



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00766

(22) Data de depozit: 23.01.2009

(30) Prioritate:

28.02.2008 US 61/032297  
08.12.2008 US 12/330112

(41) Data publicării cererii:

29.11.2012 BOPI nr. 11/2012

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. US 2009/031791 23.01.2009

(87) Publicare internațională:

Nr. WO 2009/108423 03.09.2009

(71) Solicitant:

• BAKER HUGHES INCORPORATED, 2929  
ALLEN PARKWAY, SUITE 2100,  
HOUSTON, TEXAS, US

(72) Inventatori:

• HART PAUL ROBERT, 14207 RAGUS  
LAKE DRIVE, SUGAR LAND, TEXAS, US;  
• STEFAN BRIAN J., 93 WOODMARK  
CRESCENT SW, CALGARY ALBERTA, CA;  
• SRIVASTAVA PIYUSH, 1424 RICHMOND,  
2065, HOUSTON, TEXAS, US;  
• DEBORD JUSTIN D., 15015 WEST  
AIRPORT BOULEVARD, SUGAR LAND,  
TEXAS, US

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,  
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(54) METODĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA RECUPERĂRII  
HIDROCARBURILOR

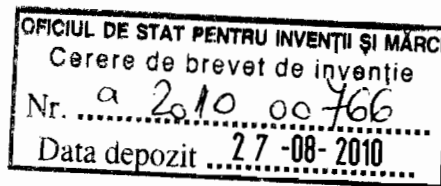
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă pentru extragerea dintr-un zăcământ de hidrocarburi grele, prin cel puțin o sondă de extracție, a hidrocarburilor tratate *in situ* cu abur introdus prin niște sonde de injecție care pot fi constituite periodic și din sondele de extracție. Metoda conform invenției constă în introducerea în zăcământul de hidrocarburi grele, prin niște sonde de injecție a aburului, într-o concentrație de 50...50000 ppm, a unei amine cu punct de fierbere la presiunea atmosferică nu mai mare de 135°C și un pka cu o valoare de cel puțin 5, sau în aceeași concentrație o amină și un solvent volatil, cum ar fi amoniac, amina fiind selectată dintr-un

grup constând din metil amină, dimetil amină, trimetil amină, dietil amină, etil amină, izopropil amină, *n*-propil amină, 1,1-dimetil hidrazină, izobutil amină, *n*-butil amină, pirolidenă, trietil amină, metil hidrazină, piperidină, dipropilamină, hidrazină, piridină, etilen diamină-3-metoxipropilamină, N, N-dietilhidroxilamină, morfolină, piroil, ciclohexilamină și combinații ale acestora, hidrocarburile fiind aduse la suprafață prin niște găuri de extracție.

Revendicări: 21





## METODĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA RECUPERĂRII HIDROCARBURILOR

0001 Această cerere de brevet revendică prioritatea din cererea de brevet provizorie US 61/032297 care a fost înregistrată la 28 februarie 2008 al cărei conținut este complet încorporat aici ca referință în întregimea sa.

0002 Această invenție se referă la metode de producere a hidrocarburilor. Această invenție se referă în particular la metode de producere a hidrocarburilor grele utilizând abur.

0003 În unele zone ale lumii există depozite mari de țiței crud vâscos sau greu și/sau nisipuri petrolifere sau smoală care sunt situate în apropierea suprafeței pământului.

Stratul acoperitor în aceste zone poate fi inexistent însă poate fi de asemenea la fel de mare ca trei sute de picioare. Când hidrocarburile sunt situate suficient de aproape de suprafață, hidrocarburile pot fi produse eficient utilizând exploatarea cu bandă sau alte metode de exploatare minieră bazate pe volum.

0004 Când hidrocarburile sunt prea la adâncime pentru o metodă de minerit bazată pe volum, atunci pot fi utilizate sonde în combinație cu injectarea aburului pentru a produce hidrocarburile. O astfel de metodă este cunoscută drept inundare cu abur.

0005 În cadrul inundării cu abur a unei formațiuni de nisip petrolifer, spre exemplu, este forat un model de puțuri verticale prin stratul acoperitor și în interiorul nisipului petrolifer greu, în mod obișnuit penetrând întreaga adâncime a nisipului. Este montat un burlan de foraj și perforat la intervalul de producție și apoi este generat abur la suprafață și este pompat la o presiune relativ ridicată în interiorul burlanului de foraj și în interiorul formațiunii de țiței greu.

0006 În unele situații aburul este pompat pentru un timp în interiorul tuturor puțurilor forate în formațiunea de producție și, după ce a fost utilizată căldura pentru reducerea vâscozității țițeiului greu din apropierea găurii sondei este

îndepărtat aburul și încălzit, vâscozitatea este redusă, este pompat țițeiul la suprafață, care a intrat în burlanul de foraj prin perforații. Când căldura a fost disipată și producția de țiței greu se oprește, producția este închisă iar inundarea cu abur oprită. Atunci când aceleași sonde sunt utilizate entru injectarea aburului pentru un timp și apoi pentru producție, această metodă este cunoscută drept metoda aspiră și respiră sau metoda împinge-trage.

0007 În unele situații, unele din puțurile verticale ce penetrează nisipul petrolifer greu sunt utilizate pentru injectarea continuă a aburului în timp ce altele sunt utilizate pentru producerea continuă a țițeiului cu vâscozitate redusă cu ajutorul aburului. Din nou, când producția de țiței greu încetează datorită lipsei căldurii, rolul puțurilor injectoare și al celor producătoare poate fi inversat pentru a permite aburului injectat să ajungă la noi porțiuni din rezervor și procesul este repetat.

0008 În toate aceste metode de producție, inundarea cu abur este realizată la o presiune relativ ridicată (sute până la peste o mie de pound per inch pătrat sau PSI) astfel încât să-i permită să penetreze cât mai adânc posibil în zona de producție.

