă componente suplimentare, un aparat care cuprinde o parte nu exclude posibilitatea ca acesta să aibă părți suplimentare, și o metodă care are o etapă nu exclude posibilitatea ca aceasta să aibă etape suplimentare. Când se utilizează astfel de termeni, compozițiile, aparatele și metodele care “constau esențial din” și toate variațiile gramaticale ale acestora sunt destinate să limiteze scopul unei revendicări la materialele sau etapele specificate și cele care nu afectează material caracteristica(ile) de bază și noi, ale invenției revendicate.

**[0020]** Articolele nedefinite “un” sau “o” reprezintă unul sau mai multe dintre componentele, părțile sau etapele pe care le introduce articolul.

**[0021]** Ori ce câte ori este dezvăluit un interval numeric sau un grad sau o măsură cu o limită inferioară și o limită superioară, orice număr și orice interval care este cuprins în acel interval se intenționează a fi de asemenea dezvăluit în mod specific. De exemplu, orice interval de valori (sub forma “de la a la b,” sau “de la circa a la circa b,” sau “de la aproape a la aproape b” sau “de la aproximativ a la b,” și orice expresii similare în care “a” și “b” reprezintă valori numerice ale gradului sau măsurătorii), trebuie să se înțeleagă că, specifică fiecare număr și interval cuprins în interiorul intervalului mai larg de valori.

**[0022]** Trebuie să se înțeleagă că variabilele algebrice și alte simboluri științifice utilizate aici sunt selectate arbitrar sau conform convențiilor. Pot fi utilizate și alte variabile algebrice.

**[0023]** Controlul sau controlarea unei stări include oricare una sau mai multe dintre menținerea, aplicarea sau varierea stării. De exemplu, controlarea temperaturii unei substanțe poate include încălzirea, răcirea sau izolarea termică a substanței.

#### *Rezervoare de petrol și gaz*

**[0024]** În contextul producției de la un puț, prin “petrol” și “gaz” se înțelege că acești termeni se referă la petrol brut și respectiv gaz natural. Petrolul și gazul sunt hidrocarburi care apar în mod natural în anumite formațiuni subterane.

**[0025]** O “formațiune subterană” este un corp de rocă având caracteristici suficient de distinctive și care este suficient de continuă pentru ca geologii să o poată descrie, să poată face o hartă a acesteia, și să o denumească.

**[0026]** O formațiune subterană care are o porozitate și o permeabilitate suficiente pentru a depozita și transmite fluide este uneori denumită ca un “rezervor”.

**[0027]** O formațiune subterană care conține petrol sau gaz poate fi localizată sub pământ sau off-shore sub fundul mării. Rezervoarele de petrol și gaz sunt în mod tipic localizate în domeniul de la câteva sute de picioare (rezervoare de mică adâncime) la câteva zeci de mii de picioare (rezervoare de ultra-adâncime) sub suprafața pământului sau a fundului mării.

#### *Servicii și fluide pentru puțuri*

**[0028]** Pentru a produce petrol sau gaz dintr-un rezervor se forează o gaură de puț într-o formațiune subterană, care poate fi rezervorul sau poate fi adiacentă rezervorului. În mod tipic o gaură de puț trebuie să fie forată sute sau mii de picioare în pământ pentru a se ajunge la formațiunea purtătoare de petrol.

**[0029]** În general, serviciile pentru puțuri, includ o gamă vastă de operații care pot fi efectuate în puțuri de petrol, gaz, geotermice sau de apă, cum ar fi forare, cimentare, completare și intervenție. Serviciile pentru puțuri sunt destinate facilitării sau îmbunătățirii producției de fluide dorite cum ar fi petrol sau gaz din, sau prin formațiunea subterană. Service-ul unui puț implică în mod uzual introducerea unui fluid într-un puț.

**[0030]** Operațiile de forare, completare și intervenție pot include diferite tipuri de tratamente care sunt efectuate uzual pentru un puț sau formațiune subterană. De exemplu, un tratament pentru controlul pierderii de fluid poate fi utilizat în decursul oricărei operații de foraj, completare și intervenție. În timpul completării sau intervenției, stimularea este un tip de tratament efectuat pentru îmbunătățirea sau restabilirea productivității petrolului și a gazului dintr-un puț. Tratamentele de stimulare se încadrează în două grupe principale: tratamente de fracturare hidraulică și de matrice. Tratamentele de fracturare sunt efectuate peste presiunea de fracturare a formațiunii subterane pentru a se crea sau pentru a se extinde o cale de curgere cu permeabilitate ridicată între formațiune și gaura puțului. Tratamentele de matrice sunt efectuate sub presiunea de fracturare a formațiunii. Alte tipuri de tratamente de completare sau intervenție pot include, de exemplu împachetarea cu pietriș, consolidarea și controlul producției excesive de apă.

#### *Puțuri*

**[0031]** Un "puț" include o gură a puțului și cel puțin o gaură de puț de la gura

puțului care penetrează pământul. "Gura puțului" este terminația de la suprafață a găurii de puț, care suprafață poate fi pe pământ sau pe fundul mării.

**[0032]** "Poziția unui puț" este locația geografică a gurii puțului. Aceasta poate include facilități înrudite cum ar fi o baterie de tancuri, separatoare, stații de compresoare, încălzitoare și alte echipamente și găuri pentru fluid. Dacă este off-shore, poziția unui puț poate include o platformă.

**[0033]** "Gaura puțului" se referă la o gaură forată, care include porțiuni tubate sau netubate ale puțului sau orice alte tubulaturi din puț. "Gaura forată" se referă în mod uzual la interiorul unei găuri de puț, adică, suprafața de rocă sau peretele care mărginește gaura forată. O gaură de puț are porțiuni care sunt verticale, orizontale sau oricare între acestea, și poate avea porțiuni care sunt liniare, curbate sau ramificate. Așa cum se utilizează aici, "în susul găurii," "în adâncime," și termenii similari se referă la direcția față de gura puțului, indiferent dacă o porțiune de gaură de puț este verticală sau orizontală.

**[0034]** O gaură de puț poate fi utilizată ca o gaură de puț pentru producție sau pentru injectare. O gaură de puț de producție este utilizată pentru a produce hidrocarburi dintr-un rezervor. O gaură de puț de injectare este utilizată pentru injectarea unui fluid, de exemplu apă lichidă sau abur, pentru a conduce petrolul sau gazul într-o gaură de puț.

**[0035]** Așa cum se utilizează aici, introducerea "într-un puț" are semnificația introducerii cel puțin în interiorul sau prin gura puțului. În conformitate cu diferite tehnici cunoscute în domeniu, tubulaturi, echipamente, utilaje sau fluide pot fi direcționate de la gura de puț în orice porțiune dorită a găurii puțului.

**[0036]** Așa cum se utilizează aici, "fluid" se referă în general la orice fluid adaptat pentru a fi introdus în puț pentru orice scop. Un fluid poate fi de exemplu un fluid de foraj, o compoziție de decantare, un fluid de tratament sau un fluid de spațiere. Dacă trebuie să se utilizeze un fluid într-un volum relativ redus, de exemplu mai mic de circa 100 barili (circa 4.200 galoane US sau circa 16 m<sup>3</sup>), acesta este denumit uneori ca spălător, dop, tampon sau pilulă.

**[0037]** Așa cum se utilizează aici, cuvântul "tratament" se referă la orice tratament pentru schimbarea unei stări a unei porțiuni a găurii de puț, sau a formațiunii subterane adiacente la gaura de puț; totuși, cuvântul "tratament" nu implică în mod necesar un anumit scop al tratamentului. Un tratament implică uzual

introducerea unui fluid pentru tratament, caz în care acesta poate fi denumit fluid de tratament, într-un puț. Așa cum se utilizează aici, un “fluid de tratament” este un fluid utilizat într-un tratament. Cuvântul “tratament” în termenul de “fluid de tratament” nu implică în mod necesar nici un tratament sau acțiune particularizate ale fluidului.

**[0038]** În contextul unui puț sau gaură de puț, o “porțiune” sau “interval” se referă la orice porțiune sau interval din adâncimea găurii pe lungimea unei găuri de puț.

**[0039]** O “zonă” se referă la un interval de rocă de-a lungul unei găuri de puț care este diferită de zonele de sus și de adâncime a găurii în ceea ce privește conținutul de hidrocarburi sau alte caracteristici, cum ar fi permeabilitatea, compoziția, perforațiile sau alte comunicații prin fluid cu gaura de puț, defecte sau fracturi. O zonă a unei găuri de puț care penetrează o zonă purtătoare de hidrocarburi care este capabilă să producă hidrocarburi este denumită ca o “zonă de producție.” O “zonă de tratament” se referă la un interval de rocă de-a lungul găurii de puț în care un fluid este direcționat să curgă de la gaura de puț. Așa cum se utilizează aici, “într-o zonă de tratament” înseamnă în și prin gura de puț și, în plus, prin gaura de puț și în zona de tratament.

**[0040]** Așa cum se utilizează aici, un fluid de “adâncime” (sau gel) este un fluid care se găsește in-situ într-un puț, care poate fi același cu fluidul la momentul introducerii sau un fluid care este amestecat cu un alt fluid la adâncime sau un fluid în care se produc sau s-au produs reacții chimice in-situ la adâncime.

**[0041]** În general, cu cât adâncimea formațiunii este mai mare, cu atât mai mari sunt temperatura și presiunea statică a formațiunii. Inițial, presiunea statică este egală cu presiunea inițială din formațiune înainte de producție. După începerea producției, presiunea statică se apropie de presiunea medie a rezervorului.

**[0042]** Un “proiect” se referă la estimarea sau măsurarea unuia sau mai multor parametri planificați sau preconizați pentru un fluid particularizat sau o anumită etapă a unui service sau tratament al puțului. De exemplu, un fluid poate fi conceput pentru a avea componente care conferă un minimum al densității sau al vâscozității cel puțin pentru timpul specificat în condițiile de adâncime preconizate. Un service al puțului poate include parametri proiectați cum ar fi volumul de fluid care trebuie pompat, timpul de pompare necesar pentru un tratament sau condițiile de forfecare ale pompării.

**[0043]** Termenul “temperatură proiectată” se referă la o estimare sau măsurare a temperaturii de fapt a mediului în adâncimea găurii pe timpul tratamentului. De exemplu, proiectarea temperaturii tratamentului unui puț ia în considerare nu numai temperatura statică la fundul găurii (“BHST”), ci și de asemenea efectul temperaturii fluidului asupra BHST pe durata tratamentului. Temperatura proiectată a unui fluid este uneori menționată ca temperatura de circulație la fundul găurii (“BHCT”). Deoarece fluidele pot fi considerabil mai reci ca BHST, diferența dintre cele două temperaturi poate fi destul de mare. În final, dacă este lăsată netulburată, o formațiune subterană va reveni la BHST.

*Substanțe, substanțe chimice și derivați*

**[0044]** O substanță poate fi orice substanță chimică pură sau orice amestec din două sau mai multe substanțe chimice diferite. O substanță chimică pură este o probă de material care nu poate fi separată în componente mai simple fără o schimbare chimică.

