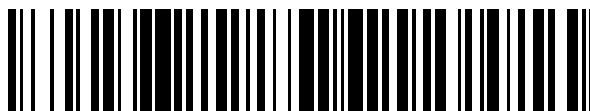


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 776**

51 Int. Cl.:

C09K 8/64 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
C09K 8/68 (2006.01)
C09K 8/82 (2006.01)
C09K 8/86 (2006.01)
C10L 1/32 (2006.01)
C09K 8/584 (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2015** **PCT/EP2015/070567**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016** **WO16041823**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2015** **E 15762568 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 3194522**

54 Título: **Composiciones de fluidos de servicio de pozos y procedimiento de utilización de microemulsiones como adyuvantes de retorno**

30 Prioridad:

19.09.2014 US 201414491615
25.11.2014 EP 14003961

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2019

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

BAUER, MARTIN;
WYLDE, JONATHAN y
MAHMOUDKHANI, AMIR

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 710 776 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de fluidos de servicio de pozos y procedimiento de utilización de microemulsiones como adyuvantes de retorno

Campo de la invención

5 Esta invención implica composiciones y un procedimiento para el tratamiento de yacimientos subterráneos que incluyen pero no se limitan a, gas de esquisto, gas compacto y gas metano de mantos carboníferos, a partir de yacimientos convencionales y no convencionales utilizando perforación o estimulación.

Más particularmente, la presente invención se refiere a un nuevo sistema tensioactivo para un retorno más rápido del fluido de servicio en pozos y a la producción mejorada de fluidos que contienen hidrocarburos en formaciones subterráneas compactas fracturadas, donde el sistema tensioactivo es una microemulsión de Winsor tipo IV e incluye un subsistema tensioactivo que incluye al menos un tensioactivo de azúcar de glucamida, un subsistema de disolventes y un subsistema de co-disolventes y métodos para su fabricación y su uso.

Antecedentes de la invención

15 Durante muchos años, los productos derivados del petróleo se han recuperado de yacimientos subterráneos mediante el uso de pozos perforados y equipos de producción. La creciente demanda de petróleo junto con la disminución de la producción primaria de petróleo, ha requerido la necesidad de métodos más novedosos y eficientes para la recuperación del petróleo residual.

Muchos adyuvantes de retorno se han desarrollado y analizado en la técnica anterior para ayudar a la recuperación de los fluidos inyectados después de la perforación o la fracturación hidráulica. Se puede encontrar información general sobre la fracturación hidráulica en los artículos de Montgomery, J. Pet. Tech. (2010) 26-32 y Beckwith, J. Pet. Tech. (2010) 34-41. Los adyuvantes de retorno favorecen la producción al reducir el daño debido a trampas de fases, mejoran la migración de petróleo y gas, ayudan a aumentar la permeabilidad recuperada y mejoran la recuperación del petróleo/gas.

25 Las formulaciones de adyuvantes de retorno generalmente incluyen uno o más tensioactivos aniónicos, no iónicos o anfóteros, junto con disolventes y co-tensioactivos que están en forma de disolución o microemulsión. Los diversos adyuvantes de retorno son discutidos por Howard et al. en el documento SPE 122307. También Panga, et al. discute los efectos de la alteración de humectación por adyuvantes de retorno en el documento SPE 100182.

La patente de EE.UU. N° 7.380.606, Pursley et al, describe una microemulsión para tratamiento de pozos de formada por la combinación de una mezcla de disolventes-tensioactivos con un fluido portador. En las realizaciones preferidas, la mezcla de disolventes-tensioactivos incluye un tensioactivo y un disolvente seleccionado del grupo que consiste en terpenos y ésteres de alquilo o arilo de alcoholes de cadena corta. Los tensioactivos incluyen aceite de ricino etoxilado, monopalmitato de polioxietileno sorbitán y polietilenglicol. Además, en algunos casos se utilizan alcohol isopropílico y trietilenglicol. Penny y Pursley en SPE 86556 y SPE 107844 proporcionan datos de campo y de laboratorio que respaldan la eficacia de las microemulsiones en esquistos de baja permeabilidad, yacimientos de gas metano de carbón y de arena compacta. También se han descrito por Rickman et al. en el documento SPE 131107 el uso y la optimización de adyuvantes de retorno basados en microemulsiones para los yacimientos de esquisto y gas compacto.

