



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00384**

(22) Data de depozit: **21.04.2011**

(41) Data publicării cererii:  
**30.10.2012** BOPI nr. **10/2012**

(71) Solicitant:  
• OMV PETROM S.A., STR.CORALILOR  
NR.22, SECTOR 1, (PETROM CITY),  
BUCHUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• RĂDULESCU GABRIELA,  
STR. VICTORIEI NR. 4, BL. GARSONIERE,  
ET. 3, AP. 58, CÂMPINA, PH, RO;  
• COMSA ION, STR. MALUROASA NR. 361,  
BREBU, PH, RO;  
• PANAIT EMIL GHEORGHE,  
SAT INOTEȘTI NR.581, COLCEAG, PH, RO

### (54) **COMPOZIȚIE ACIDĂ GELATĂ PENTRU ACIDIZAREA SONDELOR**

#### (57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție acidă sub formă de gel, utilizată la acidizarea unei formațiuni poroase carbonatice, care conține în micropori rezerve de hidrocarburi cu temperatură medie, din care sunt exploataate hidrocarburi prin niște sonde de exploatare, în vederea creșterii producției de țări și gaze. Compoziția conform inventiei este constituită din acid clorhidric în concentrație de 12...15%, de preferință 13%, un dezemulsionant ECOSTIM în concentrație de

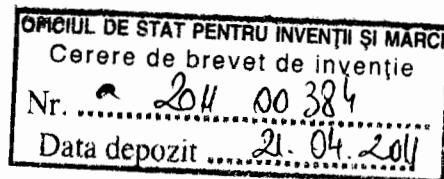
1...2%, de preferință 1%, un inhibitor de coroziune în concentrație de 0,5...1%, de preferință 0,5%, acid acetic glacial în procent de 5...7%, de preferință 5%, și biopolimer constând din gumă de xantan, în concentrație de 1,2...1,6%, de preferință 1,4%.

Revendicări: 1

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## COMPOZIȚIE ACIDĂ GELATĂ PENTRU ACIDIZAREA SONDELOR

Invenția se referă la o compoziție de soluție acidă gelată folosită la acidizarea de matrice a zăcămintelor carbonatice de hidrocarburi, exploataate prin sonde, în vederea creșterii producției de țitei și gaze.

Acidizarea de matrice a formațiunilor poroase carbonatice ce conțin rezerve de hidrocarburi (țitei și gaze) în micropori și care sunt exploataate prin gaura de sondă, este o metodă de stimulare folosită frecvent pentru creșterea producției de hidrocarburi extrase din zăcământ. Tehnica constă în pomparea în zăcământ, prin gaura de sondă, a unui volum stabilit dintr-o soluție acidă complexă a unui acid anorganic neoxidant, cum ar fi acidul clorhidric, cu o presiune sub cea care ar duce la fisurarea formației (sub valoarea gradientului minim de fisurare), dar suficientă pentru a forța acidul să intre în formațiunea productivă, unde reacționează cu componente minerali solubili în acid cum ar fi calcarele și dolomitele. În timpul operației de acidizare sunt create căi de curgere noi pentru fluidele din zăcământ, sau sunt lărgite căile de comunicație deja existente, stimulând astfel producția fluidelor extrase din zăcământ la suprafață.

Una din problemele frecvent întâlnite în operațiile de acidizare de matrice este pătrunderea insuficientă a formației productive de către acid. Este de dorit ca acidul neconsumat să pătrundă în formație pe o rază cât mai mare în jurul găurii de sondă pentru a obține beneficii maxime în urma operației de acidizare. De regulă, acidul se consumă aproape în totalitate în zona din imediata vecinătate a găurii de sondă, neputind crea canale de curgere a fluidelor din zăcământ pe o adâncime mai mare în interiorul formației, pentru a înlătura eventualele blocaje existente mai în profunzime și a asigura creșterea producției sondei. Severitatea problemei crește cu creșterea temperaturii din zăcământ, deoarece reactivitatea acidului cu rocile carbonatice crește cu temperatura. Slaba pătrundere a acidului în formație poate fi agravată și de filtrarea acidului în zonele mai poroase ale formației productive, lăsând zonele cu porozitate și permeabilitate scăzută neatacate de acid, adică exact cele care ar trebui stimulat.

Pentru diminuarea problemelor prezentate mai sus și creșterea eficienței operațiilor de acidizare de matrice a formațiunilor poroase carbonatice cu temperaturi medii, soluția propusă prin prezenta inventie este utilizarea unei compozиții de soluție acidă gelată, pe baza de biopolymer.