**[0045]** Așa cum se utilizează aici dacă contextul nu necesită altceva, un “polimer” sau “material polimeric” include polimeri, copolimeri, terpolimeri, etc. În plus, termenul “copolimer” așa cum este utilizat aici nu este limitat la combinația de polimeri având două unități monomerice, ci include orice combinație de unități monomerice, de exemplu terpolimeri, tetrapolimeri, etc.

**[0046]** Așa cum se utilizează aici, “modificat” sau “derivat” reprezintă un compus chimic format printr-un proces chimic de la un compus părinte, în care scheletul chimic al compusului părinte este păstrat în derivat. Procesul chimic include de preferință cel mult câteva etape de reacție chimică, și mai preferabil numai una sau două etape de reacție chimică. Așa cum se utilizează aici, o “etapă de reacție chimică” este o reacție chimică între două specii de reactanți chimici pentru a produce cel puțin o specie chimică diferită de reactanți (indiferent de numărul de specii chimice tranzitorii care se pot forma în timpul reacției. Un exemplu de etapă chimică este o reacție de substituție. Substituția la situsurile reactive ale unui material polimeric poate fi parțială sau completă.

*Faze și stări fizice*

**[0047]** Așa cum se utilizează aici, “faza” se referă la o substanță care are o

compoziție chimică și o stare fizică care o diferențiază de o fază adiacentă sau de o substanță care are o compoziție chimică diferită sau o stare fizică diferită.

**[0048]** Așa cum se utilizează aici, dacă nu este stabilit în mod specific altfel, starea fizică sau faza unei substanțe (sau amestec de substanțe) și alte proprietăți fizice sunt determinate la o temperatură de 77 °F (25 °C) și o presiune de 1 atmosferă (Condiții standard de laborator) fără o forfecare aplicată.

*Particule și materiale sub formă de particule*

**[0049]** Așa cum se utilizează aici, o “particulă” se referă la un corp având o masă finită și o coeziune suficientă astfel încât să poată fi considerat ca o entitate dar având dimensiuni relativ mici. O particulă poate avea orice mărime variind de la scara moleculară la cea macroscopică în mod dependent de context.

**[0050]** O particulă poate fi în orice stare fizică. De exemplu, o particulă a unei substanțe într-o stare solidă poate fi tot atât de mică precum câteva molecule la scara de nanometri până la o particulă mare la scara de câțiva milimetri, cum ar fi granulele mari sau nisipul. În mod similar, o particulă a unei substanțe într-o stare lichidă poate fi tot atât de mică precum câteva molecule la scara de nanometri până la o picătură mare la scara de câțiva milimetri. O particulă de substanță în stare de gaz este un singur atom sau moleculă care este separată de alți atomi sau molecule astfel încât atracțiile intermoleculare au un efect relativ redus asupra respectivelor mișcări ale acestora.

**[0051]** Așa cum se utilizează aici, sub formă de particule sau material sub formă de particule se referă la un material în forma fizică de particule distincte într-o stare de lichid sau de solid (ceea ce înseamnă o asociere de câțiva atomi sau molecule). Așa cum se utilizează aici, un material sub formă de particule este o grupare de particule având o compoziție chimică similară, și intervale ale dimensiunilor particulelor situate oriunde în intervalul de la circa 0,5 micrometri (500 nm), de exemplu particule microscopice de argilă la circa 3 milimetri, de exemplu granule mari de nisip.

**[0052]** Un material sub formă de particule poate fi format din particule de solid sau de lichid. Așa cum se utilizează aici, totuși, dacă din context nu este cerut altceva, un material sub formă de particule se referă la un material solid sub formă de particule. Desigur, un material solid sub formă de particule este un material sub

formă de particule format din particule care sunt în stare fizică solidă, adică, atomii, ionii sau moleculele constituente sunt suficient de restricționate în mișcarea lor relativă pentru a avea ca rezultat o formă fixă pentru fiecare dintre particule.

**[0053]** Trebuie să se înțeleagă că termenii “particulă” și “material sub formă de particule,” includ toate formele cunoscute de particule incluzând substanțial rotundă, sferică, alungită, elipsoidală, sub formă de bară, fibră, poliedrică (cum ar fi materiale cubice), etc., și amestecuri ale acestora. De exemplu, termenul “sub formă de particule” așa cum se utilizează aici este destinat să includă particule solide având forma fizică de plachete, talaș, fulgi, panglici, bare, fâșii, sferoide, toroane, pelete, tablete sau orice altă formă fizică.

**[0054]** Un material sub formă de particule va avea o distribuție granulometrică (“PSD”). Așa cum se utilizează aici, “dimensiunea” unei particule poate fi determinată prin metode care sunt cunoscute persoanelor de specialitate în domeniu.

**[0055]** O cale de măsurare a distribuției granulometrice aproximative a unui material solid sub formă de particule este cu ajutorul sitelor gradate. Un material solid sub formă de particule va trece prin unele ochiuri ale sitei specifice (adică, are o dimensiune maximă; piesele mai mari nu vor trece prin această plasă) dar vor fi reținute de unele ochiuri ale sitei specifice mai strânse (adică, o dimensiune minimă; piesele mai mici decât aceasta vor trece prin plasă). Acest tip de descriere stabilește un interval de dimensiuni de particule. Un “+” înainte de dimensiunea ochiului sitei indică faptul că particulele sunt reținute de sită, în timp ce un “-” înainte de dimensiunea ochiului sitei indică faptul că particulele trec prin sită. De exemplu, -70/+140 înseamnă că 90% sau mai mult dintre particule vor avea dimensiuni pentru ochiurile sitei cuprinse între cele două valori.

**[0056]** Materialele sub formă de particule sunt uneori descrise de o singură dimensiune a ochiului sitei, de exemplu 100 Mesh Standard U.S. Dacă nu este stabilit altfel, o referire la o singură dimensiune de particule înseamnă aproximativ punctul de mijloc al intervalului de dimensiuni ale ochiurilor sitei acceptate industrial pentru materialele sub formă de particule.

#### *Capacitatea de a se hidrata sau solubilitatea*

**[0057]** Așa cum este menționat aici, “hidratabil” înseamnă capabil să fie hidratat prin contactarea agentului susceptibil de a se hidrata cu apă. În ceea ce

privește un agent hidratabil care include un polimer, aceasta înseamnă, printre altele, asocierea situsurilor polimerului cu molecule de apă și descolăcirea și întinderea lanțului polimeric în apă.

**[0058]** O substanță este considerată a fi "solubilă" într-un lichid, dacă cel puțin 10 grame de substanță pot fi hidratate sau dizolvate într-un litru de lichid când se testează la 77 °F și presiunea de 1 atmosferă timp de 2 ore, fiind considerată a fi "insolubilă" la mai puțin de 1 gram pe litru, și este considerată ca fiind "greu solubilă" pentru valori intermediare de solubilitate.

**[0059]** Așa cum se va aprecia de către o persoană de specialitate în domeniu, capacitatea de hidratare, capacitatea de a se dispersa, sau solubilitatea unei substanțe în apă pot fi dependente de salinitate, pH, sau alte substanțe din apă. Ca atare, salinitatea, pH-ul și selecția aditivilor apei se pot modifica pentru a facilita capacitatea de a se hidrata, capacitatea de a se dispersa sau solubilitatea unei substanțe într-o soluție apoasă. În măsura în care nu este specificat, capacitatea de a se hidrata, capacitatea de a se dispersa sau solubilitatea unei substanțe în apă este determinată în apă deionizată, la pH neutru și fără nici un fel de alți aditivi.

**[0060]** "Sursa" unei specii chimice dintr-o soluție sau o compoziție de fluid poate fi un material sau o substanță care este ea însăși specia chimică sau care face ca specia chimică să fie disponibilă imediat sau poate fi un material sau o substanță care eliberează specia chimică treptat sau mai târziu, pentru a face ca aceasta să devină disponibilă chimic în soluție sau fluid.

### *Fluide*

**[0061]** Un fluid poate fi omogen sau heterogen. În general, un fluid este o substanță amorfă, care este sau are o fază continuă de particule care sunt mai mici de circa 1 micrometru, care tind să curgă și să se conformeze conturului containerului său.

**[0062]** Fiecare fluid are inherent cel puțin o fază continuă. Un fluid poate avea mai mult decât o fază. Faza continuă a unui fluid de tratament este un lichid în condiții standard de laborator. De exemplu, un fluid poate fi sub forma unei suspensii (particule solide mai mari dispersate într-o fază lichidă), o emulsie (particule de lichid dispersate într-o altă fază de lichid), sau o spumă (un gaz dispersat într-o fază de lichid).

**[0063]** Așa cum se utilizează aici, un fluid “pe bază de apă” înseamnă că apa sau o soluție apoasă este materialul dominant al fazei continue, adică, mai mult de 50% în greutate din faza continuă a fluidului, în baza greutății combinate a apei și a oricăror alți solvenți din fază (adică, cu excluderea greutății oricăruia dintre solidele dizolvate).

*Vâscozitatea aparentă a unui fluid*

**[0064]** Vâscozitatea este o măsură a rezistenței unui fluid la curgere. În termenii de fiecare zi, vâscozitatea este “grosime” sau “fricțiune internă.” Prin urmare, apa pură este “subțire,” având o vâscozitate relativă scăzută, în timp ce mierea este “groasă,” având o vâscozitate relativă mai ridicată. Privită simplu, cu cât este mai mică vâscozitatea unui fluid, cu atât este mai mare ușurința de mișcare a acestuia (fluiditatea). Mai precis, vâscozitatea este definită ca raportul dintre efortul de forfecare și viteza de forfecare.

**[0065]** Un fluid Newtonian (denumit după Isaac Newton) este un fluid pentru care curba efort în funcție de viteza de deformare este liniară și trece prin origine. Constanta de proporționalitate este cunoscută ca vâscozitate. Exemple de fluide Newtoniene includ apa și majoritatea gazelor. Legea vâscozității lui Newton este o aproximație care este adecvată pentru unele substanțe dar nu și pentru altele.

**[0066]** Fluidele ne-Newtoniene prezintă o relație mai complicată între efortul de forfecare și gradientul de viteză (adică viteza de forfecare) decât simpla liniaritate. Ca urmare, există un număr de forme de fluide neNewtoniene. Fluidele care se îngroașă la forfecare au o vâscozitate aparentă care crește odată cu creșterea vitezei de forfecare. Fluidele care se subțiază la forfecare au o vâscozitate care descrește odată cu creșterea vitezei de forfecare. Fluidele tixotropice devin mai puțin vâscoase în decursul timpului la o viteză de forfecare constantă. Fluidele reopectice devin mai vâscoase în decursul timpului la o viteză de forfecare constantă. Un plastic Bingham este un material care se comportă ca un solid la eforturi scăzute dar curge ca un fluid vâscos la eforturi cu randament ridicat.