Más recientemente, se han descrito adyuvantes de retorno de tipo microemulsión por Berger et al. en la patente de EE.UU. N° 7998911, utilizando una mezcla de éster soluble en agua de un alcohol de bajo peso molecular y un ácido orgánico de bajo peso molecular, un éster soluble en aceite de un alcohol de bajo peso molecular y un ácido graso de alto peso molecular, uno o más tensioactivos no iónicos solubles o dispersables en agua derivados de fuentes vegetales o animales, uno o más tensioactivos aniónicos o anfóteros derivados de fuentes animales o vegetales, y agua.

Otro ejemplo de un sistema de microemulsión para el tratamiento de pozos de gas ha sido descrito por Kakdjan et al. en la patente de EE.UU. 8.220 546 que comprende un subsistema de disolventes, un subsistema de co-disolventes y un subsistema de tensioactivos que comprende al menos un tensioactivo aniónico propoxisulfato ramificado con monoalquilo útil en la perforación, producción, remediación y aplicación de fracturación hidráulica para reducir el bloqueo de agua en el yacimiento y producir pozos de petróleo y gas.

La patente de EE.UU. 3.002.923 expone un sistema de emulsión de agua en aceite que comprende agua salada saturada, aceite combustible, tensioactivos de glucamida solubles en aceite y sólidos de flujo libre (por ejemplo, bentonita y sulfato de bario) que sirven como lodos de perforación para sacar los recortes de perforación del orificio del agujero durante la construcción de un pozo. La referencia expone un contenido de la emulsión en glucamidas de 1 a 4% en peso, un contenido de disolvente de 2 a 12% en peso y un contenido de sólidos de hasta 60% en peso.

X.D. Yang et al., Colloid Journal, 2007, vol. 69, p. 252 – 258 y Journal of Colloid y Interface Science 320 (2008), 283 – 289 enseñan emulsiones que comprenden agua, disolventes y tensioactivos de glucamida que son emulsiones de

Winsor tipo I, II o III.

J. Baran et al., Environmental Science and Technology 1996, 30, 2143 – 2147 enseña que una microemulsión de agua/clorocarburo que comprende glucamidas muestra un comportamiento de Winsor tipo I, II o III.

Aunque en la técnica anterior se conocen varios sistemas de microemulsión para uso en la industria del petróleo y el gas, hay una demanda continua de sistemas de microemulsión más eficaces. Especialmente, todavía existe demanda de adyuvantes de retorno que sean eficientes a bajas concentraciones, resistentes a altas salinidades en los yacimientos, estables a un intervalo de temperatura más alto que puede darse durante los tratamientos de perforación o de estimulación. Dichos adyuvantes químicos son adecuados no solo para la aplicación de pozos de gas, sino también para su uso en aplicaciones de yacimientos de hidrocarburos líquidos, y proporcionan tensiones interfaciales muy bajas lo que soporta la máxima reducción de trampas de fase líquida y un retorno y limpieza más rápidos.

Además, otros productos indeseables en el fondo del pozo deben gestionarse con fluidos de servicio de pozos durante la producción de hidrocarburos. Por ejemplo, las incrustaciones, las parafinas, los finos, el azufre, los subproductos de alquitrán de petróleo pesado y bloques de agua generalmente se acumulan en y alrededor de la formación, el revestimiento del pozo, los tubos de producción y el equipo de recuperación. Alternativamente, puede ser necesario sacar los fluidos inyectados del área cercana al pozo, como los fluidos de perforación, el filtrado de cemento, los fluidos de eliminación, los polímeros y los bloques de agua. Para mantener una recuperación eficiente de los productos de hidrocarburos, con frecuencia es necesario limpiar o retirar estas acumulaciones y yacimientos. La retirada de yacimientos no deseados del pozo y del equipo de producción generalmente se denomina "remediación". Los adyuvantes de retorno en forma de microemulsión de esta invención se pueden usar en aplicaciones de remediación. En aplicaciones de remediación de pozos, la preferiblemente microemulsión de tratamiento de pozos seleccionada se inyecta directamente en el pozo a través de tubos de producción o mediante el uso de tubos enrollados o mecanismos de entrega similares. Una vez en el fondo del pozo, la microemulsión del tratamiento del pozo soluciona el daño de la perforación, el daño por el fluido de fracturación, los bloques de agua y retira los finos, asfaltenos y parafinas de la formación y del pozo.