0009 Una dintre cele mai avansate tehnologii pentru recuperarea țițeiului crud greu sau a bitumului este cea denumită „Scurgere prin Gravitație Asistată cu Abur” sau SAGD. În cadrul acestei metode, două puțuri de țiței orizontale paralele sunt forate în interiorul formațiunii. Fiecare pereche de puțuri este forată paralelă și aliniată vertical una cu alta. Acestea au în mod obișnuit aproximativ 1 kilometru lungime și 5 metri depărtare. Puțul superior este cunoscut drept puț de injectare, iar puțul inferior este cunoscut drept puț de producție. Procesul începe prin circularea aburului în ambele puțuri astfel că bitumul dintre perechea de puțuri este încălzit suficient pentru a curge către puțul de producție inferior. Spațiul cu pori eliberat este umplut continuu cu abur ce formează o „cameră de abur”. Camera de abur încălzește și scurge din ce în ce mai mult bitum până când a acoperit porii ce susțin țițeiul dintre perechile de puțuri. Circulația aburului în puțul de producție este apoi oprită și injectat doar în puțul de injectare superior. Camera de abur sub formă de con, ancorată la puțul de producție, începe acum să se dezvolte către în sus din puțul de injectare. Pe măsură ce noi suprafețe de bitum sunt încălzite, vâscozitatea țițeiului este redusă, permițându-i acestuia să curgă către în jos de-a lungul graniței camerei de abur în puțul de producție prin

intermediul gravitației. Aburul este injectat întotdeauna sub presiunea de fracturare a masei de rocă. De asemenea, puțul de producție este adesea controlat pentru menținerea temperaturii fluxului de producție a bitumului imediat sub condițiile aburului saturat pentru a împiedica ca vaporii de abur să intre în gaura de sondă și să dilueze producția de țiței – aceasta fiind cunoscută drept SAGD cu „trapă de abur”.

0010 Procesul SAGD recuperează în mod obișnuit aproximativ 55% din bitumul original din respectivul loc. Alți parametri tehnici care influențează caracterul economic al producției prin metoda SAGD includ rata de recuperare, eficiența termică, rata de injectare a aburului, presiunea aburului, reducerea la minim a producției de nisip, menținerea presiunii rezervorului și intruziunea apei.

0011 Metoda SAGD oferă un număr de avantaje în comparație cu metodele convenționale de extracție prin minerit de la suprafață și metodele de recuperare termică alternantă. Spre exemplu, SAGD oferă rate de producție pentru sondă semnificativ mai mari, grade de recuperare mai mari per rezervor, costuri de tratare a apei reduse și reduceri dramatice ale „Raportului Abur per Țiței” (SOR).

0012 Procesul SAGD nu este totuși complet lipsit de dezavantaje; acesta necesită o anumită cantitate de apă proaspătă și instalații mari de recirculare a apei și cantități mari de gaz natural pentru a crea aburul.

0013 Bazându-se pe scurgerea prin gravitație, aceasta necesită rezervoare comparativ groase și omogene. Ratele de producție sunt limitate de vâscozitatea relativ mare a bitumului, chiar dacă este fierbinte. Procesele derivate sunt dezvoltate pentru a mări ratele de producție prin adăugarea de agenți volatili, solvenți în care bitumul este solubil, cum ar fi hidrocarburile condensabile sau necondensabile, la abur pentru reducerea vâscozității bitumului.

0014 Agenții alcalini convenționali de îmbunătățire a recuperării țițeiului, cum ar fi hidroxizii minerali (de exemplu, NaOH, KOH) și carbonații (de exemplu, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), pot fi transportați către formația ce prezintă țiței, dizolvați în orice apă fierbinte reziduală rămasă în aburul produs, însă aceștia nu sunt suficient de volatili pentru a fi transportați doar de către abur. În particular în cadrul procesului SAGD, există un traseu lung și sinuos printr-o cameră de abur, uscată, cu nisip stratificat, către apa de condensare/frontul de scurgere a țițeiului, prin care chiar și cel mai mic aerosol de apă este improbabil să penetreze.

0015 Anumiți reactivi volatili, cum ar fi silanii, organosilice și ureele pot îmbunătăți recuperarea hidrocarburilor ușoare prin reacționarea cu suprafața particulelor fine de minerale sau cu formațiunea minerală în sine pentru reducerea mobilității particulelor fine de apă sau îmbunătățirea în alt mod a permeabilității țiteiului prin formațiune. În particular în cazul nisipurilor petrolifere, totuși, aria suprafeței particulelor fine de mineral este de atâtea ori mai mare decât cea a particulelor de bitum încât orice metodă de tratare a mineralului sau formațiunii devine neeconomică. Mai mult, vâscozitatea hidrocarburilor precum bitumul este atât de ridicată încât scopul convențional de reducere a mobilității apei și/sau creșterea permeabilității țiteiului va întârzia practic rata de producție a bitumului.

0016 Într-un aspect, prezenta invenție se referă la o metodă pentru producerea unei hidrocarburi cuprinzând aducerea în contact a unei hidrocarburi grele dintr-o formațiune subterană, *in or ex situ*, cu abur sau o amină volatilă.

0017 Într-un aspect, prezenta invenție se referă la un amestec de hidrocarburi și apă și o amină sau amoniac rezultat în urma aducerii în contact a hidrocarburi dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu aburul și o amină volatilă.

0018 Într-un alt aspect, prezenta invenție se referă la o metodă pentru producerea unei hidrocarburi cuprinzând aducerea în contact a hidrocarburi dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un vapor de solvent, abur și o amină volatilă.

0019 Într-un alt aspect, prezenta invenție se referă la un amestec de hidrocarburi, solvent, apă și o amină sau amoniac rezultat din aducerea în contact a hidrocarburi dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un vapor de solvent, abur și o amină volatilă.