**[0067]** Cea mai mare parte dintre fluide sunt fluide ne-Newtoniene. În consecință, vâscozitatea aparentă a unui fluid se aplică numai într-un anumit set de condiții incluzând efortul de forfecare față de viteza de forfecare, care trebuie să fie specificată sau înțeleasă din context. Așa cum se utilizează aici, o referire la

vâscozitate este de fapt o referire la o vâscozitate aparentă. Vâscozitatea aparentă este exprimată uzual în unități de mPa•s sau centipoise (cP), care sunt echivalente.

**[0068]** La fel ca alte proprietăți fizice, vâscozitatea unui fluid Newtonian sau vâscozitatea aparentă a unui fluid ne-Newtonian poate fi puternic dependentă de condițiile fizice, în principal de temperatură și presiune.

#### *Geluri și deformare*

**[0069]** Starea fizică a unui gel este formată de o rețea de molecule interconectate, cum ar fi un polimer reticulat sau o rețea de micle. Rețeaua îi conferă unei faze de gel structura sa și o limită de curgere aparentă. La nivel molecular, un gel este o dispersie în care atât rețeaua de molecule este continuă cât și lichidul este continuu. Un gel este uneori considerat ca o singură fază.

**[0070]** Tehnic, un "gel" este un semi-solid, cu o stare fizică similară unui jeleu sau o fază, care poate avea proprietăți care variază de la moale și slab la puternic și tare. Eforturile de forfecare sub o anumită valoare finită nu reușesc să producă o deformare permanentă. Efortul de forfecare minim care va produce o deformare permanentă este denumit rezistența la forfecare sau rezistență a gelului.

**[0071]** În industria de petrol și gaze, totuși, termenul "gel" se poate utiliza pentru a face referire la orice fluid care are un agent de creștere a vâscozității, indiferent dacă este un fluid vâscos sau se încadrează în definiția tehnică a stării fizice de gel. Un "gel de bază" este un termen utilizat în domeniu pentru un fluid care include un agent de creștere a vâscozității, cum ar fi guarul, dar exclude agenții de reticulare. În mod tipic, un gel de bază se amestecă cu un alt fluid care conține un reticulant, în care amestecul este adaptat pentru a forma un gel reticulat. În mod similar, un "gel reticulat" se poate referi la o substanță care are un agent de creștere a vâscozității care este reticulat, indiferent dacă este un fluid vâscos sau se încadrează în definiția tehnică a stării fizice a unui gel.

**[0072]** Așa cum se utilizează aici, o substanță menționată ca un "gel" este subsumată conceptului de "fluid" dacă este un fluid pompabil.

#### *Măsurători ale vâscozității și gelului*

**[0073]** Există numeroase căi de măsurare și modelare a proprietăților de vâscozitate, și continuă să se dezvolte în continuare. Metodele sunt dependente de

tipul de fluid a cărui vâscozitate este măsurată. O metodă tipică având ca scop acela de asigurare a calității sau de control a calității (QA/QC) utilizează un dispozitiv de tip pilotă, cum ar fi un vâscozimetru FANN™ Model 35 sau Model 50 sau un vâscozimetru CHANDLER™ 5550 HPHT. Un astfel de vâscozimetru măsoară vâscozitatea în funcție de timp, temperatură și viteza de forfecare. Instrumentul de măsurare a vâscozității poate fi calibrat prin utilizarea de uleiuri siliconice standard sau alte fluide standard.

**[0074]** Datorită geometriei celor mai uzuale dispozitive de măsurare a vâscozității, totuși, solidele sub formă de particule, în mod special dacă sunt mai mari ca nămolul (mai mari de 74 microni), ar putea interfera cu măsurătoarea efectuată cu unele tipuri de dispozitive de măsurare. Ca urmare, vâscozitatea unui fluid care conține astfel de solid sub formă de particule este în mod uzual dedusă și estimată prin măsurarea vâscozității unui fluid de testat care este similar cu fluidul de fracturare fără niciun agent de susținere sau pietriș care ar putea fi într-un altfel inclus. Totuși, cum particulele în suspensie (care pot fi solide, gel, lichid sau bule de gaz) afectează în mod uzual vâscozitatea unui fluid, vâscozitatea reală a unei suspensii este în mod uzual oarecum diferită de aceea a fazei continue.

**[0075]** Așa cum se utilizează aici, pentru a fi considerat a fi adecvat pentru utilizarea ca purtător fluid pentru aplicații cum ar fi împachetarea cu pietriș, se crede că un gel liniar sau reticulat trebuie să prezinte proprietăți vâscoelastice suficiente, de exemplu cel puțin circa 25 mPa·s (cP) la o viteză de forfecare de 511 sec<sup>-1</sup>.

#### *Măsurători generale*

**[0076]** Dacă nu este specificat în mod diferit sau dacă din context se cere clar în mod diferit, orice raport sau procent înseamnă că este în greutate.

**[0077]** Dacă nu este specificat în mod diferit sau dacă din context se cere clar în mod diferit, fraza "în greutate de apă" reprezintă greutatea apei dintr-o fază apoasă a fluidului fără greutatea oricărui agent de creștere a vâscozității, sare dizolvată, material sub formă de particule suspendat, sau alte materiale sau aditivi care pot fi prezenți în apă.

**[0078]** Dacă există orice diferență între U.S. sau unități imperiale, prevalează unitățile U.S. De exemplu, "GPT" sau "gal/Mgal" reprezintă galoane U.S. pe mia de galoane U.S. și "ppt" reprezintă livre pe mia de galoane U.S.

**[0079]** Dacă nu este specificat în mod diferit, dimensiunile ochiurilor de sită sunt în Mesh Standard U.S.

**[0080]** Micrometrul ( $\mu\text{m}$ ) poate fi denumit aici uneori ca micron.

**[0081]** Conversia între livre pe galon (lb/gal sau ppg) și kilogram pe metru cub ( $\text{kg/m}^3$ ) este:  $1 \text{ lb/gal} = (0,4536 \text{ kg/lb}) \times (\text{gal}/0,003785 \text{ m}^3) = 120 \text{ kg/m}^3$ .

**[0082]** Conversia între livre pe mia de galoane (lb/Mgal) și kilogram pe metru cub ( $\text{kg/m}^3$ ) este:  $1 \text{ lb/Mgal} = (0,4536 \text{ kg/lb}) \times (\text{Mgal}/3,785 \text{ m}^3) = 0,12 \text{ kg/m}^3$ .

### **Abordarea generală**

**[0083]** Este selectată o sursă de acid slab cu eliberare întârziată, și într-o concentrație care îi permite unui fluid îngroșat cu diutan să fie distrus cu acid, dar pH-ul inițial al fazei apoase este de preferință peste circa 6. După eliberarea acidului, pH-ul poate cădea, de exemplu până la circa 2. Până atunci, totuși, procesul de transportare a materialului sub formă de particule în josul găurii este complet. Capacitatea inițială de transport ajută la transportul materialului sub formă de particule pentru un tratament, apoi acidul este eliberat pentru a distruge diutanul în adâncime. Acest concept evită ca pH-ul fluidului să fie la o valoare inițială de pH la care se observă desalifierea.

**[0084]** Conform unei aplicări, este furnizat un fluid îngroșat cu diutan pentru a fi utilizat într-un puț. Fluidul include: (i) apă; (ii) una sau mai multe săruri selectate din grupul care constă din săruri halogenuri de metale alcaline, săruri halogenuri de metale alcalino-pământoase și orice combinație a acestora; (iii) un agent de îngroșare selectat din grupul care constă din diutan, un derivat de diutan, scleroglucan, un derivat de scleroglucan, și orice combinație a acestora; și (iv) o sursă de acid slab cu eliberare întârziată. Preferabil, pH-ul inițial al apei din fluid este de cel puțin 6. Mai preferabil, pH-ul este cuprins într-un interval de la 6 la 8. Cel mai preferabil, pH-ul inițial al fluidului este cuprins în intervalul de la 6 la 7. Preferabil, numita una sau mai multe săruri sunt dizolvate în apă într-o concentrație cel puțin suficientă pentru ca soluția să aibă o densitate de cel puțin 10 ppg.

**[0085]** Conform unei alte aplicări a invenției, este redată o metodă de tratament a unei porțiuni a unui puț, metoda cuprinzând etapele de: (A) formare a unui fluid conform invenției; și (B) introducerea fluidului într-o porțiune a puțului.

**[0086]** Prezenta invenție funizează o cale simplă și eficientă pentru evitarea

desalifierii diutanului sau a scleroglucanului în saramuri cu densitate ridicată sau la temperaturi mai ridicate. Precursorul acid asigură o funcție dublă de diminuare a desalifierii în același timp cu generarea in-situ de acid pentru a distruge în final gelul de diutan.

**[0087]** Într-o aplicare, prezenta invenție se referă la compoziții și metode de prevenire a efectului de desalifiere asupra diutanului care există la o densitate ridicată a saramurii (egal sau mai mare de circa 10 ppg NaBr) și la temperatură ridicată egală sau mai mare de circa 82 °C (180 °F).

**[0088]** Aceasta ar putea permite ca un fluid cu diutan conform invenției să fie utilizat pentru o operație de împachetare cu pietriș. Odată ce operația de împachetare cu pietriș este terminată, precursorul acid ar putea fi generat in-situ pentru a efectua distrugerea gelului.

**[0089]** Prezenta invenție furnizează fluide și metode pentru depășirea acestei probleme legate de desalifierea diutanului sau a scleroglucanului la temperatură ridicată și la densități mari de saramură. Aceasta va lărgi aplicațiile fluidelor îngroșate cu diutan sau scleroglucan pentru a include fluide cu densitate mai mare și ca atare, printre altele, pentru a permite utilizarea diutanului în mai multe tratamente de împachetare cu pietriș la temperaturi mai ridicate.

#### **Fluid purtător pentru materiale sub formă de particule**

**[0090]** Un fluid conform invenției poate fi utilizat pentru diferite scopuri. Într-o aplicare, fluidul poate fi utilizat și adaptat pentru a fi un fluid purtător pentru un material sub formă de particule.

**[0091]** De exemplu, un agent de susținere utilizat în fracturare sau un pietriș utilizat pentru împachetarea cu pietriș poate avea o densitate mult diferită de aceea a unui fluid purtător. De exemplu, nisipul are o greutate specifică de circa 2,7, în timp ce apa are o greutate specifică de 1,0 în condiții standard de laborator de temperatură și presiune. Un agent de susținere a pietrișului având o densitate diferită de aceea a apei va tinde să se separe de apă foarte rapid.

**[0092]** Cum numeroase fluide pentru utilizarea într-un puț sunt pe bază de apă, parțial în scopul de a ajuta la suspendarea materialului sub formă de particule cu densitate mai ridicată, și din alte motive care sunt cunoscute în domeniu, densitatea fluidului utilizat într-un puț poate fi mărită prin includerea unor săruri cu

solubilitate mare în apă, cum ar fi clorura de potasiu. Cu toate acestea, creșterea densității unui fluid va fi rareori suficientă pentru a se potrivi cu densitatea materialului sub formă de particule.