El objetivo principal de la invención es proporcionar una formulación adyuvante de retorno con una fuerte reducción de la tensión interfacial, modificación de la humectabilidad de la superficie y un alto rendimiento en las pruebas de recuperación de fluidos y un mejor efecto no emulsificante, teniendo así un rendimiento superior a las formulaciones descritas en la técnica anterior. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de retorno adecuada para la aplicación en condiciones extremas, como salinidades muy altas y altas temperaturas que a veces se encuentran durante la perforación y la fractura de los yacimientos de petróleo y gas.

Ahora se ha encontrado que una microemulsión hecha a partir de agua, al menos dos disolventes y un tensioactivo de glucamida es un fluido de tratamiento de pozo particularmente eficaz cuando la microemulsión es una microemulsión de Winsor tipo IV de aceite en agua.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una microemulsión para tratamiento de pozos, que comprende

agua,

2 - 15% en peso de al menos un disolvente orgánico con un punto de inflamación superior a 37,8 °C (100 °F) y un punto de fluidez de 10 °C o inferior,

1 - 6% en peso de al menos un co-disolvente que incluye al menos un alcohol, y

12 - 30% en peso de al menos un tensioactivo N-alquil-N-acilglucamina,

que es una emulsión Winsor de tipo IV.

En otro aspecto, esta invención se refiere a un procedimiento para recuperar fluidos durante las operaciones de fractura, cuyo procedimiento comprende inyectar una microemulsión de acuerdo con esta invención en la formación fracturada.

En otro aspecto, esta invención se refiere a un procedimiento para estimular un pozo de petróleo o gas, que comprende la inyección de agua y la microemulsión de acuerdo con la invención.

En otro aspecto, esta invención se refiere al uso de la microemulsión de acuerdo con la invención como adyuvante de retorno durante las operaciones de fractura.

En otro aspecto, esta invención se refiere al uso de la microemulsión de acuerdo con la invención para estimular un pozo de petróleo o gas mediante inyección de agua.

En esta memoria, la expresión "sistema de microemulsión" con respecto a esta invención significará un sistema de agua, aceite y un anfífilo que es una única disolución líquida ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable y

es Winsor tipo IV. En algunos aspectos, las microemulsiones se pueden considerar como versiones a pequeña escala de emulsiones, es decir, dispersiones de gota tanto de aceite en agua (de las siglas en inglés o/w) o de agua en aceite (de las siglas en inglés w/o), con un intervalo de tamaño del orden de 5-50 nm en el radio de la gota, adecuado para aumentar la producción de gas y/o petróleo y la recuperación de agua. Las microemulsiones, son composiciones termodinámicamente estables y se forman espontáneamente o con agitación suave una vez que se alcanza la composición correcta. Tienen tiempos de vida potencialmente infinitos en función de las condiciones de almacenamiento. Otras distinciones incluyen el tamaño de gota y el color del sistema. Las emulsiones convencionales generalmente tienen gotitas esféricas con diámetros suficientemente grandes para dispersar la luz blanca y, por lo tanto, tienen una apariencia opaca, mientras que las microemulsiones tienen tamaños de gota de 50 nm o menos y son transparentes o tienen un tinte ligeramente azulado. La expresión "subsistema de tensioactivo" significará uno o más tensioactivos adecuados para su uso en la microemulsión. La expresión "subsistema de disolventes" significará uno o más disolventes adecuados para uso en la microemulsión. La expresión "subsistema de co-disolvente" significará uno o más co-disolventes adecuados para uso en la microemulsión.