Compoziția conform inventiei conține un biopolimer de tipul gumă de xantan ca agent de vâscoșare a soluției acide clasice, care duce la creșterea considerabilă a vâscozității soluției acide. Creșterea vâscozității soluției acide duce la întârzierea vitezei de reacție a acidului cu roca carbonatică, permitând acidului nereacționat să pătrundă mult mai adînc în formație în timpul injectării. Tot prin gelarea soluției acide scade filtrarea și canalizarea acidului exclusiv în zonele cu permeabilitate și porozitate mai mare, permitând împrăștirea acidului și în zonele cu permeabilitate și porozitate mai mică, la care este cel mai important a se efectua stimularea, pentru favorizarea curgerii fluidelor.

După ce acidul vâscos este injectat în zona dorită, vâscozitatea gelului acid trebuie să scadă pentru a permite acidului să reacționeze cu formația carbonatică, în vederea creerii de noi spatii de curgere sau lărgirii căilor de curgere a fluidelor din strat în sondă existente, dar și pentru a permite îndepărțarea ușoară a soluției acide consumate după terminarea operației, îndepărând totodată riscul de blocare a porilor formației.

Guma de xantan este o polizaharidă în sine cunoscută, obținută prin fermentarea glucozei, sucrozei sau lactozei, în prezența bacteriei *Xanthomonas Campestris*. După perioada de fermentare, polizaharida este precipitată din mediul de formare cu alcool izopropilic, uscată și macinată până la obținerea unei pulberi fine.

Compoziția de soluție acidă gelată se obține prin introducerea într-o soluție de acid clorhidric, sub agitare continuă, a unui dezemulsionant, a unui inhibitor de coroziune, a unui acid organic, de preferință acid acetic glacial, având funcția de component tampon pentru acidul clorhidric și un polimer gumă de xantan, ca agent de gelare a soluției acide. Adăugarea biopolimerului se face gradat, în cantități mici, pentru a evita aglomerarea acestuia în soluție, după care se continuă agitarea circa 30 minute, pentru hidratarea completă a biopolimerului și obținerea vâscozității optime a soluției acide gelată.

Compoziția soluției acide gelată conform inventiei alcătuită din apă, acid clorhidric în concentrație de 12÷15%, de preferință 13%, un dezemulsionant în concentrație de 1÷2%, de preferință 1%, un inhibitor de coroziune în concentrație de 0,5÷1%, de preferință 0,5%, acid acetic glacial în procent de 5÷7%, de preferință 5% și biopolimerul gumă de xantan în concentrație de 1,2÷1,6%, de preferință 1,4%.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare în laborator și un exemplu de aplicare la sondă a compoziției de soluție acidă gelată care ilustrează prezenta inventie.

#### Exemplul 1

Compoziție de soluție acidă gelată preparată în laborator alcătuită din 13% HCl, 1% dezemulsionant de tipul ECOSTIM, 0,5% inhibitor de coroziune de tipul CRONOX 242, 5% acid acetic glacial, 1,4% biopolimer gumă de xantan.

A fost măsurată în laborator vâscozitatea compoziției de soluție acidă gelată la temperaturile de zăcământ de  $65^{\circ}\text{C}$  și  $70^{\circ}\text{C}$ , la 12 trepte de viteze de forfecare cuprinse între  $24,3 \text{ s}^{-1}$  și  $1312 \text{ s}^{-1}$ , utilizând reoviscozimetru RV2. Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Viteza de forfecare, $\text{s}^{-1}$	Viscozitate (cP) la $65^{\circ}\text{C}$	Viscozitate (cP) la $70^{\circ}\text{C}$
24.3	892.9	799
48.6	505.2	423
121.5	245.0	202
145.8	203.6	172
218.7	141.0	125.4
243.0	131.5	115
364.5	94.0	85.0
437.4	82.3	75.0
656.0	60.1	54.0
729.0	55.61	49.3
1312.0	35.5	32.0

A fost determinată în laborator stabilitatea compoziției de soluție acidă gelată în timp (timpul în care gelul acid își menține o vâscozitate mai mare de 20 cP), la temperaturile de zăcământ de  $65^{\circ}\text{C}$  și  $70^{\circ}\text{C}$ , la o viteză de forfecare de  $437,5 \text{ s}^{-1}$ , utilizând reoviscozimetru RV2.