**[0093]** Creșterea vâscozității unui fluid poate ajuta la prevenirea separării rapide de fluid a unui material sub formă de particule având o greutate specifică diferită de o fază înconjurătoare a fluidului.

**[0094]** Un agent de creștere a vâscozității poate fi utilizat pentru a mări capacitatea unui fluid de a suspenda și purta un material sub formă de particule într-un fluid. Un agent de creștere a vâscozității poate fi utilizat și pentru alte scopuri, cum ar fi deviere a matricei, control de conformare, sau reducerea fricțiunii.

**[0095]** Un agent de creștere a vâscozității este uneori definit în domeniu ca agent de vâscozifiere, vâscozificator, agent de îngroșare, agent de gelifiere sau agent de suspendare. În general, oricare dintre acestea se referă la un agent care include cel puțin caracteristica de creștere a vâscozității unui fluid în care acesta este dispersat sau dizolvat. Există câteva feluri de agenți de creștere a vâscozității sau de tehnici de creștere a vâscozității unui fluid.

**[0096]** În general, din cauza volumului mare a fluidelor utilizate într-o operație de fracturare sau de împachetare cu pietriș, este de dorit să se mărească în mod eficient vâscozitatea fluidelor de fracturare până la vâscozitatea dorită utilizând pe cât posibil cea mai redusă cantitate de agent de creștere a vâscozității. În plus, sunt preferate materialele relativ necostisitoare. Capacitatea de a se utiliza numai o mică concentrație de agent de creștere a vâscozității necesită o concentrație mai redusă de agent de creștere a vâscozității pentru a se realiza vâscozitatea dorită a fluidului.

**[0097]** Anumite tipuri de polimeri se pot utiliza pentru a se mări vâscozitatea unui fluid. În general, scopul utilizării unui polimer este acela de a se mări capacitatea fluidului de a suspenda și purta un material sub formă de particule. Polimerii destinați creșterii vâscozității fluidului sunt de preferință solubili în faza externă a unui fluid. Polimerii destinați creșterii vâscozității unui fluid pot fi polimeri care apar în mod natural cum ar fi polizaharide, derivați ai polimerilor care apar în mod natural sau polimeri sintetici.

**[0098]** Așa cum va fi apreciat de către o persoană de specialitate în domeniu, dispersabilitatea sau solubilitatea în apă a unui anumit tip de material polimeric poate fi dependentă de salinitatea sau pH-ul apei. În consecință, salinitatea sau pH-ul apei

pot fi modificate pentru a facilita dispersabilitatea sau solubilitatea polimerului solubil în apă. În unele cazuri, polimerul solubil în apă poate fi amestecat cu un agent tensioactiv pentru a se facilita dispersarea sau solubilizarea în apă sau în soluția de sare utilizată.

**[0099]** Un polimer poate fi clasificat ca fiind monocatenar sau multcatenar pe baza structurii soluției sale în mediul lichid apos. Exemple de polizaharide monocatenare care se utilizează de regulă în industria extracției petroliere includ guar, derivați de guar, și derivați de celuloză. Polimerul de guar, care este derivat de la boabele plantei guar, este denumit chimic ca gumă de galactomanan. Exemple de polizaharide multcatenare includ xantan, diutan, și scleroglucan, și derivați ai oricăroră dintre aceștia. Fără a fi limitat de teorie, se consideră în prezent că polizaharidele multcatenare au o structură în soluție care este similară unei elice sau sunt derivați ai oricăroră dintre aceștia. Fără a se limita la teorie, se crede în mod curent că polizaharidele multcatenare au o structură în soluție care este similară unei elice sau sunt altfel împletite.

### **Diutan**

**[0100]** Guma diutan (denumită simplu diutan) este o polizaharidă multcatenară care este utilizată uneori pentru creșterea vâscozității în fluide.

**[0101]** În general, diutanul este o polizaharidă care poate fi preparată prin fermentația unei tulpini de *sphingomonas*. La diutan se poate face de asemenea referire ca fiind o polizaharidă desemnată prin S-657 sau S-8 într-o anumită literatură. Structura sa a fost elucidată ca având o unitate repetată de hexazaharidă cu o unitate repetată de tetrazaharidă în schelet care include unități de glucoză și ramnoză și o catenă laterală de di-ramnoză. Detalii legate de structura gumei diutan se pot găsi în articolul lui Diltz și colab., "Location of O-acetyl Groups in S-657 Using the Reductive-Cleavage Method," Carbohydrate Research, Vol. 331, pp. 265-270 (2001). Detalii referitoare la prepararea gumei diutan se pot găsi în brevetul U.S. Nr. 5,175,278, care este încorporat prin referință. Se crede că are proprietăți de îngroșare, suspendare și stabilizare în soluții apoase sau neapoase.

**[0102]** Diutanul limpezit se referă la un diutan care are turbiditate sau proprietăți de filtrare îmbunătățite în comparație cu diutanul nelimepezit. În unele aplicări, este posibil ca diutanii limepeziți în mod adecvat să fi fost limepeziți cu enzime

sau altele asemănătoare pentru a se îndepărta structurile celulare reziduale, cum ar fi pereții celulari. Într-unele aplicări, diutanul limpezit în mod corespunzător poate fi produs din tulpini modificate sau obținute prin inginerie genetică sau alte tulpini de bacterii care permit limpezirea diutanului pentru a avea proprietăți funcționale cum ar fi capacitate de filtrare, turbiditate, etc. Pentru utilizarea în prezenta invenție diutanul poate fi diutan limpezit.

**[0103]** O sursă adecvată de diutan este "GEOVIS XT," care este disponibil comercial de la Kelco Oil Field Group, Houston, Texas. Alte exemple de surse adecvate de diutan le pot include pe cele dezvăluite în Brevetul U.S. nr. 5,175,278 și publicațiile de brevet U.S. nr. 2006/0121578, 2006/0199201, 2006/0166836, 2006/0166837, și 2006/0178276, care sunt încorporate aici prin referință.

**[0104]** Un fluid îngroșat cu un diutan poate permite un grad ridicat de flexibilitate a proiectării pentru numeroase aplicații care ar putea beneficia de utilizarea unui fluid care poate fi subțiat prin forfecare cu grad redus de distrugere incluzând, de exemplu împachetarea cu pietriș, pierderea controlului asupra fluidului și reducerea presiunii de fricțiune.

**[0105]** Un fluid îngroșat cu un diutan poate permite o procedură de amestecare simplă și o dezvoltare rapidă a vâscozității într-un număr de fluide pe bază de apă incluzând de exemplu, apa dulce, saramurile de clorură de potasiu sau de sodiu și saramurile de bromură. Polimerul poate fi dispersat rapid într-o fază apoasă fără a se trece printr-un protocol de amestecare complexă sau o perioadă extinsă de hidratare. Ușurința sa de amestecare și hidratare rapidă se aplică pentru apa de mare și saramurile monovalente utilizate în operațiile de completare.

**[0106]** Un fluid îngroșat cu diutan poate conferi suspensii excelente de particule în condiții statice la temperaturi de până la circa 270 °F (132 °C). Este un fluid care se poate subția la forfecare care are o vâscozitate relativ scăzută la viteze de forfecare mari și o vâscozitate ridicată la viteze de forfecare scăzute, care este util în numeroase tipuri de aplicații de tratament.

**[0107]** Deoarece astfel de fluide au o vâscozitate ridicată în condiții de forfecare reduse, acesta poate fi util pentru a suspenda materialele sub formă de particule în mod similar cu un fluid îngroșat cu un polimer reticulat. În plus, vâscozitățile ridicate în condițiile de forfecare scăzute atinse cu aceste încărcături de polimeri pot fi utilizate pentru a ajuta la controlul pierderilor de fluid în timpul

prelucrării și a operațiilor de completare, cu o distrugere redusă a formațiunii.

**[0108]** La concentrații mai scăzute de polimer, fluidul cu diutan poate produce o consistență de „apă șlic” sau o „saramură șlic” pentru a ajuta la reducerea presiunilor de fricțiune la pompare.

**[0109]** Diutanul poate fi furnizat în orice formă care este adecvată pentru un fluid de tratament sau aplicație particularizată. De exemplu, diutanul poate fi furnizat ca un lichid, gel, suspensie sau aditiv solid care este încorporat în fluidul de tratament.

**[0110]** Diutanul poate fi utilizat în orice concentrație adecvată pentru a da reologia dorită a fluidului. De exemplu, diutanul poate fi prezent în fluide într-o concentrație cuprinsă în intervalul de la circa 0,01% la circa 5% în greutate din faza apoasă continuă. De exemplu, concentrația agentului de creștere a vâscozității utilizat pentru fluidele de tratament poate varia de la circa 0,25 livre pe 1.000 galoane de fluid de tratament („lb/Mgal”) la circa 200 lb/Mgal. În alte aplicări, concentrația agentului de creștere a vâscozității inclus în fluidele de tratament poate varia de la circa 10 lb/Mgal la circa 80 lb/Mgal. Într-o altă aplicare, circa 20 livre la circa 70 livre (lb) de polimer solubil în apă pe 1.000 galoane (Mgal) de apă .(echivalent cu circa 2,4 g/L la circa 8,4 g/L).

**[0111]** Într-o aplicare diutanul este într-o concentrație cel puțin suficientă pentru ca fluidul să aibă o vâscozitate aparentă de cel puțin circa 25 mPa•s (cP) la o viteză de forfecare de 511 sec<sup>-1</sup> la hidratarea diutanului. Într-o aplicare, diutanul este într-o concentrație cel puțin suficientă în fluid astfel încât să formeze un gel care se răsfrânge ca o buză.

### **Scleroglucan**

**[0112]** Scleroglucanul este o polizaharidă fungică neutră. Scleroglucanul este un polimer hidrofili, despre care se crede că are tendința de a îngroșa și stabiliza sistemele pe bază de apă prin aceea că le conferă acestora o vâscozitate relativ ridicată, în general mai ridicată decât aceea obținută de exemplu în cazul xantanului, la temperaturi de sau de peste circa 200 °F (93 °C), pentru concentrații identice de compuși activi. Scleroglucanul pare de asemenea a fi mai rezistent la schimbările de pH și temperatură decât xantanul și ca urmare poate conferi o vâscozitate mai stabilă în astfel de condiții. În anumite aspecte, vâscozitatea unui fluid cu scleroglucan poate

fi virtual independentă de pH între un pH de circa 1 și circa 12,5 până la o temperatură limită de circa 270 °F (132 °C). În general, lanțul principal al scheletului polimeric cuprinde unități de (1→3)β-D-glucopiranozil cu o singură grupă de β-D-glucopiranozil atașată la fiecare a treia unitate pe schelet. Scleroglucanul este considerat ca fiind rezistent la degradare, chiar la temperaturi ridicate cum ar fi cele de sau de peste circa 200 °F (93 °C), chiar după, de exemplu 500 zile în apa de mare. Soluții diluate (de exemplu circa 0,5%) pot fi subțiate prin forfecare și sunt stabile până la cel puțin 250 °F (121 °C). De notat că aceste soluții nu sunt acide. Aceste vâscozități ilustrează, printre altele, faptul că scleroglucanul este adecvat pentru îngroșarea fluidelor.