Según Winsor, hay cuatro tipos de fases de microemulsión que existen en estado de equilibrio; estas fases se denominan fases de Winsor tipos I a IV:

1. Winsor I: con dos fases, las fases de la microemulsión inferior (o/w) en equilibrio con el exceso de aceite superior.
2. Winsor II: con dos fases, la fase de microemulsión superior (w/o) las fases de microemulsión en equilibrio con un menor exceso de agua.
3. Winsor III: con tres fases, fase media de microemulsión (o/w más w/o, llamada bicontinua) en equilibrio con exceso de aceite superior y menor exceso de agua.
4. Winsor IV: En una sola fase ópticamente pura, con aceite, agua y tensioactivo mezclados homogéneamente.

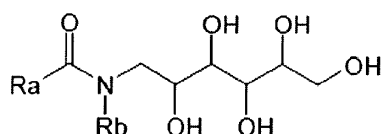
La presente invención se refiere a microemulsiones de tipo IV. Estas difieren de las microemulsiones de tipo I, II o III en que las microemulsiones de tipo IV contienen agua, un fluido no acuoso y un tensioactivo en una sola fase. En las microemulsiones de tipo IV no se produce una separación de fases durante un tiempo prolongado. La composición de la presente invención, por lo tanto, es una microemulsión formada por agua, al menos un disolvente, al menos un co-disolvente y un tensioactivo que contiene glucamida que está presente en una sola fase. Para las propiedades de las microemulsiones, consulte el documento SPE 173729.

Los inventores han descubierto que los nuevos sistemas de microemulsión termodinámicamente estables de Winsor tipo IV que incluyen un subsistema de tensioactivo, un subsistema de disolventes y agua, donde los sistemas son sustancialmente ópticamente isotrópicos, son capaces de aumentar la producción de gas y/o petróleo y la recuperación de agua. Los nuevos sistemas de microemulsión y sus usos permiten un retorno y limpieza más rápidos y una producción mejorada en formaciones subterráneas de gas compacto y petróleo fracturadas. Los inventores han encontrado que al incluir los tensioactivos de azúcar de N-alkil-N-acilglucamina o los derivados cíclicos de N-alkil-N-acilglucamina en el subsistema de tensioactivos de un sistema de microemulsión, las características de rendimiento del sistema de microemulsión podrían mejorarse. Especialmente la reducción de la tensión interfacial, la resistencia contra la alta salinidad y la estabilidad a temperaturas elevadas podría mejorarse en comparación con los sistemas de microemulsión de la técnica anterior.

En ciertas realizaciones, los nuevos sistemas de microemulsión termodinámicamente estables incluyen un tensioactivo no iónico o una pluralidad de tensioactivos no iónicos, un tensioactivo aniónico o una pluralidad de tensioactivos aniónicos, un subsistema co-disolvente y un sistema disolvente que incluye nafta aromática pesada, aceites de base parafínicos pesados. o ácidos grasos metilados y agua, donde el tensioactivo no iónico o tensioactivos incluyen glucamidas o sus derivados cíclicos.

La composición de adyuvantes de retorno de la presente invención incluye preferiblemente los componentes a) a e) siguientes:

a) un tensioactivo que incluye al menos una N-alkil-N-acilglucamina de acuerdo con la fórmula (I)



(I)

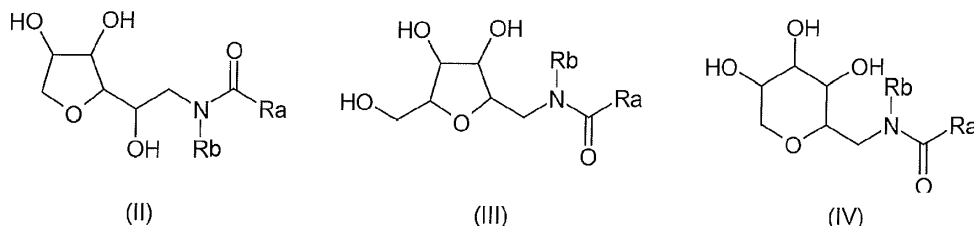
en donde

Ra es un resto hidrocarbonado C_5 - C_{21} saturado o insaturado, lineal o ramificado, preferiblemente un resto hidrocarbonado C_7 - C_{13} , y

Rb es un resto alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente metilo.