0020 Un alt aspect al invenției se referă la utilizarea unei combinații sinergice între amoniac și o amină volatilă în locul doar a unei amine volatile.

0021 Într-un alt aspect, invenția se referă la o hidrocarbură grea recuperată dintr-o formațiune subterană rezultată din aducerea în contact a hidrocarburi dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un vapor de solvent, abur și o amină volatilă sau o amină volatilă și amoniac.

0022 Într-un alt aspect al invenției, aceasta se referă la o metodă pentru producerea unei hidrocarburi cuprinzând aducerea în contact a unei hidrocarburi

grele dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un abur și amoniac de calitate ridicată.

0023 Într-un exemplu de realizare, prezenta invenție se referă la o metodă pentru producerea hidrocarburilor grele. În scopul acestei descrieri, o hidrocarbură grea include țițeiuri crude și bitum dense sau cu vâscozitate ridicată.

0024 Hidrocarburile grele pot fi dificil de produs. Aceste hidrocarburi sunt foarte vâscoase și adesea nu pot fi produse utilizând sonde petroliere care sunt acționate doar prin formarea presiunilor. O metodă de reducere a vâscozității hidrocarburilor grele din formațiunile subterane constă în inundarea formațiunii cu abur. Aburul mărește temperatura hidrocarburilor din formațiune, care își reduce vâscozitatea, permițându-le să se scurgă sau să fie aspirate către o sondă de petrol și să fie produse. Aburul poate condensa de asemenea în apă, care apoi poate acționa ca un o fază purtător cu vâscozitate redusă pentru o emulsie de țiței, permițând astfel ca hidrocarburile grele să fie produse mai ușor.

0025 Într-un exemplu de realizare, invenția se referă la o metodă pentru recuperarea hidrocarburilor grele utilizând o sondă de țiței. În acest exemplu de realizare, hidrocarbura dintr-o formațiune subterană este adusă în contact cu un amestec de abur și o amină volatilă sau un amestec de amină și amoniac volatile. Amestecul constând din aburul, amina volatilă sau amoniacul și amina volatilă este introdus în gaura de sondă utilizând fie același puț utilizat pentru producție fie alte puțuri utilizate pentru introducerea aburului în interiorul formațiunii. În oricare mod, aburul condensează și formează o fază apoasă care poate ajuta la eliberarea hidrocarburi grele din mineral și deplasarea acestora către sonda de producție.

0026 Într-un alt exemplu de realizare, invenția constă într-o metodă pentru recuperarea hidrocarburilor grele, în special a bitumului, unde hidrocarbura grea este recuperată dintr-un minereu ce susține hidrocarbura. Un astfel de minereu este un minereu bogat în bitum cunoscut în mod obișnuit drept nisip(uri) petrolifer sau smoală.

0027 Rezerve enorme de hidrocarburi există sub formă de nisipuri petrolifere. Bitumul sticlos asemenea asfaltului găsit în acestea este adesea mai dificil de produs decât formele mai lichide de hidrocarburi subterane. Bitumul din nisipul petrolifer nu curge din pământ în producția primară. Acest minereu trebuie exploatat în puțurile deschise, bitumul separat din mineral *ex situ* utilizând cel

puțin apa fierbinte, uneori încălzită cu abur, în recipiente gigant de la suprafață. Ori minereul poate fi încălzit cu abur *in situ*, iar bitumul separat de matricea formațiunii în timp ce încă se află în subteran cu apa condensată din abur.

0028 În mod diferit față de țițeiurile crude grele, convenționale, bitumul din nisipurile petrolifere nu este continuu ci se află sub formă de ace discrete amestecate intim cu șlam sau capsule care încercuiesc grăunții individuali de nisip înmuiat cu apă. Aceste hidrocarburi bituminoase sunt considerabil mai vâscoase chiar și decât țițeiurile crude grele, convenționale și în mod obișnuit acestea se află într-o cantitate chiar mai mică decât acestea în cadrul formațiunii – chiar și minereurile de nisip petrolifer bogate conțin doar 10 la 15% hidrocarburi.

0029 O metodă de recuperare a acestui bitum este eliberarea stratului superior de pământ, excavarea minereului din puțul rminier deschis și apoi utilizarea apei încălzită pentru spălarea nisipului și șlamului *in situ*, într-o serie de etape de separare dificile.

0030 Un proces mia recent separă hidrocarburile din nisip *in situ* utilizând puțuri orizontale forate în perechi în formațiunile de nisip petrolifer mai adânci. Este injectat abur uscat, la presiune ridicată și având temperatura de 500°C într-un puț superior (injector) care se extinde pe lungime prin porțiunea superioară a depozitului de nisip petrolifer. Aburul condensează, eliberându-și căldura sa latentă și sensibilă care topește și fluidizează bitumul în apropierea puțului injector. Pe măsură ce țițeiul și apa, acum aflate de la aproximativ 130 la 230°C sunt evacuate, se formează o cameră de abur uscat deasupra zonei de evacuare.

0031 Un dezavantaj al acestei metode de producere a hidrocarburilor este aceea că un nou abur, împreună cu orice aditivi pe care acesta îi poate include, trebuie să se deplaseze din ce în ce mai mari prin acest nisip și clei poros pentru a ajunge la interfața ce avansează dintre camera de abur uscat și zona unde țițeiul și apa încep scurgerea (un front de producție). Acest proces este cunoscut drept evacuare prin gravitație asistată de abur și este denumită în mod obișnuit prin acronimul său „SAGD”.