**[0113]** În aplicările în care agentul de gelifiere din prezenta invenție cuprinde scleroglucan, acestea pot include de la circa 10 la circa 200 lb/Mgal scleroglucan.

#### **Săruri și desalifierea în purtător fluid**

**[0114]** Apa pură are o densitate de circa 8,3 ppg. Frecvent este de dorit să se utilizeze un tratament care are o densitate mai ridicată, care poate fi de ajutor pentru controlul puțului. Sărurile anorganice puternic solubile în apă se dizolvă în apă pentru a forma o fază apoasă densă care se poate utiliza în fluidele de tratament pentru a crește densitatea globală a unui fluid utilizat într-un puț.

**[0115]** Performanța unui diutan este afectată semnificativ, printre altele, de conținutul de sare din fluid, și în mod uzual pentru o polizaharidă, de tipul de sare. Performanța unui scleroglucan poate fi afectată în mod similar.

**[0116]** Va urma acum o discuție referitoare la seria Hofmeister, care provine din proprietățile de solubilitate ale polimerilor în soluții de sare. Un exemplu a acestui efect este ilustrat în privința temperaturii la care o soluție de 0,5% de poli(etilenoxid) sau "PEO" având o masă moleculară de  $4 \times 10^6$  devine insolubilă în diferite săruri, în care o concentrație de sare este măsurată în moli de sare pe litru. Bailey and Callard, J. Applied Polymer Sci., 1959; vol 1; pag. 56.

**[0117]** Efectul de salifiere și efectul de desalifiere depind de natura ionilor, în mod special a anionilor și într-o mai mică măsură de cationii implicați. Referitor la Tabelul 1 de mai jos, anionii cei mai eficienți pentru desalifiere progresează, crescător, spre stânga tabelului. Efectul de desalifiere sau capacitatea de a precipita PEO, este observată uzual pentru proteine și polimeri hidrofobi, dar nu pentru

polizaharide cum este xantanul sau guarul. Efectul de salifiere a anumitor săruri cu diutanul conferă o metodă de control a reologiei unui fluid de tratament care conține diutan la temperaturi de peste 80 °C. În ceea ce privește sărurile de potasiu, de exemplu, ordinea de descreștere a efectului de desalifiere este  $\text{SO}_4^{2-} \sim \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ . Tabelul 1 ilustrează progresarea celor mai eficienți anioni de salifiere, crescător, spre dreapta tabelului. Astfel, efectul de “salifiere”, sau capacitatea de a solubiliza PEO, se referă la o solubilitate crescută la adăugarea de sare.

**Tabelul 1: Efectul sărurilor asupra temperaturii de precipitare a PEO în apă**

|                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ←Creșterea precipitării, sau efect de „desalifiere”                                                                                                                              |
| Creștere caotropicală sau efect de „salifiere” →                                                                                                                                 |
| Anioni: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ |

**[0118]** Așa cum este sugerat de numele său, “punctul de opalescență” este temperatura la care un polimer în soluție, cum ar fi o soluție de 0,5% de PEO va deveni insolubil (indicat de schimbarea soluției de la limpede la opalescentă). În apa pură, temperatura la care o soluție de 0,5% de PEO va deveni insolubilă este de circa 98 °C (208 °F). La adăugarea a diferite săruri, această temperatură este scăzută. Cu cât punctul de opalescență a sării este mai scăzut, cu atât PEO este mai puțin solubil în soluție. Seria Hofmeister este bine cunoscută, și se poate face referire de exemplu la, Bailey și Callard, J. Applied Polymer Sci., 1959; vol 1; pag. 56; P. von Hippel și T. Schleich, *Structure & Stability of Biological Macromolecules*, Marcel Dekker New York, 1969 Cap. 6; și M. Salomaki și colab., *Langmuir* (2004) 20, 3679.

**[0119]** Preferabil, sărurile din seria Hofmeister pentru utilizarea în această invenție sunt selectate din grupul care constă din bromuri; alte săruri având un efect mai ridicat de salifiere decât bromura conform seriei Hofmeister așa cum este măsurat de efectul sării asupra punctului de opalescență a poli(etilenoxidului) care are o masă moleculară de  $4 \times 10^6$ ; și oricare combinație în orice proporție a acestora. De asemenea fac parte din scopul invenției anionii cu un efect de salifiere conform seriei Hofmeister cum ar fi iodul, tiocianatul și percloratul, precum și amestecurile de săruri cu diferiți anioni sau cationi.

**[0120]** Cantitatea de sare din soluție este selectată pentru a fi suficientă pentru a da densitatea dorită a fluidului de tratament. Într-un aspect al invenției, se

adaugă o cantitate suficientă de sare la fluidul de tratament pentru a se mări densitatea fluidului de tratament la cel puțin 8,5 lb/gal, în care cel puțin 50% în greutate din sare este selectată din grupul care constă din: (i) săruri bromură, (ii) săruri non-bromură având un efect de salifiere mai ridicat decât bromura conform cu seria Hofmeister așa cum este măsurat prin efectul sării asupra punctului de opalescență a poli(etilenoxidului) care are o masă moleculară de  $4 \times 10^6$ , și (iii) orice combinație în orice proporție a acestora. Preferabil, sarea cuprinde cel puțin 50% în greutate de sare selectată din grupul care constă din bromură de potasiu, bromură de sodiu, bromură de amoniu, bromură de zinc și bromură de calciu.

[0121] Preferabil, mai puțin de 50% în greutate din sare este selectată dintre săruri cum ar fi nitrați, cloruri, formați și sulfati, care tind să fie săruri de desalifiere.

[0122] Mai preferabil și într-o aplicare, concentrația uneia sau mai multor săruri bromură sau săruri având un efect de salifiere conform cu seria Hofmeister de mai sus este cel puțin suficientă pentru a forma o fază apoasă având o densitate mai mare de 10 ppg. Cel mai preferabil, și într-o aplicare, concentrația uneia sau mai multor astfel de săruri este cel puțin suficientă pentru a forma o fază apoasă având o densitate mai mare de circa 11 ppg.

#### **Sursa de acid slab cu eliberare întârziată**

[0123] Așa cum s-a stabilit mai sus, o sursă de acid slab cu eliberare întârziată este selectată și într-o concentrație care permite ca un fluid îngroșat cu un diutan sau un scleroglucan să fie distrus cu acid, dar pH-ul inițial al fazei apoase este de preferință peste circa 6. Acest concept evită ca pH-ul fluidului să cadă la o valoare în care se observă desalifierea unui diutan sau scleroglucan.

#### **pH și acizi**

[0124] Valoarea pH-ului reprezintă aciditatea unei soluții. Potențialul de hidrogen (pH) este definit ca fiind logaritmul negativ în baza 10 a concentrației de hidrogen, reprezentată ca  $[H^+]$  în moli/litru.

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

[0125] Acizii minerali tind să se disocieze în apă cu mai multă ușurință ca acizii organici, pentru a produce ioni de  $H^+$  și scad pH-ul soluției. Acizii organici tind să se disocieze mai lent decât acizii minerali și mai puțin complet.

**[0126]** Tăriile relative ale acizilor pentru acizii Bronsted-Lowry sunt exprimate prin constanta de disociere ( $pK_a$ ). Un acid dat cedează protonul unei baze a unui acid cu o valoare mai ridicată a  $pK_a$ . Bazele unui acid dat vor deprotona un acid cu o valoare a  $pK_a$  mai scăzută. În cazul în care într-o substanță chimică există mai mult de o funcționalitate acidă, o " $pK_a(1)$ " este clar că se referă la prima constantă de disociere.

**[0127]**  $pK_a$ -ul acizilor joacă un rol important în activitățile de mai sus așa cum este redat în **Tabelul 2**.

**Tabelul 2. Tăria acizilor și  $pK_a$**

|                           | Acid                       | Bază             | $pK_a(1)$ |
|---------------------------|----------------------------|------------------|-----------|
| <b>Acizi tari în apă</b>  | $HClO_4$                   | $ClO_4^-$        | -10       |
|                           | $HI$                       | $I^-$            | -10       |
|                           | $H_2SO_4$                  | $HSO_4^-$        | -10       |
|                           | $HBr$                      | $Br^-$           | -9        |
|                           | $HCl$                      | $Cl^-$           | -7        |
|                           | $HNO_3$                    | $NO_3^-$         | -1,4      |
|                           | $H_3O^+$                   | $H_2O$           | -1,74     |
|                           | $CCl_3CO_2H$               | $CCl_3CO_2^-$    | 0,52      |
| <b>Acizi slabi în apă</b> | $HSO_4^-$                  | $SO_4^{2-}$      | 1,99      |
|                           | $H_3PO_4$                  | $H_2PO_4^-$      | 2,12      |
|                           | $CH_2ClCO_2H$              | $CH_2ClCO_2^-$   | 2,85      |
|                           | $HF$                       | $F^-$            | 3,17      |
|                           | $HNO_2$                    | $NO_2^-$         | 3,3       |
|                           | $HCO_2H$ (acid formic)     | $HCO_2^-$        | 3,75      |
|                           | $C_3H_5O_3H$ (acid lactic) | $C_3H_5O_3^-$    | 3,86      |
|                           | $CH_3CO_2H$ (acid acetic)  | $CH_3CO_2^-$     | 4,75      |
|                           | $CH_3CH_2COOH$ (propanoic) | $CH_3CH_2CO_2^-$ | 4,87      |
|                           | $C_5H_5NH^+$               | $C_5H_5N$        | 5,25      |
|                           | $H_2CO_3$                  | $HCO_3^-$        | 6,35      |
|                           | $H_2S$                     | $HS^-$           | 7,0       |
|                           | $NH_4^+$                   | $NH_3$           | 9,24      |
|                           | $HCO_3^-$                  | $CO_3^{2-}$      | 10,33     |
|                           | $CH_3NH_3^+$               | $CH_3NH_2$       | 10,56     |
|                           | $H_2O$                     | $OH^-$           | 15,74     |

**[0128]** Apa ( $H_2O$ ) este baza ionului de hidroniu,  $H_3O^+$ , care are un  $pK_a$  -1,74. Un acid care are un  $pK_a$  mai mic decât ionul de hidroniu,  $pK_a$  -1,74, este considerat un acid tare.

**[0129]** De exemplu, acidul clorhidric ( $HCl$ ) are un  $pK_a$  -7, care este mai mic decât  $pK_a$  al ionului de hidroniu,  $pK_a$  -1,74. Aceasta înseamnă că  $HCl$  va ceda

protonul în mod esențial complet apei pentru a forma cationul  $H_3O^+$ . Din acest motiv HCl este clasificat ca un acid tare în apă. Se poate considera că întregul HCl dintr-o soluție în apă este 100% disociat, ceea ce înseamnă că atât concentrația ionului de hidroniu cât și concentrația ionului de clorură corespund direct cantității adăugate de HCl.