- 5 En otra realización preferida, las N-alquil-N-acilglucaminas (I) representan al menos el 50% en peso de la cantidad total de compuestos N-alquil-N-acilglucaminas (I) con restos alquilo C_7 - C_9 y hasta 50% en peso de la cantidad total de compuestos N-alquil-N-acilglucaminas (I) con restos alquilo C_{11} - C_{13} .

En una realización no según la invención, el tensioactivo incluye al menos una N-alquil-N-acilglucamina cíclica de las fórmulas (II), (III) y (IV)



- 10 en donde

es un resto alquilo C_5 - C_{21} saturado o insaturado, lineal o ramificado, preferiblemente un resto alquilo C_7 - C_{13} , y

Rb es un resto alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente metilo.

- 15 En una realización no según la invención, las N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II; III; IV) representan al menos el 50% en peso de la cantidad total de compuestos N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II; III; IV) con restos alquilo C_7 - C_9 y hasta 50% en peso de la cantidad total de compuestos N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II; III; IV) con restos alquilo C_{11} - C_{13} .

- 20 El tensioactivo puede incluir adicionalmente co-tensioactivos no iónicos, tales como alcoholes etoxilados lineales o no lineales, alquil poliglicósidos, etoxilatos de aceite de ricino, derivados éster de sorbitán o copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno. Los co-tensioactivos preferidos tienen un valor de HLB entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15. El tensioactivo puede incluir además al menos un tensioactivo aniónico o anfótero, tales como alquiletersulfatos, sulfatos de carboxi éter, alquilsulfosuccinatos de sodio, di-

- 25 b) Un primer disolvente que incluye al menos un disolvente orgánico con un punto de inflamación superior a 37,8 °C (100 °F) y un punto de fluidez de 10 °C o inferior. En una realización preferida, el disolvente orgánico puede incluir alquil arenos pobres en naftaleno o una mezcla de los mismos. En otras realizaciones, el disolvente orgánico incluye un terpeno o una mezcla de terpenos. Otras realizaciones usan aceites minerales, preferiblemente aceites de base parafínica. En otra realización más, el disolvente orgánico incluye ésteres alquílicos de ésteres grasos y, en particular, se puede emplear metiléster de aceite de colza. En otra realización, el disolvente es un butilglicol éter que tiene preferiblemente 1 - 10 grupos etoxi.

- 30 c) Un co-disolvente, que incluye al menos un alcohol. En una realización preferida, este alcohol que es el co-disolvente puede ser un alcohol monohidroxílico con un resto alquilo C_1 - C_{20} o un diol con un resto alquilenos C_2 - C_{20} . Se cree que sirve como agente de acoplamiento entre el disolvente y el tensioactivo, estabilizando así la microemulsión. El alcohol también reduce el punto de congelación de la microemulsión del tratamiento del pozo. Aunque el propilenglicol es actualmente más preferido, los alcoholes adecuados alternativos incluyen alcoholes monohidroxilados primarios, secundarios y terciarios de intervalo medio con entre 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, tales como isopropanol, t-butanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-octanol y pentano-diol.

- 40 d) Opcionalmente, un disolvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en 2-etil-hexanol, éter de etilenglicol de 2-etil-hexanol, éteres de polietilenglicol de 2-etil-hexanol, butilglicol éter y propilenglicoles para un mejor acoplamiento entre el disolvente y el tensioactivo y rebajar el punto de congelación del sistema de microemulsión. Dichos éteres de glicol comprenderán preferiblemente de 1 a 10 unidades alquilenoxi, v.g. unidades etoxi o propoxi.

e) Agua, si bien el agua puede ser agua dulce, agua procesada o salmuera.