0032 În mod diferit față de antrenarea convențională cu abur, presiunea aburului nu este utilizată în principal pentru împingerea țițeiului către sonda producătoare; în schimb, căldura latentă a aburului este utilizată pentru reducerea vâscozității bitumului astfel că acesta se scurge, împreună cu apa condensată din

abur, către sonda producătoare, situată mai jos, datorită gravitației. Deoarece, la temperatura de producție de aproximativ 150°C, apa pură este de aproximativ 300 de ori mai puțin vâscoasă decât bitumul pur, iar în mod obișnuit formațiunea umezită de apă nu poate împiedica într-o manieră hidrofobă curgerea apei, apa se scurge mult mai rapid prin formațiune comparativ cu bitumul topit.

0033 Mai mult, emulsiile pe bază de apă (țiței în apă) curg în principal asemenea apei – acestea nu sunt cu mult mai vâscoase decât apa în sine. Acest lucru se consideră a se datora încărcăturii stabilizate, particulele țiței în apă sunt respinse electrostatic și rezistă frecării unele cu altele. Picăturile de apă în țiței, în schimb, sunt stabilizate steric și curg unele peste altele doar cu o frecare crescută. Rezultatul este acela că emulsiile concentrate de apă în țiței pot fi de câteva ori mai vâscoase decât țițeiul pur în sine. Astfel, în ansamblu, o emulsie pe bază de apă poate curge de mii de ori mai rapid decât partea opusă bazată de țiței, și astfel produce în mod obișnuit mult mai mult țiței, chiar și atunci când aceasta prezintă o fracție redusă de țiței.

0034 La începutul unui proces SAGD obișnuit, apa este evacuată mai întâi din sol. Concentrația de hidrocarbură din fluidul de producție crește odată cu timpul până când, eventual, concentrația de țiței se stabilizează la aproximativ 25 la 35% din fluidul produs. Astfel, limita „raportului abur-țiței” sau SOR este de aproximativ 2 la 3.

0035 Indiferent de starea fluidelor din subteran, ceea ce ajunge în separatorul primei faze de la suprafață poate să nu constituie două faze vrac, și anume, o emulsie pe bază de ulei și o emulsie pe bază de apă. În schimb, emulsia predominantă este în mod obișnuit țiței în apă. Această emulsie poartă cu ea în mod obișnuit majoritatea bitumului pe care îl poate transporta fără stări turbionare, sau de răsturnare, într-o emulsie apă în țiței.

0036 În practică când SOR și astfel și rata de producție a țițeiului, pot fi mai limitate de acest flux de fluid – transferul mișcării către țiței prin intermediul fluxului de apă – decât fluxul termic – transferul căldurii către țiței prin intermediul aburului. Creșterea fracției de țiței transportat de apă, apoi, produce mai mult țiței pentru același abur, și astfel este preferată.

0037 Două avantaje ale metodei conform invenției care constau în utilizarea aminelor sau amoniacului și aminelor, pot crește ambele eficiența și eficacitatea cu care sunt dispersate hidrocarburile grele în (și astfel transportate



de) apă. Eficiența crescută are ca rezultat cerințe de abur mai scăzute, care conduc la costuri de energie mai scăzute. În unele domenii, țițeiul crud greu este recuperat la un cost de 1/3 din țițeiul produs care este utilizat pentru generarea aburului. Este de dorit în domeniu să se reducă cerințele pentru abur reducând astfel utilizarea hidrocarburilor rezultate sau a energiei achiziționate sub formă de gaz natural pentru producerea hidrocarburilor grele. Eficiența crescută are ca rezultat o recuperare totală mai mare a bitumului din formațiune. Este lăsat irosit mai puțin țiței în sol. Acest lucru crește returnarea capitalului fix investit pentru producerea acestuia.

0038 O altă metodă de recuperare a hidrocarburilor grele utilizează vapori de hidrocarburi volatili pentru îmbunătățirea extracției. Această metodă de „extracție cu vapori” este cunoscută în mod obișnuit în domeniu drept VapEx. În cadrul acestei metode, este utilizată diluția cu hidrocarbură ușoară în locul încălzirii cu abur pentru reducerea vâscozității hidrocarburilor grele. Aceste metode sunt cunoscute în domeniu și pot fi găsite în documentele de brevet US 4450913 al lui Allen și alții, US 4513819 al lui Islip și alții, US 5407009 al lui Butler și alții, US 5607016 al lui Butler, US 5899274 al lui Frauenfeld și alții, US 6318464 al lui Mokrys, US 6769486 al lui Lim și alții și US 6883607 al lui Nenninger și alții, care sunt incorporate aici întregul lor ca referință.

0039 Ca și în cazul doar cu abur, totuși, doar reducând vâscozitatea hidrocarburi grele în general aceasta nu va deplasa țițeiul la fel de rapid ca și dispersarea acestuia într-o fază apoasă mult mai subțire. Cu cât hidrocarbura este mai grea cu atât acest lucru este adevărat. În formațiunile conținând o anumită cantitate de apă, metoda conform acestei invenții poate fi utilizată prin injectarea de solvent considerând că există suficientă apă în formațiune pentru a permite aminelor sau amoniacului și aminelor să creeze un fluid prezentând țiței pe bază de apă pentru creșterea eficienței și/sau eficienței procesului comparativ cu același proces practicat fără metoda conform prezentei invenții.

0040 Acolo unde apa din formațiune este insuficientă pentru a permite aminelor sau amoniacului și aminelor să creeze un fluid prezentând țiței, pe bază de apă, pot fi utilizate combinații de diluanți de hidrocarburi volatili și abur cu ajutorul metodei conform acestei invenții. Un proces de combinare este cunoscut în mod obișnuit drept Recuperare Îmbunătățită cu Abur a Alcanilor Ușori sau „LASER”. Adăugarea de abur și diluant asigură o fază purtător apoasă și reduce

vâscozitatea care împiedică dispersia țiteiului greu în aceasta. Metoda acestei invenții amplifică acest efect prin creșterea forțelor de antrenare a țiteiului în interiorul apei și păstrarea acestuia acolo. Acest lucru permite apei să transporte mai mult țitei, reducând nevoia de abur și energia necesară pentru generarea acestuia.