**[0130]** Acidul acetic ( $CH_3CO_2H$ ) are un  $pK_a$  de 4,75, mai mare decât acela al ionului de hidroniu, dar mai mic decât acela al apei în sine, 15,74. Aceasta înseamnă că acidul acetic se poate disocia în apă, dar numai într-o mică măsură. Astfel, acidul acetic este clasificat ca fiind un acid slab.

#### *Precursori ai acizilor slabi*

**[0131]** Preferabil și într-o aplicare, acidul slab este selectat pentru a avea un  $pK_a(1)$  cuprins în intervalul de la circa 2,5 la circa 5,5. Mai preferabil, acidul slab are un  $pK_a(1)$  cuprins în intervalul de la circa 3 la circa 5. Cel mai preferabil acidul slab este selectat din grupul care constă din: acid formic, acid acetic, acid lactic, și orice combinație a acestora.

**[0132]** Preferabil, sursa de acid slab cu eliberare întârziată are o concentrație cel puțin suficientă pentru a elibera cel puțin o concentrație suficientă de acid slab pentru a distruge vâscozitatea fluidului.

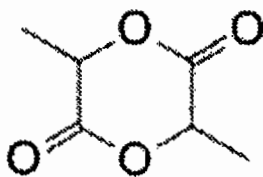
**[0133]** Sursa cu eliberare întârziată este selectată de preferință astfel încât să elibereze în mod esențial tot acidul slab în fluid în mai puțin de 5 zile în condițiile proiectate ale tratamentului unei porțiuni dintr-un puț.

**[0134]** Un exemplu de sursă de acid slab cu eliberare întârziată este un compus chimic care se hidrolizează în apă pentru a produce acidul slab. Viteza de hidroliză a acidului slab va fi dependentă de compusul chimic particularizat care este precursorul de acid și de temperatura proiectată.

**[0135]** Preferabil și într-o aplicare, sursa de acid slab cu eliberare întârziată este selectată din grupul care constă din: esteri de acid formic, acid acetic, sau acid lactic, polilactide, dietilen-diformiat de glicol, și ortoformiat de triizopropil, și orice combinație a acestora.

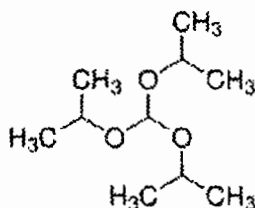
**[0136]** Un exemplu de ester adecvat al acidului lactic este lactida, care este un diester ciclic al acidului lactic. Lactida hidrolizează lent în apă pentru a produce acidul lactic. Desigur, viteza de hidroliză crește odată cu creșterea temperaturii. Un

astfel de precursor de acid poate evita problema desalifierii agentului de gelifiere diutan din fluid și în același timp poate genera acid in-situ pentru a distruge în final polimerul.



Lactidă

[0137] Un alt exemplu de precursor de acid adecvat pentru utilizarea conform invenției este ortoformiatul de triizopropil, care poate fi emulsionat într-un fluid conform invenției și care va suferi hidroliza pentru a genera acid formic in-situ.



Ortoformiat de triizopropil

[0138] Preferabil și într-o aplicare, faza apoasă a fluidului are un pH inițial mai mare de circa 6. Mai preferabil, faza apoasă a fluidului are un pH inițial cuprins în intervalul de la circa 6 la circa 8.

[0139] Preferabil și într-o aplicare, faza apoasă a fluidului nu scade sub circa 3 după ce este introdusă într-o porțiune a puțului.

[0140] Este important de notat că, conceptul dezvăluit de utilizare a unui precursor de acid este o metodă de evitare a deslifierii polimerului de diutan în aplicații pentru un purtător fluid al unui pietriș de împachetare prin întârzierea eliberării acidului în timpul operației de împachetare cu pietriș. Optimizarea concentrației precursorului de acid poate duce la realizarea de distrugerii finale ale fluidului cuprinse în cadrul unui interval de la circa 2 zile la 5 zile.

### **Exemple de Fluid**

[0141] Pentru facilitarea unei mai bune înțelegeri a prezentei invenții, sunt redate următoarele exemple ale unor aspecte ale unor aplicări. Sub nicio formă nu trebuie ca exemplele următoare să fie interpretate în sensul limitării, sau definirii întregului scop al invenției.

[0142] S-a efectuat un studiu al stabilității gelului, pentru geluri de diutan la o încărcare ridicată de gel de 60 lb/Mgal de diutan și cu o densitate ridicată de saramură de 12,0 ppg NaBr. Rezultatele experimentale obținute cu lactat de etil ca un exemplu de precursor de acid comparate cu utilizarea acidului formic au dat rezultate bune.

[0143] Diutanul a fost hidratat după cum urmează. Saramura care s-a utilizat ca fluid de bază s-a filtrat prin utilizarea unui filtru de hârtie WHATMAN™ 50. S-au măsurat 980 ml fluid de bază și s-au adăugat într-un vas de amestecare. Viteza amestecătorului s-a fixat astfel încât s-a format un turbion de circa 1 Țol adâncime, care reduce captarea de aer. S-au adăugat biocide cu spectru larg (0,036 g/L). Apoi s-au adăugat 1,44 g de sare citrat ca agent de chelatizare la fluidul de bază din amestecător pentru a sechestra orice fier liber care poate interfera cu dezvoltarea unei texturi adecvate a gelului. Viteza amestecătorului a fost crescută pe cât posibil spre maximum, cu evitarea captării de aer. Apoi, în turbion s-a adăugat lent cantitatea necesară de diutan. Fluidul a fost amestecat timp de cel puțin 10 minute și cât timp a fost necesar pentru se amesteca pulberea uscată în fluidul de bază, dar pentru a se evita baterea aerului în gel. Din acest moment, gelul a devenit gros. De îndată ce turbionul din gelul care se îngroașă a dispărut datorită îngroșării, amestecătorul s-a închis și gelul a fost lăsat în stare staționară statică pe durata unui timp de hidratare de o oră. Gelul a fost apoi gata de procesarea ulterioară prin forfecare și filtrare la viteză ridicată a amestecătorului.

[0144] După hidratarea diutanului, s-au adăugat 20 gal/Mgal de derivat sulfonat de benzen, oxibis-, tetrapropilenă ca non-emulgator.

[0145] Rezultatele experimentale obținute cu lactat de etil ca exemplu de precursor de acid, în comparație cu cele obținute la utilizarea de acid formic, au dat rezultate bune la 93 °C (200 °F), așa cum este arătat în Tabelul 3.

**Tabelul 3. Rezultate experimentale**

| Test #                | 1                       | 2              |
|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Temperatură           | 93 °C (200 °F)          | 93 °C (200 °F) |
| Saramură și densitate | 12,0 ppg NaBr           | 12,0 ppg NaBr  |
| Încărcare cu diutan   | 60 lb/Mgal              | 60 lb/Mgal     |
| Acid formic (95%)     | 6,0 ml/l (6,0 gal/Mgal) | Lipsă          |

|                       |             |                               |
|-----------------------|-------------|-------------------------------|
| Lactat de etil (100%) | Lipsă       | 8,8 ml/l (8,8 gal/Mgal)       |
| Observații            | Desalifiere | Lipsă bulgări sau desalifiere |

**[0146]** Concentrația lactatului de etil (8,8 ml/l) în testul #2 eliberează 7,0 g de acid lactic. Acesta a fost echivalent cu o concentrație de acid formic utilizat în testul #1. Valoarea pKa a acidului formic și a acidului lactic este aproape aceeași, astfel încât aceștia au o aciditate similară.

**[0147]** Lactatul de etil prezintă siguranță la manipularea pe teren. Punctul de fierbere al lactatului de etil este de 151-155 °C (304-311 °F), în timp ce punctul de fierbere al acidului formic este de 100,8 °C (213 °F) și este un lichid cu miros înțepător. Lactatul de etil este cunoscut ca fiind un precursor de acid pentru utilizarea într-un domeniu de temperatură de la 185 °F (85 °C) la 266 °F (130 °C).

#### **Exemple de materiale solide sub formă de particule**

**[0148]** Diutanul poate fi utilizat pentru îngroșarea fluidelor de tratament pentru diferite aplicații, incluzând fără limitare, transportul unui solid sub formă de particule într-o porțiune a unui puț. Un solid sub formă de particule poate fi selectat pentru diferite scopuri, cum ar fi acela de a fi agent de susținere într-o operație de fracturare hidrolică sau de a fi pietriș într-o operație de împachetare cu pietriș.

#### ***Agent de susținere pentru fracturarea hidrolică***

**[0149]** O fractură nou creată sau nou extinsă va tinde să se închidă după oprirea pomparei fluidului de fracturare. Pentru prevenirea închiderii fracturării, uzual se plasează un material în fractură pentru a menține fractura susținută deschisă și pentru a conferi o conductivitate mai ridicată fluidului decât aceea a matricei formațiunii. Un material folosit în acest scop este denumit agent de susținere.

**[0150]** Un agent de susținere este sub forma unui solid sub formă de particule, care poate fi suspendat în fluidul de fracturare, transportat la adâncime, și depozitat în fractură pentru a forma o umplutură de susținere. Umplutura de susținere sprijină fractura într-o stare deschisă, asigurând totodată curgerea fluidului grație permeabilității umpluturii. Umplutura de susținere din fractură asigură o permeabilitate mai mare pentru ca petrolul sau gazul să ajungă la gaura puțului, în

comparație cu permeabilitatea matricei care înconjoară formațiunea subterană. Această cale de curgere cu permeabilitate mai ridicată mărește producția de petrol și gaz din formațiunea subterană.

**[0151]** Un material sub formă de particule destinat utilizării ca agent de susținere este selectat în mod uzual pe baza caracteristicilor intervalului de dimensiuni, a rezistenței la sfărâmare și a stabilității solidului în tipurile de fluide care se întâlnesc sau sunt utilizate în puțuri. Preferabil, un agent de susținere nu trebuie să se topească, să se dizolve sau să se degradeze într-un alt mod din starea sa solidă în condițiile de adâncime.

**[0152]** Agentul de susținere este selectat pentru a avea o dimensiune adecvată pentru a menține fractura în formă deschisă și pentru a forma un pod peste întinderea fracturii preconizată a fi creată prin condițiile de fracturare și fluidul de fracturare. Dacă agentul de susținere este prea mare, el nu va trece cu ușurință într-o fractură și se va cerne prea devreme. Dacă agentul de susținere este prea mic, el nu va conferi conductivitate fluidului pentru a îmbunătăți producția. Vezi, de exemplu, W.J. McGuire și V.J. Sikora, "The Effect of Vertical Fractures on Well Productivity," *Trans., AIME* (1960) 219, 401-403. În cazul fracturării unui rezervoarelor relativ permeabil sau chiar a rezervoarelor impermeabile la gaz, o umplutură de sprijin trebuie să confere o permeabilitate mai ridicată decât aceea a matricei formațiunii. În cazul fracturării formațiunilor cu permeabilitate ultra-scăzută, cum ar fi formațiunile de șisturi, o umplutură de susținere trebuie să confere o permeabilitate mai mare decât cea a fracturilor care apar în mod natural sau a altor micro-fracturi de complexitatea fracturii.