- 45 La composición de la presente invención se prepara preferiblemente combinando el tensioactivo N-alquil-N-acilglucamina, opcionalmente el co-tensioactivo, del primer disolvente, el co-disolvente, opcionalmente el disolvente mutuo, siendo el resto agua. El disolvente mutuo y otros compuestos que incluyen pero no se limitan a poliglicoléteres pueden agregarse para mejorar la estabilidad y el rendimiento cuando sea necesario.

La composición de la invención comprende 12 - 30% en peso, preferiblemente 14 - 25% en peso de al menos un tensioactivo de N-alkil-N-acilglucamina.

La composición de la invención comprende 2 - 15% en peso, preferiblemente 5 - 10% en peso de al menos un disolvente orgánico con un punto de inflamación superior a 37,8 °C (100 °F) y un punto de fluidez de 10 °C o inferior.

- 5 La composición de la invención comprende 1 - 6% en peso, preferiblemente 3 - 5% en peso de al menos un co-disolvente que incluye al menos un alcohol.

Si está presente, la composición de la invención comprende hasta 10% en peso, preferiblemente 4 - 10% en peso, más preferiblemente 3 - 5% en peso de al menos un co-tensioactivo.

- 10 Si está presente, la composición de la invención comprende hasta 10% en peso, preferiblemente 4 - 10% en peso, más preferiblemente 3 - 5% en peso de al menos un disolvente mutuo.

El resto de la composición puede ser agua.

Si no se forma directamente la emulsión Winsor tipo IV, esto puede remediarse aumentando la concentración de tensioactivo y/o cambiando o reduciendo el contenido de disolvente dentro de los límites indicados anteriormente.

- 15 Las microemulsiones de esta invención están adaptadas para ser agregadas a los fluidos de fractura a base de agua para la estimulación de formaciones que contienen petróleo y gas en concentraciones entre aproximadamente 0,1 litros por mil litros (LpML) y aproximadamente 10 LpML dependiendo de las condiciones del yacimiento para obtener el rendimiento de retorno deseado. En este intervalo de concentración, la microemulsión mejora la retirada del bloque de agua o del bloque de fluido de servicio del pozo (acelera la retirada de los bloques de agua) mejorando así la producción de hidrocarburos. La mayoría de las microemulsiones disponibles comercialmente para estas
20 aplicaciones se han formulado con solo tensioactivos no iónicos que tienen un punto de turbidez para tanto la disolución madre o la disolución de tratamiento de solo 65,5 °C (150 °F) o menos, mientras que muchos sistemas aniónicos no son resistentes a altas salinidades. Otro problema relacionado con los sistemas de acuerdo con el estado de la técnica es que la reducción de la tensión interfacial es insuficiente para proporcionar un retorno más rápido.

- 25 La presente invención también implica un procedimiento para el tratamiento de yacimientos convencionales y no convencionales de petróleo y gas utilizando las microemulsiones anteriores, incluyendo pero no limitado a la perforación y la estimulación de yacimientos subterráneos, incluyendo pero no limitados a petróleo o esquisto, petróleo o gas compacto, o gas metano de carbón. En general, la producción de petróleo y gas a partir de yacimientos convencionales es más fácil y más barata que la producción de petróleo y gas a partir de yacimientos no
30 convencionales. Por ejemplo, es más fácil producir petróleo a partir de un yacimiento de alta permeabilidad (> 10mD) que a partir de uno de baja permeabilidad (<1 mD). Se puede encontrar una referencia sobre yacimientos convencionales y no convencionales en el documento SPE 152596.