0041 O altă metodă conform acestei invenții constă în utilizarea aminelor sau aminelor și amoniacului drept fază imiscibilă, asemenea apei. Amoniacul și aminele mai mici asemenea metilaminei sunt lichide care în condițiile presiunilor de producție prezintă vâscozități chiar mai mici decât apa. Spre exemplu, amoniacul lichid este de 100 de ori mai puțin vâscos decât apa la aceeași temperatură. Un fluid de transport a amoniacului lichid sau o amină imiscibilă în țitei, volatilă poate fi îndepărtat și reciclat la suprafață la temperaturi inferioare celor utilizate pentru apă.

0042 La punerea în aplicare a metodei conform invenției, amoniacul sau o amină individuală sau un amestec de amine sau un amestec de amoniac și amine poate fi utilizat pentru îmbunătățirea producției de hidrocarburi grele. În timp ce amina poate fi utilă în cadrul metodei conform invenției, într-un exemplu de realizare a invenției, amina poate fi oricare având un punct de fierbere la presiune atmosferică nu mai mare de 135°C și un pKa de cel puțin 5. Într-un alt exemplu de realizare, amina este oricare având un punct de fierbere la presiune atmosferică nu mai mare de 145°C și un pKa de cel puțin 4,95. Exemplele ilustrative de amine includ, însă nu se limitează la acestea: metil amină, dimetil amină, trimetil amină, dietil amină, etil amină, izopropil amină, n-propil amină, dietil amină, 1,1-dimetil hidrazină, izobutil amină, n-butil amină, pirolidonă, trietilamină, metil hidrazină, piperidină, dipropilamină, hidrazină, piridină, etilendiamină, 3-metoxipropilamină, N,N-dietilhidroxilamină, morfolină, pirolă, ciclohexilamină. Aminele care au atât un punct de fierbere redus cât și o valoare pKa comparativ ridicată, cum ar fi dimetil amina (BP: -1,7 C; pKa = 10,68) pot fi utilizate în mod preferat în unele exemple de realizare a invenției.

0043 Fără a dori să fim legați de vreă teorie, se consideră că reactanții anionici pot fi creați *in situ* în cadrul metodei conform invenției din compuși cu grupuri funcționale reactivi amină găsiți în mod obișnuit în hidrocarburile grele. În particular, acizii carboxilici cu lanț lung denumiți în general drept acizi naftenici reacționează la contactul cu amoniacul sau aminele pentru a forma săpunuri

emulsificatoare de țiței. Astfel, aminele cu valori pKa suficient de ridicate pentru a reacționa și suficient de volatile pentru a ajunge la locurile de reacție sunt utile în cadrul metodei conform invenției.

0044 În unele aplicații este de dorit ca aminele să aibă o volatilitate care este suficientă pentru a permite livrarea lor către frontul de producție printr-o formațiune sărăcită cu ajutorul aburului uscat. Spre exemplu, reactanții formați in situ prin această livrare pot accelera eliberarea (sau inhiba adsorbția) grăunților de nisip ce încapsulează bitumul în cadrul nisipurilor petrolifere. Această eliberare poate genera o vâscozitate redusă, stabilă în dispersiile sau emulsiile bitum în apă care curg mai repede prin stratul de nisip udat cu apă. Astfel, această apă îmbibată cu mai mult țiței accelerează recuperarea bitumului din nisipurile petrolifere.

0045 Într-un astfel de exemplu de realizare, apa condensată este de asemenea capabilă să transporte o încărcătură mai ridicată din acest bitum activat la suprafață decât bitum ne-activat. Capacitatea de transport mai ridicată reduce apa și astfel aburului și în acest fel gazul natural (sau altă sursă de energie) necesară pentru a produce un baril de bitum. În cadrul acestui model de afacere, costurile de capital pot fi recuperate mai rapid, iar costurile operaționale sunt reduse permanent, toate acestea fiind clar de dorit într-o operațiune comercială.

0046 Compușii amină adăugați la abur sau solvent pot fi suficient de volatili pentru a fi transportați de către abur în fază de vapori astfel încât aceștia pot penetra formațiunea către frontul de scurgere a bitumului sau frontul de producție unde aburul este condensat. În practică, acest lucru înseamnă că aminele fierb sub sau nu cu mult peste temperatura apei la presiune egală. Asigurându-ne că amina este suficient de alcalină, aceasta nu poate fi prea volatilă, deoarece va reacționa cu bitumul din faza gazoasă. Chiar și gazele cu fierbere la temperatură scăzută, cum ar fi amoniacul, reacționează cu bitumul în contact, mărind dispersabilitatea bitumului în apă.

0047 Poate exista în anumite situații o volatilitate optimă care concentrează amina prin condensarea acesteia într-o zonă de producție particulară.

0048 Așa cum deja a fost menționat, este de dorit ca aminele să fie suficient de alcaline pentru a reacționa cu acizii naftenici (carboxilici) din

hidrocarburile grele pentru a forma anioni carboxilat care sunt practic niște săpunuri. Acizii carboxilici, ca și clasă, au un pKa de la aproximativ 3,7 la aproximativ 4,9. Bazele organice cu acizi conjugați depășesc pe aceia a căror valori pKa includ toate aminele alifatice comune (pKa 8,9-10,8) și majoritatea aminelor aromatice (pKa 5,2-7); deși câteva amine aromatice, cum ar fi anilina, nu sunt baze suficient de puternice pentru a reacționa cu unii carboxilați obișnuiți. Săpunurile astfel formate *in situ*, spre exemplu, pot îmbunătăți eliberarea bitumului din nisipul petrolifer și pot suspenda bitumul în apa condensată din abur. Apa transportă astfel mai mult bitum la suprafață.