**[0153]** Dimensiunile adecvate ale materialului sub formă de particule care se utilizează ca agent de susținere sunt în mod tipic cuprinse în intervalul de la circa 8 la circa 100 Mesh Standard U.S.. Un agent de susținere tipic are dimensiunea nisipului care este definit geologic ca având o dimensiune maximă care variază de la circa 0,06 milimetri până la circa 2 milimetri (mm). (Următoarea clasă de dimensiune mai mică de particule, sub nisip, este nămolul, care este definit ca având cea o dimensiune maximă care variază de la mai puțin de circa 0,06 mm, în jos până la circa 0,004 mm.) Așa cum se utilizează aici, agent de susținere nu semnifică sau se referă la solide în suspensie, nămol, particule fine sau alte tipuri de materiale solide sub formă de particule mai mici de circa 0,06 mm (circa 230 Mesh Standard U.S.). În

plus, nu înseamnă că se referă la materiale sub formă de particule care sunt mai mari de circa 3 mm (circa 7 Mesh Standard U.S.).

**[0154]** Agentul de susținere este suficient de puternic, adică, are o rezistență suficient de mare la comprimare sau rezistență la sfărâmare, pentru a susține fractura deschisă fără a fi deformat sau sfărâmat de forța de închidere a fracturii din formațiunea subterană. De exemplu, un material de sprijin care se sfărâmă sub forța de închidere, un agent de susținere de 20/40 mesh are de preferință o rezistență la sfărâmare API de cel puțin 4.000 psi a forței de închidere pe baza 10% particule fine sfărâmate conform procedurii API RP-56. Un material de sprijin de 12/20 are preferabil o rezistență la sfărâmare API de cel puțin 4.000 psi rezistență la închidere pe baza a 16% particule fine sfărâmate conform cu procedura API RP-56. Această performanță corespunde unui agent de susținere cu rezistență medie la sfărâmare, în timp ce un agent de susținere cu rezistență foarte ridicată la sfărâmare va fi de circa 10.000 psi. Pentru comparație, de exemplu un material de susținere de 100 mesh pentru utilizarea într-o formațiune cu permeabilitate ultra-scăzută, cum ar fi șisturile, are de preferință o rezistență la sfărâmare API de cel puțin 5.000 psi forță de închidere pe baza a 6% particule sfărâmate fine. Cu cât presiunea de închidere a formării aplicației de fracturare este mai ridicată, cu atât este mai mare rezistența necesară a agentului de sprijin. Forța de închidere depinde de un număr de factori cunoscuți în domeniu, incluzând adâncimea formațiunii.

**[0155]** În plus, un agent de susținere adecvat trebuie să fie stabil în timp și să nu se dizolve în fluidele care se întâlnesc de regulă în mediul unui puț. De preferință, un material de susținere este selectat astfel încât să nu se dizolve în apă sau petrol brut.

**[0156]** Materialele adecvate ca agenți de susținere includ, dar nu se limitează la, nisip silicios, coji de nucă măcinate, sămburi de fructe măcinați, bauxită sinterizată, sticlă, materiale plastice, materiale ceramice, lemn prelucrat, materiale compozite, materiale sub formă de particule acoperite și orice combinație a celor anterioare. Amestecuri de diferite feluri și dimensiuni de agenți de susținere pot fi de asemenea folosite.

**[0157]** În rezervoarele convenționale, un agent de susținere poate avea în mod obișnuit o dimensiune medie cuprinsă într-un interval de la circa 20 la circa 100 Mesh Standard U.S. Pentru un agent de susținere sintetic, dimensiunea medie

obișnuită are o dimensiune medie situată oriunde în intervalul de la circa 8 la circa 100 U.S. Mesh Standard.

**[0158]** Concentrația de agent de susținere dintr-un fluid de tratament depinde de natura formațiunii subterane. Cum natura formațiunilor subterane diferă mult, concentrația de agent de susținere din fluidul de tratament poate fi cuprinsă în intervalul de la circa 0,03 kilograme la circa 12 kilograme de agent de susținere pe litru de fază lichidă (de la circa 0,1 lb/gal la circa 25 lb/gal).

*Pietriș pentru împachetarea cu pietriș*

**[0159]** Materialul sub formă de particule utilizat pentru acest scop este denumit ca "pietriș." În domeniul petrolului și al gazelor, și așa cum se utilizează aici, termenul "pietriș" se referă la particule relativ mari clasificate în dimensiunea nisipului, adică, particule variind ca diametru de la circa 0,1 mm până la circa 2 mm. În general, în împachetarea cu pietriș se utilizează un material sub formă de particule având proprietățile, inclusiv stabilitatea chimică, ale unui agent de susținere cu rezistență mică. Un exemplu de material folosit în mod uzual pentru împachetarea cu pietriș este nisipul cu dimensiuni ale particulelor situate într-un interval adecvat.

*Materiale sub formă de particule acoperite*

**[0160]** În unele aplicații de agent de susținere sau împachetare cu pietriș, particulele pot fi acoperite cu un material rășinos. Termenul "acoperit" nu implică niciun grad special de acoperire a materialului sub formă de particule, care acoperire poate fi parțială sau completă.

**[0161]** Pentru diferite scopuri, materialele sub formă de particule, ca pietrișul, pot fi de asemenea acoperite cu anumite tipuri de materiale, inclusiv rășini, agenți de mărire a aderenței și altele asemenea. De exemplu, un agent de mărire a aderenței poate fi de ajutor pentru particulele fine și rășinile pot fi de ajutor pentru a mări conductivitatea (de exemplu curgerea fluidului) prin împachetarea de pietriș.

**[0162]** Așa cum se utilizează aici, termenul "material rășinos" reprezintă un material care este un lichid vâscos și are o caracteristică de lipire sau lipiciozitate când este testat în condiții standard de laborator. Un material rășinos poate include o rășină, un agent de mărire a aderenței și orice combinație a acestora în orice proporție. Rășina poate include o rășină reticulabilă.

### **Alți aditivi pentru fluide**

[0163] În anumite aplicări, fluidele de tratament pot cuprinde de asemenea opțional alți aditivi folosiți în mod uzual în fluide, cum ar fi cei selectați din grupul care constă din agenți tensioactivi, bactericide, aditivi de control al pierderii de fluid, stabilizatori, agenți de chelatizare, inhibitori de tartru, inhibitori de coroziune, inhibitori de hidratare, stabilizatori de argilă, substitute de sare (cum ar fi clorura de trimetilamoniu) modificatori ai permeabilității relative (cum ar fi HPT-1™ disponibil comercial de la Halliburton Energy Services, Duncan, Oklahoma), captatori de sulfură, fibre, nanoparticule și orice combinație a acestora. Desigur, aditivii trebuie să fie selectați astfel încât să nu interfereze cu scopul fluidului.

### **Metode de tratare a puțului cu fluid**

[0164] Conform unei alte aplicări a invenției, este furnizată o metodă de tratare a unui puț, metoda incluzând etapele de: formare unui fluid de tratament conform invenției; și introducerea fluidului de tratament în puț.

[0165] Un fluid poate fi preparat la locul de lucru, preparat la o platformă sau unitate înainte de a fi utilizat, sau anumite componente ale fluidului pot fi pre-amestecate înainte de utilizare și apoi transportate la locul de lucru. Anumite componente ale fluidului pot fi furnizate ca un “amestec uscat” pentru a fi combinat cu fluidul sau alte componente înainte sau în timpul introducerii fluidului în puț.

[0166] În anumite aplicări, prepararea unui fluid se poate efectua la locul de lucru printr-o metodă care este caracterizată ca fiind “pe fugă.” Termenul “pe fugă” este utilizat aici pentru a include metode de combinare a două sau mai multe componente, în care un curent de curgere a unui element este introdus continuu în curentul de curgere a unui alt component astfel încât curenții se combină și se amestecă între timp continuând să curgă ca un singur curent ca parte a tratamentului în curs de desfășurare. O astfel de amestecare poate fi de asemenea descrisă ca amestecare în “timp real”.

[0167] Frecvent, etapa de eliberare a unui fluid într-un puț are loc într-o perioadă de timp relativ scurtă după formarea fluidului, de exemplu, în decurs de mai puțin de 30 minute la o oră. Mai preferabil, etapa de eliberare a fluidului este imediat după etapa de formare a fluidului care este “pe fugă”.

**[0168]** Trebuie să se înțeleagă că etapa de eliberare a unui fluid într-un puț poate include în mod avantajos utilizarea uneia sau mai multor pompe de fluid.

**[0169]** Într-o aplicare, etapa de introducere are o viteză și o presiune sub presiunea de fracturare a zonei de tratament.

**[0170]** Într-o aplicare, etapa de introducere cuprinde introducerea în condiții de fracturare a zonei de tratament. Fluidul se introduce în zona de tratament cu o viteză și la o presiune care sunt cel puțin suficiente pentru a fractura zona.

**[0171]** Într-o aplicare, etapa de introducere cuprinde introducerea în condiții pentru împachetarea cu pietriș a zonei de tratament.

**[0172]** După etapa de introducere a unui fluid care cuprinde, metoda include de preferință o etapă în care este fluidul este lăsat un timp pentru a se distruge în puț. Aceasta are loc de preferință în timp în condițiile proiectate pentru porțiunea de puț sau zona în care a fost amplasat fluidul de tratament.

**[0173]** Într-o aplicare, etapa de curgere înapoi este în decurs de 7 zile de la etapa de introducere. Într-o altă aplicare, etapa de curgere înapoi este în decurs de 5 zile de la etapa de introducere. Cel mai preferabil, etapa de curgere înapoi este cuprinsă într-un interval de la circa 2 zile la circa 5 zile de la etapa de introducere.

**[0174]** Preferabil, după oricare astfel de tratament al unui puț, obiectivul dorit este acela de a se obține o etapă de producere a hidrocarburilor din formațiunea subterană.

#### **Controlul nisipului și împachetarea cu nisip**

**[0175]** Un exemplu de metodă de tratament care poate beneficia de proprietățile reologice ale unui fluid îngroșat cu diutan este împachetarea cu pietriș.

**[0176]** Împachetarea cu pietriș este folosită uzual ca metodă de control al nisipului, pentru a preveni producerea sau formarea nisipului sau a altor materiale sub formă de particule fine dintr-o formațiune subterană slab consolidată. În acest context, materialele sub formă de particule "fine" sunt particule mici, având în mod tipic un diametru de 43 de microni sau mai mic, care au o tendință de a curge prin formațiune odată cu producția de hidrocarburi. Cele mai fine au tendința de a astupa spațiile mici ale porilor din formațiune și de a bloca curgerea petrolului. Cum toată hidrocarbura curge de la o regiune relativ mare împrejurul găurii de puț spre o regiune relativ mică împrejurul găurii de puț, particulele fine au o tendință de a deveni

împachetate compact și de a ecrana sau astupa regiunea care se găsește în imediata vecinătate împrejurul găurii de puț. Mai mult, particulele fine sunt puternic abrazive și pot fi distrugătoare pentru echipamente și operații de pompare și altele operații din zona petrolieră.