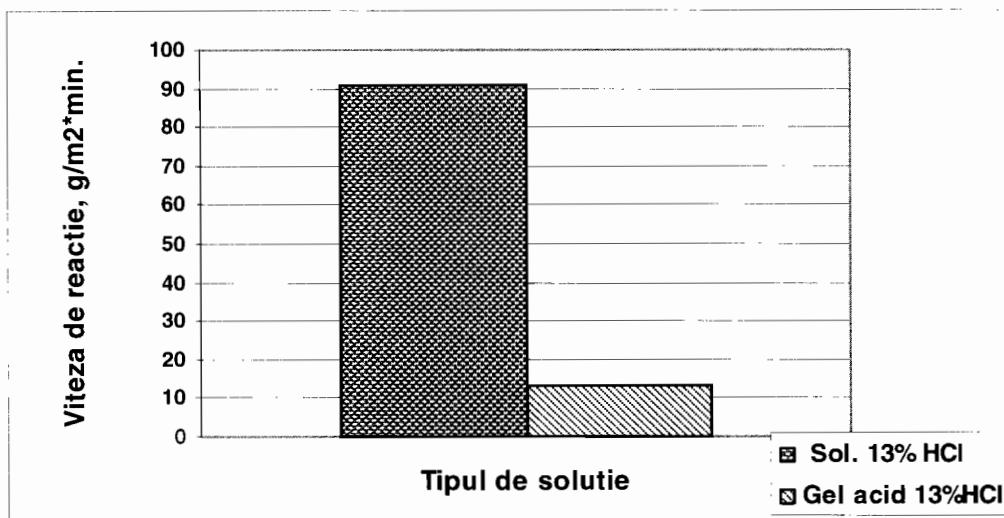
Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Timp, min.	Viteza de forfecare , $\text{s}^{-1}$	Viscozitate (cP) la 65 grd.C	Viscozitate (cP) la 70 grd.C
0	437,5	91,4	85
1	437,5	83	82,3
5	437,5	75	65,3
10	437,5	69,5	52,2
15	437,5	62	43,1
20	437,5	55	37
25	437,5	51	23,4
30	437,5	47	22
35	437,5	40	
40	437,5	36	
45	437,5	32	
50	437,5	27	
55	437,5	22	

A fost determinată în laborator viteza de reacție cu rocile carbonatice a compoziției de soluție acidă gelată, la temperatură de zăcământ de  $65^{\circ}\text{C}$ , comparativ cu o soluție acidă negelată, cu aceeași concentrație în HCl. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în figura 1.

Figura 1



## Exemplul 2

Compoziție de soluție acidă gelată preparată în laborator alcătuită din: 15% acid clorhidric, 1% dezemulsionant de tipul ECOSTIM, 0,7% inhibitor de coroziune de tipul CRONOX 242, 5% acid acetic glacial, 1,4% biopolimer gumă de xantan.

Prin măsurarea în laborator a vâscozității compoziției de soluție gelată la temperaturile de zăcământ de  $60^{\circ}\text{C}$  și  $70^{\circ}\text{C}$ , la 12 trepte de viteze de forfecare cuprinse între  $24,3\text{ s}^{-1}$  și  $1312\text{ s}^{-1}$ , utilizând reoviscozimetru RV2, s-au obținut determinările prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Viteza de forfecare, s <sup>-1</sup>	Viscozitate (cP) la 60 grd.C	Viscozitate (cP) la 70 grd.C
24.3	658	446
48.6	375	235
121.5	187	103
145.8	161	94
218.7	117	65,3
243	108	61,5
364.5	78	43
437.4	67	37
656	50	26
729	46	24
1312	30	16

A fost determinată în laborator stabilitatea compoziției de soluție acidă gelată în timp (timpul în care gelul acid își menține o vâscozitate mai mare de 20 cP) la temperaturile de zăcământ de  $60^0\text{C}$  și  $70^0\text{C}$ , la o viteză de forfecare de  $437,5 \text{ s}^{-1}$ , utilizând reoviscozimetru RV2.

Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 4.