0049 Unele metode de recuperare a hidrocarburilor utilizează elemente caustice și/sau carbonați drept sursă de bază pentru aplicațiile lor. Utilizarea elementelor caustice și/sau a carbonaților nu este întotdeauna de dorit datorită problemelor asociate cu acumularea metalelor alcaline în hidrocarburile care sunt produse. În metoda conform invenției, aminele sau amoniacul și aminele utilizate pot fi folosite pentru înlocuirea acestei funcții, depășind astfel acumularea de sodiu sau alte metale alcaline în hidrocarburile produse sau apa de producție reciclată.

0050 Odată produse hidrocarburile utilizând metoda conform invenției, acestea pot fi recuperate din hidrocarburile rezultate în emulsia de apă utilizând orice metodă cunoscută ca fiind utilă pentru persoanele de specialitate în domeniu. Spre exemplu, emulsia poate fi ruptă utilizând poliamină, polieter, hidrat metallic sau elemente de rupere a emulsiei pe bază de acid sau elemente de rupere „inverse” înainte de diferitele recipiente de separare.

0051 Aminele sau amoniacul și aminele pot fi adăugate la abur și, opțional, solvent în orice manieră cunoscută ca fiind utilă pentru persoanele de specialitate în domeniu. Acestea pot fi amestecate înainte și injectate sub forma unei singure faze sau de amestec. Acestea pot fi de asemenea co-injectate. Ele pot fi utilizate în orice concentrație care este utilă, termenul util fiind definit ca fiind mai eficient sau rapid decât în situația în care este aplicat un alt proces de recuperare a hidrocarburilor de altfel identic în absența metodei conform invenției. Spre exemplu, într-un exemplu de realizare, aminele sau amoniacul și aminele sunt adăugate într-o concentrație de de la aproximativ 50 la aproximativ 50000 ppm în greutate în abur sau solvent. Într-un alt exemplu de realizare, aminele sau amoniacul și aminele sunt adăugate într-o concentrație de la aproximativ 1000 la



aproximativ 10000 ppm în greutate de amine sau amoniac și amine în abur sau solvent.

0052 Echilibrul hidrofil-lipofil (HLB) al reactanților creați *in situ* poate fi optimizat pentru o utilitate maximă pe diferite bitumuri prin manipularea grupurilor alchil din amine. Afinitatea la țiței (lipofilitatea) a reactantului poate fi crescută prin creșterea numărului sau mărimii grupurilor hidrocarbon din amină. Reducerea numărului sau mărimii grupurilor hidrocarbon va reduce afinitatea sa la țiței și va crește afinitatea sa la apă (hidrofilitate).

0053 Metoda conform invenției poate fi implementată, de preferință, în absența altor reactivi, reactanți sau agenți tensioactivi de suprafață, care pot fi introduși de la suprafață. Spre exemplu, metoda conform invenției poate fi implementată în absența materialelor utilizate pentru modificarea capacității de udare a suprafeței sau alte proprietăți ale mineralului din formațiune, spre exemplu, pentru reducerea mobilității mineralului sau permeabilității fluidului prin aceasta. În particular, reactanții care induc un caracter hidrofob în mineral, cum ar fi silanii și compușii similari pe bază de siliciu și agenții de eliminare a apei, cum ar fi polimerii solubili în apă sau precursorii lor trebuie evitați deoarece sunt dăunători pentru îmbunătățirea curgerii apei dezvoltată prin intermediul metodelor conform acestei invenții. Mai general, orice aditiv care reacționează de preferință cu sau care se absoarbe pe suprafețele mineralelor trebuie evitați acolo unde aria suprafeței mineralului, spre exemplu, în nisipurile petrolifere cu particule fine de clei este de prea multe ori mai mare decât aria suprafeței oricărei emulsii țiței-apă care va fi extrem de neeconomic.

0054 În scopurile acestei aplicații, termenul „abur” are semnificația sa obișnuită de vapori de apă încălziți la sau peste punctul de fierbere. În domeniul recuperării hidrocarburilor din nisipuri petrolifere, aburul este uneori calificat suplimentar drept „abur de calitate inferioară” și „abur de calitate superioară”. În scopurile prezentei aplicații, expresia „abur de calitate superioară” semnifică faptul că, în momentul injectării în nisipurile petrolifere, acesta are cel puțin 70% din apă din acest flux fluid sub formă de abur și 30% sau mai puțin sub formă de apă condensată. În unele exemple de realizare, este necesar ca cel puțin 80% în greutate din apă să fie sub formă de vapori de apă. Orice flux de fluid având mai puțin de 70% vapori de apă este abur de calitate inferioară.

0055 În unele exemple de realizare a invenției, aminele sunt utilizate împreună cu amoniacul. Utilizarea amoniacului cu aminele revendicate este o combinație sinergică. Deși nu dorim a fi legați oricare teorie, se consideră că amoniacul utilizat împreună cu invenția are funcția de reducere a selectivității nedorite pe care o au unele cleiuri pentru amine. Prin reducerea acestei selectivități, este lăsată mai multă amină în stare de vapori și aceasta poate reacționa apoi cu acizii organici din hidrocarburile grele pentru producerea materialelor având proprietăți de agent tensioactiv de suprafață.

0056 Într-un exemplu de realizare a invenției, amoniacul fără o amină poate fi utilizat dacă aburul este abur de calitate superioară. Aburul de calitate superioară permite amoniacului să rămână în stare de vapori și să fie transportat mai eficient printr-o formațiune de hidrocarburi grele.

## EXEMPLE

0057 Următoarele exemple sunt furnizate pentru a ilustra prezenta invenție. Exemplele nu sunt destinate să limiteze scopul prezentei invenții și acestea nu trebuie interpretate în acest fel. Cantitățile sunt părți în greutate sau procente în greutate, dacă nu este indicat altfel.