- 35 La composición de la presente invención se usa en una proporción de 0,1 a 10 LpML de fluido inyectado para tratamiento de pozos. En la aplicación más común, se pueden usar de 1 a 5 partes por mil (LpML). El fluido inyectado puede ser agua dulce, agua procesada, disolución de KCl, disolución de NaCl, disolución ácida o la combinación de dos o más de estos. En general, se puede emplear cualquier fluido acuoso usado para la fractura. La microemulsión de esta invención se agrega al fluido inyectado en la formación para reducir la tensión superficial e interfacial y/o aumentar la humectabilidad del agua, lo que permite una recuperación mejorada del fluido durante los procedimientos de perforación o estimulación. El fluido de inyección puede contener, además de la microemulsión,
40 otros ingredientes conocidos por aquellos familiarizados con la técnica que incluyen pero no limitan a inhibidores de la corrosión, ácidos, dispersantes, agentes gelificantes, agentes lubricantes, eliminadores de oxígeno, inhibidores de incrustaciones, biocidas, reductores de fricción, reticulantes, tensioactivos, reguladores de pH, agentes de control de hierro, arenas o refuerzos de cerámica e interruptores de gel.

- 45 El empleo de la microemulsión mejora la penetración en el yacimiento, permite un mejor drenaje y retorno, mejora la recuperación de la carga y reduce el daño de formación debido a la retención de fluidos, además de proporcionar una disolución más segura a los adyuvantes de retorno existentes debido a una menor toxicidad y una mayor biodegradabilidad. Otras aplicaciones de la microemulsión incluyen la alteración de la capacidad de humectación del yacimiento, la limpieza del pozo y la reparación.

Ejemplos

- 50 En esta memoria, todos los porcentajes se refieren a % en peso si no se indica lo contrario.

Ejemplo 1: Composición

En la Tabla 1 se ofrece una descripción general de los diferentes aspectos de la composición de esta invención.

Los diferentes materiales son los siguientes:

- a) agua, ya sea potable o como disolución de KCl al 3% en peso;
- b) el disolvente Caromax® 20 LN es nafta aromática pesada pobre en naftaleno, Sipdril® 1LV es un aceite de base parafínica, FAME es éster metílico de aceite de semilla de colza;
- 5 c) la glucamida C₈-C₁₀, C₈-C₁₄ y C₈-C₁₈ es una N-alkil-N-acilglucamina con un alquilo con una longitud de cadena C₈-C₁₀, C₈-C₁₄ y C₈-C₁₈, respectivamente, como componente tensioactivo principal con alto punto de turbidez e insensible a altas salinidades;
- d) Genapol® X 060, LA040, UD30 y UD110 son alcoholes etoxilados con cadena de isotridecilo y seis moles de óxido de etileno (OE), cadena alquílica C₁₂-C₁₄ con 4 moles de óxido de etileno (EO), cadena de undecilo con 3 y 11 moles de óxido de etileno, respectivamente, y se utilizan como co-tensioactivos;
- 10 e) Se utilizan propilenglicol, polietilenglicol (PEG-400), polipropilenglicol (PPG) y SURFTREAT® 9173 como co-disolventes para ajustar la viscosidad y disminuir el punto de congelación y el antiespumante;
- f) Se utilizan iso-propanol, 1-octanol o pentandiol como alcoholes para ajustar la viscosidad y mejorar la compatibilidad.
- 15 Las formulaciones adyuvantes de retorno basadas en microemulsiones que ilustran diferentes aspectos de la composición de esta invención, se enumeran en la Tabla 1. Todas las microemulsiones inventivas son emulsiones de aceite en agua Winsor tipo IV.

Tabla 1: Lista de composiciones para muestras seleccionadas de esta invención.

Muestra N°		# 1	# 2	# 3	#4
Agua	[% en peso]	28	48	31,5	31
Caromax 20 LN	[% en peso]	12	12	0	0
Sipdril 1LV	[% en peso]	0	0	10	0
FAMA	[% en peso]	0	0	0	10
Glucamida C ₈₋₁₄	[% en peso]	28	28	28	25
Genapol x060	[% en peso]	7	7	7	0
Genapol UD30	[% en peso]	0	0	2,1	0
Genapol UD110	[% en peso]	0	0	3,4	0
Alfonic C ₈₋₁₀ 4.5 EO	[% en peso]	0	0	0	10
Propilenglicol	[% en peso]	0	5	3	20
iPrOH	[% en peso]	10	0	0	0
1-Octanol	[% en peso]	0	0	4	4
PEG-400	[% en peso]	15	0	0	0
SURFTREAT 9173	[% en peso]	0	0	16,5	0