**[0177]** Amplasarea unui material sub formă de particule relativ mai mari în apropierea găurii de puț ajută la filtrarea nisipului sau a particulelor fine și previne curgerea acestora în puț odată cu fluidele produse. Obiectivul principal este acela de a stabili formațiunea concomitent cu minimizarea prejudiciului adus productivității puțului.

**[0178]** Într-un tip uzual de împachetare cu pietriș, este amplasat un ecran mecanic în gaura de puț și inelul înconjurător este împachetat cu un material granulat cu o dimensiune specifică mai mare, destinat să prevină trecerea sau formarea de nisip sau de alte particule fine. Ecranul susține pietrișul în spate în timpul curgerii înapoi. Este de asemenea uzual, de exemplu, să se împacheteze cu pietriș după o procedură de fracturare, și o astfel de procedură combinată este denumită ca "împachetare frac."

**[0179]** O cernere este o condiție întâlnită în decursul unor operații de împachetare cu pietriș, în care regiunea de tratament nu mai poate accepta alt pietriș de împachetare (nisip mai mare). În condiții ideale, aceasta ar trebui să aibă semnificația că întregul spațiu gol a fost umplut cu succes cu pietriș. Totuși, dacă cernerea se produce mai devreme decât este așteptat în tratament, aceasta poate indica faptul că s-a produs un tratament incomplet și prezența unor goluri nedorite în zona de tratament.

**[0180]** La fel ca în cazul amplasării unui agent de susținere într-o formațiune subterană în timpul fracturării hidraulice, în împachetarea cu nisip, un fluid îngroșat poate fi utilizat pentru a ajuta la transportul și la amplasarea pietrișului în puț.

**[0181]** Metodele de împachetare cu pietriș pot include o etapă de proiectare sau stabilire a unui tratament de împachetare cu pietriș pentru o zonă de tratament a unei formațiuni subterane. Conform unei aplicări, etapa de proiectare poate include: (a) stabilirea temperaturii proiectate și a presiunii proiectate; (b) stabilirea volumului de pompare proiectat total al unuia sau mai multor fluide de tratament care trebuie să fie pompate în zona de tratament; (c) stabilirea timpului și a vitezei de pompare; (d) proiectarea fluidului de tratament, incluzând compoziția sa și caracteristicile

reologice; (e) proiectarea pH-ului fazei continue a fluidului de tratament, dacă este pe bază de apă; (f) stabilirea dimensiunii pietrișului; și (g) proiectarea încărcării cu pietriș a fluidului.

### **Concluzie**

**[0182]** Ca urmare, prezenta invenție este bine adaptată pentru a atinge finalitățile și avantajele menționate, precum și pe acelea care sunt inerente aici.

**[0183]** Fluidele exemplificative dezvăluite aici pot afecta direct sau indirect unul sau mai multe componente sau piese de echipament asociate cu prepararea, eliberarea, recaptarea, recircularea, reutilizarea sau înlăturarea fluidelor dezvăluite. De exemplu, fluidele dezvăluite pot afecta direct sau indirect unul sau mai multe amestecătoare, echipament de amestecare asociat, gropi de noroi, facilități sau unități de depozitare, separatoare de fluid, schimbătoare de căldură, senzori, dispozitive de calibrare, pompe, compresoare și altele asemenea, utilizate pentru generarea, depozitarea, monitorizarea, reglarea sau recondiționarea fluidelor exemplificative. Fluidele dezvăluite pot de asemenea afecta direct sau indirect orice echipament de transport sau eliberare utilizat pentru a transporta fluidele la locul unui puț sau în adâncime, cum ar fi, de exemplu, orice vase de transport, conducte, țevi, camioane, tuburi sau țevi utilizate pentru a muta fluent fluidele de la un amplasament la altul, orice pompe, compresoare sau motoare (de exemplu la partea de sus sau la adâncime) utilizate pentru a pune fluidele în mișcare, și orice supape sau articulații asociate utilizate pentru a regla presiunea sau viteza de curgere a fluidelor și orice senzori (anume de presiune și temperatură), dispozitive de calibrare sau combinații ale acestora și altele asemenea. Fluidele dezvăluite pot de asemenea afecta direct sau indirect diferite echipamente și unelte de adâncime care pot intra în contact cu substanțele chimice/fluidele cum ar fi, dar fără a se limita la, coloane de foraj, tubulaturi flexibile, țeavă de foraj, gulere de foraj, motoare de noroi, motoare sau pompe de adâncime, flotoare, unelte MWD/LWD și echipament telemetric corelat, capete de burghiu (incluzând con cu role, PDC, diamant natural, deschizătoare de gaură, alezoare și biți de perforare) senzori, sau senzori distribuiți, schimbătoare de căldură de adâncime, valve și dispozitive de acționare corespunzătoare, sigilii de scule, împachetări și alte dispozitive sau componente de izolare pentru gaura de puț și altele asemenea.

**[0184]** Aplicările particularizate dezvăluite aici sunt numai ilustrative, și prezenta invenție poate fi modificată și aplicată practic în diferite moduri dar care sunt echivalente, așa cum este evident pentru o persoană de specialitate în domeniul care beneficiază de învățămintele de aici. Este ca urmare evident că aplicările ilustrative particularizate dezvăluite mai sus pot fi adaptate sau modificate și toate aceste astfel de variațiuni sunt considerate ca făcând parte din scopul prezentei invenții.

**[0185]** Diferitele elemente sau etape conform cu elementele dezvăluite pot fi combinate în mod avantajos sau aplicate practic împreună în diferite combinații sau subcombinații de elemente sau secvențe de etape, pentru a se mări eficiența și beneficiile care se pot obține din invenție.

**[0186]** Se va putea aprecia că una sau mai multe dintre aplicările de mai sus pot fi combinate cu una sau mai multe alte aplicări, dacă nu este stabilit explicit în mod contrar.

**[0187]** Invenția dezvăluită aici în mod ilustrativ poate fi aplicată practic în mod convenabil în absența oricărui element sau etapă care nu este dezvăluită sau revendicată specific.

**[0188]** Mai mult, nu se intenționează să se aducă nicio limitare la detaliile de construcție, compoziție, proiect sau etape prezentate aici, altele decât cele descrise în revendicări.

## **REVENDICĂRI**

### **1. Fluid care cuprinde:**

- (i) apă;
  - (ii) una sau mai multe săruri selectate din grupul care constă din săruri care sunt halogenuri de metal alcalin, săruri care sunt halogenuri de metal alcalino-pământos și orice combinație a acestora;
  - (iii) un agent de îngroșare selectat din grupul care constă din diutan, un derivat de diutan, scleroglucan, un derivat de scleroglucan, și orice combinație a acestora; și
  - (iv) o sursă de acid slab cu eliberare întârziată;
- în care pH-ul inițial al fluidului este de cel puțin 6.

### **2. Fluid conform revendicării 1, în care fluidul este un fluid pe bază de apă.**

**3. Fluid conform revendicării 1, în care numita una sau mai multe săruri cuprinde: o sare bromură.**

**4. Fluid conform revendicării 1, în care numita una sau mai multe săruri este într-o concentrație cel puțin suficientă pentru a furniza o soluție apoasă având o densitate mai mare de 10 ppg.**

**5. Fluid conform revendicării 1, în care diutanul este într-o concentrație cel puțin suficientă în fluid astfel încât fluidul să aibă o vâscozitate aparentă de cel puțin circa 25 mPa·s (cP) la o viteză de forfecare de 511 sec<sup>-1</sup> la hidratarea diutanului.**

**6. Fluid conform oricăreia dintre revendicările 1-5, în care acidul slab are un pKa cuprins în intervalul de la circa 2,5 la circa 5,5.**

**7. Fluid conform oricăreia dintre revendicările 1-5, în care sursa de acid slab cu eliberare întârziată este selectată din grupul care constă din: esteri de acid formic, acid acetic, sau acid lactic, polilactide, diformiat de dietilen-glicol, și ortoformiat de triizopropil, și orice combinație a acestora.**

**8.** Fluid conform oricăreia din revendicările 1-5, în care sursa de acid slab cu eliberare întârziată este într-o concentrație cel puțin suficientă pentru a distruge vâscozitatea fluidului.

**9.** Fluid conform oricăreia dintre revendicările 1-5, în care pH-ul inițial al fluidului este cuprins în intervalul de la circa 6 la circa 7.

**10.** Fluid conform oricăreia dintre revendicările 1-5, în care fluidul cuprinde în plus un material solid sub formă de particule.

**11.** Metodă de tratament al unui porțiuni dintr-un puț, metoda cuprinzând etapele de:

(A) formare a unui fluid care cuprinde:

(i) apă;

(ii) una sau mai multe săruri selectate din grupul care constă din săruri care sunt halogenuri de metal alcalin, săruri care sunt halogenuri de metal alcalino-pământos și orice combinație a acestora;

(iii) un agent de îngroșare selectat din grupul care constă din diutan, un derivat de diutan, scleroglucan, un derivat de scleroglucan, și orice combinație a acestora; și

(iv) o sursă de acid slab cu eliberare întârziată;

în care un pH inițial al fluidului este de cel puțin 6; și

(B) introducerea a fluidului în porțiunea puțului.

**12.** Metodă conform revendicării 11, în care fluidul este un fluid pe bază de apă.

**13.** Metodă conform revendicării 11, în care numita una sau mai multe săruri cuprinde: o sare bromură.

**14.** Metodă conform revendicării 11, în care numita una sau mai multe săruri este într-o concentrație cel puțin suficientă pentru a furniza o soluție apoasă având o densitate mai mare de 10 ppg.

**15.** Metodă conform revendicării 11, în care diutanul este într-o concentrație cel puțin suficientă în fluid astfel încât fluidul să aibă o vâscozitate aparentă de cel puțin circa 25 mPa·s (cP) la o viteză de forfecare de 511 sec<sup>-1</sup> la hidratarea diutanului.

**16.** Metodă conform oricăreia dintre revendicările 11-15, în care acidul slab are un pKa cuprins în intervalul de la circa 2,5 la circa 5,5.

**17.** Metodă conform oricăreia dintre revendicările 11-15, în care sursa de acid slab cu eliberare întârziată este selectată din grupul care constă din: esteri de acid formic, acid acetic, sau acid lactic, polilactide, diformiat de dietilen-glicol, și ortoformiat de triizopropil, și orice combinație a acestora.

**18.** Metodă conform oricăreia din revendicările 11-15, în care sursa de acid slab cu eliberare întârziată este într-o concentrație cel puțin suficientă pentru a distruge vâscozitatea fluidului.

**19.** Metodă conform oricăreia dintre revendicările 11-15, în care pH-ul inițial al fluidului este cuprins în intervalul de la circa 6 la circa 7.

**20.** Metodă conform oricăreia dintre revendicările 11-15, în care fluidul cuprinde în plus un material solid sub formă de particule.

**21.** Metodă conform revendicării 20, în care metoda cuprinde în plus etapa de: formare a unei împachetări cu pietriș în porțiunea puțului.