### EXEMPLUL 1

0058 Un aparat de extracție Soxhlet cu un captor Dean-Stark a fost utilizat pentru a măsura mărimea cu care diferitele materiale alcaline au fost capabile să se evapore cu apa și apoi să condenseze cu aburul. Zece grame (10g) de minereu de nisip petrolifer conținând aproximativ 15% bitum au fost adăugate pe o sită din oțel inoxidabil a unui coș suspendat la partea superioară a unui flacon cu fund rotund (RB) direct dedesubtul refluxului din captor. 200ml de apă deionizată au fost adăugați la flaconul RB, împreună cu 500 ppm din diferiți aditivi chimici. Au fost realizate eșantioane în care apa a fost ridicată la o valoare pH de 9-10 cu ajutorul NaOH, o bază non-volatilă. Flaconul a fost plasat într-o manta de încălzire și încălzit pentru a fierbe.

0059 Când captorul a fost plin, condensatul de apă a fost eșantionat pentru a măsura pH-ul (printr-un electrometru) și tensiunea de suprafață (printr-un inel du

Nouy). Tensiunile de suprafață s-au situat toate între 66 și 72 mN/m indicând lipsa unui efect tensioactiv de suprafață semnificativ pentru aditivii în sine.

0060 Valorile pH sunt listate în Tabele 1 și 2. Există o distincție clară între grupul de bazele amine volatile (Tabelul 1) și grupul de baze non-volatile și non-baze volatile (Tabelul 2). Primul se evaporă împreună cu apa și condensează cu aburul, ridicând pH-ul condensatului într-un interval de 9,3-10,7 (media 9,9). Aceasta din urmă lasă pH-ul condensatului între 6,2 și 8,8 (media 7,5).

0061 După refluxarea apei în flacon timp de 3 ore, căldura a fost oprită timp de 30 de minute, iar coșul de minereu îndepărtat. Pentru a măsura cantitatea de bitum extras din minereu cu apa condensată, apa a fost fiartă și îndepărtată prin colector. A fost adăugat toluen la flacon pentru dizolvarea și îndepărtarea bitumului. Toluenu a fost apoi evaporat iar bitumul cântărit. Coșul de minereu a fost readus sub flacon și refluxat pentru curățarea cu toluen pentru a obține greutatea bitumului rămas în minereu. Bitumul recuperat cu refluxul de apă a fost comparat apoi cu bitumul total și exprimat ca % Recuperare. Acestea sunt listate în Tabelele 1 și 2.

0062 Pentru a replica mai bine vâscozitatea bitumului la temperatura de producție reală de aproximativ 150°C, o mică cantitate de heptan a fost adăugată la apă. Heptanul fierbe la aproximativ aceeași temperatură cu apa și astfel refluxează cu aceasta pe moștra de minereu. O diluție de 3 volume de bitum și 1 volum de heptan are aproximativ aceeași vâscozitate 25 cP la 95°C (temperatura apei de reflux în cadrul testului) ca și cea a bitumului la 150°C. Astfel, pentru 10 g minereu cu 15% bitum (densitate aproximativ 1), au fost adăugați 0,5 ml heptan. Pentru a evalua efectul la o temperatură mai mare la care aburul condensează primul în formațiune, au fost realizate de asemenea câteva teste cu 1 ml de heptan adăugat. Tabelele 1 și 2 listează separat recuperările pentru fiecare dintre aceste temperaturi simulate (pentru 0, 0,5 și 1 ml heptan adăugat).

0063 Dintr-o varietate de motive, datele din primele teste au fost foarte variabile. Acestea au depins mult de modul în care picătura de condensat lovește și difuzează prin stratul de minereu pentru a determina ca bitumul să cadă printr-o gaură sau să se scurgă prin nisip. Un bun element de îndepărtare a bitumului poate perfora o gaură prin minereu și să nu recupereze mult bitum. Un slab element de îndepărtare a bitumului poate să nu se scurgă înainte de umplerea stratului și a fost observată o dizolvare într-o mare măsură în timp – și astfel



Îndepărtarea mai mult decât un compus cu scurgere mai rapidă. Chiar dacă toate aceste rezultate contradictorii sunt incluse, totuși, când întreaga clasă de amine volatile este comparată cu întreaga clasă de amine non-volatile și non-amine (incluzând eșantioanele ajustate cu NaOH), se poate vedea din Tabelul 3 faptul că există o îmbunătățire semnificativă în recuperare prin adăugarea de amine volatile. Atunci când nu este adăugat heptan pentru subțierea bitumului, recuperarea a părut limitată datorită vâscozității, însă tot este ușor îmbunătățită de la 21% ± 5 la 29% ± 3. La o temperatură de simulare mai ridicată cu adăugarea a 0,5 ml heptan (1:3 bitum), îmbunătățirea a fost de la 20% ± 5 la 40% ± 17. Cu 1 ml adăugat (2:3 bitum), îmbunătățirea a fost de la 37% ± 4 la 54% ± 7.

0064 Rezultate mai consistente au fost obținute prin utilizarea unui manșon ceramic masive cu 5 mici găuri pe fund, ca și o solniță întoarsă. Cu acest manșon, materialele cu scurgere mai rapidă nu pot produce o gaură prin plasa de oțel. Cele 3 teste realizate în acest mod au fost centralizate în Tabelul 4. Este listată recuperarea de bitum, atât ca procent cât și ca multiplu de steril. Aici efectul și tendința sunt clare. În seriile de metil omoloage de la amoniac la trimetilamină: NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; recuperarea bitumului relativ la steril merge monoton de la 5,9 ori mai mult (amoniac) la 4,7 ori mai mult (metilamină) la 3,4 ori mai mult (dimetilamină) la 2,6 ori mai mult (trimetilamină) pe măsură ce materialele devin mai puțin volatile, mai hidrofobice și bazele mai slabe. Toate cele 3 efecte pot fi relevante – de exemplu, metoxipropilamina (MOPA) și hidrazina sunt ambele mult mai puțin volatile decât trimetilamina, dar sunt de asemenea mai puțin hidrofobice și amine primare mai puternice, cum ar fi metilamina. MOPA a fost de 3 ori mai bună decât sterilul, s-a situat între dimetil și trimetil amina, iar hidrazina a fost de 2,6 ori mai bună, aproximativ la fel ca și trimetilamina.