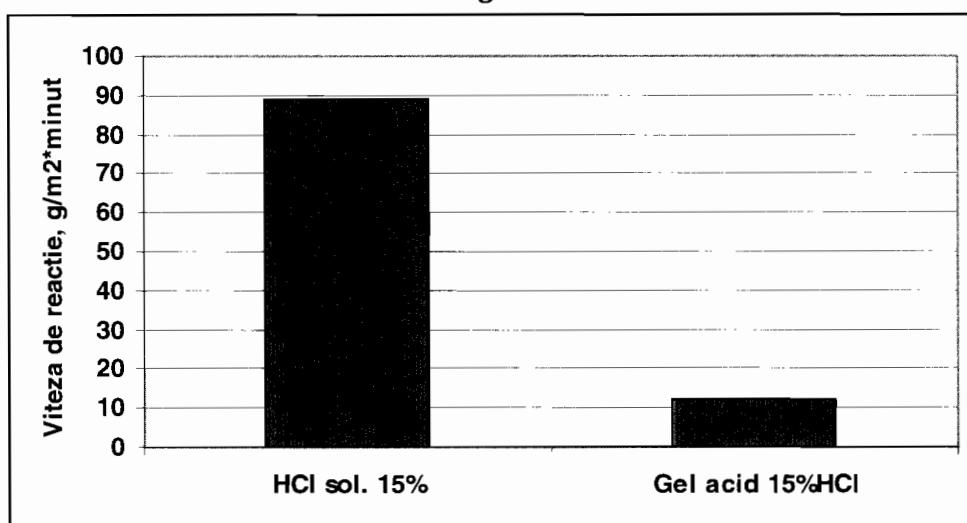
Tabelul 4

<i>Timp, min.</i>	<b>Viteza de forfecare, <math>\text{s}^{-1}</math></b>	<b>Viscozitate (cP) la <math>60 \text{ grd.C}</math></b>	<b>Viscozitate (cP) la <math>70 \text{ grd.C}</math></b>
0	<b>437,5</b>	<b>80</b>	<b>75</b>
1	<b>437,5</b>	<b>78,3</b>	<b>72</b>
5	<b>437,5</b>	<b>65,5</b>	<b>33</b>
10	<b>437,5</b>	<b>52,3</b>	<b>18,5</b>
15	<b>437,5</b>	<b>43,2</b>	
20	<b>437,5</b>	<b>36</b>	
25	<b>437,5</b>	<b>32</b>	
30	<b>437,5</b>	<b>28</b>	
35	<b>437,5</b>	<b>24,8</b>	

A fost determinată în laborator viteza de reacție cu rocile carbonatice a compoziției de soluție acidă gelată, la temperatura de zăcământ de  $60^0\text{C}$ , comparativ cu o soluție acidă negelată, cu aceeași concentrație în acid clorhidric.

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în figura 2.

Figura 2



### Exemplul 3:

Au fost preparați în șantier  $10 \text{ m}^3$  de soluție acidă gelată cu compoziția conform exemplului 1, care au fost utilizați la operația de acidizare a unei sonde de pe un

zăcământ carbonatic aparținând Panonianului, format din marnocalcare și calcare argiloase diagenizate. Intervalul productiv acidizat a fost următorul: 917,5÷913 m și 912÷910,5 m. Principalele caracteristici fizico-chimice ale zăcământului sunt:

- Conținutul în carbonati > 70%;
- Permeabilitatea efectivă = 2,15 mD;
- Porozitatea = 24,4%;
- Temperatura = 67 degr C;
- Presiunea actuală = 40 bars;

Înainte de efectuarea operației de acidizare, sonda avea un debit brut de  $2,2 \text{ m}^3/\text{zi}$ , cu 82% impurități (cum ar fi apă de zăcământ), ceea ce înseamnă un debit net al sondei de 0,3 tone țăței/zi.

După operația de acidizare a sondei în sine cunoscută, debitul brut al sondei a crescut de la  $2,2 \text{ m}^3/\text{zi}$  la  $7,9 \text{ m}^3/\text{zi}$ , având un conținut de 75% impurități, ceea ce înseamnă o creștere a debitului net al sondei de la 0,3 tone țăței/zi la 1,6 tone țăței/zi. De menționat că sonda și-a menținut constant acest debit ridicat după operația de acidizare timp de 9 luni.

În figura 3, este prezentată evoluția producției, după cum urmează: debitul total al sondei, debitul net de țăței și debitul de apă, înainte și după operația de acidizare, folosind gelul acid conform inventiei. Este de menționat că operațiile de acidizare, efectuate în ultimii ani cu soluții acide clasice, la sondele de pe acest zăcământ, inclusiv sonda din exemplul 3, nu mai dădeau rezultate.

## Revendicări

Compoziție de soluție acidă gelată, folosită la acidizarea sondelor de hidrocarburi ce exploatează zăcăminte carbonatice cu temperaturi medii de până la maxim  $70^{\circ}\text{C}$ , caracterizată prin aceea că, este constituită din acid clorhidric în concentrație de 12÷15%, de preferință 13%, un dezemulsionant ECOSTIM în concentrație de 1÷2%, de preferință 1%, un inhibitor de coroziune în concentrație de 0,5÷1%, de preferință 0,5%, acid acetic glacial în procent de 5÷7%, de preferință 5% și biopolimer gumă de xantan în concentrație de 1,2÷1,6%, de preferință 1,4%.

-2011-00384--

21-04-2011

12

Figura 3