Tabelul 1-Clasa pH condensat redus	pH măsurat		Recuperare %		
	Apă livrată	Condensat	0*	0,5*	1*
Element chimic utilizat, 500 ppm activ					
1,3,5-trimetil-1h-pirozol-4-amină	7	7,1	50		
1,3-dimetil-1h-pirazol	7,7	7,5	34		
1,3-dimetil-1h-pirazol				4	







	eroare std			3	17	7
--	---------------	--	--	---	----	---

Tabelul 4 Manșon ceramic	Recuperare bitum %				Steril Multiplu			
	Test 3	Test 2	Test 1	Medie	Test 3	Test 2	Test 1	Medie
Adăugare Heptan, ml	-	1	-	0,3	+	1	-	0,3
Steril	8,3	31,8	7,9	16	1	1	1	1
Solvent aromatic, 0,5 ml	33,3			33,3	4			4
Metilamină	47,7	93,8	43,4	61,6	5,7	2,9	5,5	4,7
Dimetilamină	23,5	100	33,1	52,2	2,8	3,1	4,2	3,4
Trimetilamină	18,9	49,6	31,9	33,5	2,3	1,6	4	2,6
Amoniac	48,9			48,9	5,9			5,9
3-metoxipropilamină	25,4			25,4	3			3
Hidrazină		50,4	28,8	39,6		1,6	3,6	2,6
Piperidină		54,2	31,5	42,8		1,7	4	2,9
Piridină (Condensat pH scăzut)		38,9	6,3	22,6		1,2	0,8	1

## REVEDICĂRI

1. Metodă pentru producerea hidrocarburilor cuprinzând aducerea în contact a unei hidrocarburi grele dintr-o formațiune subterană, *in situ*, cu abur sau o amină volatilă.

2. Metodă conform revendicării 1, în care hidrocarbura grea este țitei crud dens sau cu vâscozitate ridicată și/sau bitum.

3. Metodă conform revendicării 2, în care hidrocarbura grea este un nisip petrolifer.

4. Metodă conform revendicării 1, în care amina are un punct de fierbere la presiune atmosferică mai mic sau egal cu 145°C.

5. Metodă conform revendicării 4, în care amina are un punct de fierbere la presiune atmosferică mai mic sau egal cu 135°C.

6. Metodă conform revendicării 1, în care amina are un pKa de cel puțin 4,95.

7. Metodă conform revendicării 6, în care amina are un pKa de cel puțin 5.

8. Metodă conform revendicării 1, în care amina este selectată dintr-un grup constând din metil amină, dimetil amină, trimetil amină, dietil amină, etil amină, izopropil amină, n-propil amină, dietil amină, 1,1-dimetil hidrazină, izobutil amină, n-butil amină, pirolidonă, trietilamină, metil hidrazină, piperidină, dipropilamină, hidrazină, piridină, etilendiamină, 3-metoxipropilamină, N,N-dietilhidroxilamină, morfolină, pirolă, ciclohexilamină și combinații ale acestora.

9. Metodă conform revendicării 1, în care formațiunea subterană este o formațiune sărăcită.

10. Metodă conform revendicării 9, în care amina are o volatilitate care este suficientă pentru a permite livrarea aminei către un front de producție.

11. Metodă conform revendicării 1, cuprinzând suplimentar utilizarea unor vapori de solvent volatili.

12. Metodă conform revendicării 1, cuprinzând suplimentar utilizarea amoniacului și aminei.

13. Metodă conform revendicării 1, în care amina sau amoniacul și amina sunt adăugate la abur într-o concentrație de la aproximativ 50 la 50000 ppm în greutate de amină sau de amoniac și amină în abur.

14. Metodă conform revendicării 13, în care amina sau amoniacul și amina sunt adăugate la abur într-o concentrație de la aproximativ 1000 la 10000 ppm în greutate de amină sau de amoniac și amină în abur.

15. Metodă conform revendicării 1, în care grupul sau grupurile alchil ale aminei sunt selectate astfel încât echilibrul hidrofilic-lipofilic (HLB) al reactanților creați *in situ* este optimizat pentru o maximă utilitate în recuperarea hidrocarburilor grele.

16. Metodă conform revendicării 1, în care hidrocarbura este adusă în contact cu aburul și cu amina *in situ*.

17. Metodă conform revendicării 1, în care hidrocarbura este adusă în contact cu aburul și cu amina *ex situ*.

18. Metodă conform revendicării 17, în care hidrocarbura este un minereu de nisip petrolifer.

19. Amestec de hidrocarburi, solvent, apă și o amină sau o amină și amoniac rezultat în urma aducerii în contact a hidrocarburi dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un vapor de solvent, abur și o amină volatilă.

20. Hidrocarbură grea recuperată dintr-o formațiune subterană rezultată din aducerea în contact a unei hidrocarburi grele dintr-o formațiune subterană, *in situ* sau *ex situ*, cu un vapor de solvent, abur și o amină volatilă sau amoniac și o amină volatilă.

21. Metodă pentru producerea unei hidrocarburi cuprinzând aducerea în contact a unei hidrocarburi grele dintr-o formațiune subterană *in situ* sau *ex situ* cu un abur de calitate ridicată și amoniac.