- 20 Ejemplo 2: Efecto del adyuvante de retorno en la recuperación de fluido en un paquete de apuntalante. Se utilizan columnas rellenas de arena para simular la recuperación de fluido en un paquete de apuntalante. Se usó gas N₂ a un caudal constante de 80 mL/min para aplicar presión y desplazar el fluido a través de la columna, lo que imitaría el gas del yacimiento en el campo, forzando el fluido de fracturamiento a través del yacimiento y del pozo. Se utiliza una columna de vidrio Chromaflex® estándar de 30 cm de largo con un diámetro interno de 2,5 cm. Cada extremo se suministra con dos accesorios terminales de PTFE con soportes de lecho de polietileno de porosidad de 20 µm
- 25 para evitar que los finos del paquete de arena obstruyan el conducto. Se requieren muestras de 275 g de arena apuntalante de cerámica LiteProp 20/40 de malla de Thor (Thorsoil) para empaquetar la columna. Se prepararon

muestras de 100 g del fluido base con 1,5 y 10 partes por mil LpML). Se necesitan 70 - 75 g del fluido para saturar completamente el paquete de apuntalante con fluido. La prueba de rendimiento se llevó a cabo con un fluido base (disolución de KCl al 7% en agua) sin ayuda de retorno, y un fluido base que contiene las formulaciones de la presente invención. Se utilizó una balanza de laboratorio para registrar el peso del fluido recogido de la columna de arena. Cada una de las concentraciones se han medido 3 veces y se informa del promedio. Se consideró una prueba completa cuando se observó un cambio mínimo en la recuperación del fluido (menos de 0,2 g en 15 min).

Los resultados se enumeran en la Tabla 2 para evaluar la mejora en la recuperación del fluido con los adyuvantes de retorno basados en glucamida (los resultados se muestran para las muestras 1 a 4). Los resultados muestran una mayor recuperación de fluidos que en ausencia de aditivo, lo que demuestra claramente un rendimiento superior de las formulaciones de la presente invención.

TABLA 2: Efecto de adyuvantes de retorno en la recuperación del fluido en un paquete de apuntalante (prueba de permeabilidad de recuperación)

Aditivo	Concentración de adyuvante de retorno [partes por mil (LpML)]	Recuperación de fluido [%]
Ninguna	0	12,80 (agua potable)
	0	21,50 (disolución de KCl al 3 %disolución
Química A (documento US 7998911 B1, Ejemplo 1) (comp.)	1	30,00
	5	38,80
	10	45,00
Químico B (documento US 8,220,546 B2, Muestra # 9) (comp.)	1	28,00
	5	43,00
	10	79,00
Química C (documento US 7,380,606 B2) (comp.)	1	63,10
	5	79,00
	10	79,40
Muestra #1	1	79,60
	5	84,20
	10	86,70
Muestra #2	1	72,00
	5	81,00
	10	83,00
Muestra #3	1	75,00
	5	82,10
	10	85,70
Muestra #4	1	76,00
	5	82,20

Aditivo	Concentración de adyuvante de retorno [partes por mil (LpML)]	Recuperación de fluido [%]
	10	84,60

Se ha realizado una prueba adicional con la composición del Ejemplo 3 del documento US3002923. La composición obtenida fue una emulsión Winsor tipo II con una fase de emulsión superior y una fase acuosa inferior que no era adecuada para usar como adyuvante de retorno.

- 5 Químico C según el documento US7380606 corresponde al ejemplo inventivo 3, en el que la glucamida se reemplazó por el tensioactivo preferido enseñado en el documento US7380606, col. 3, líneas 3 a 5.

Ejemplo 3: Reducción de la tensión superficial e interfacial.

- 10 Las medidas de la tensión superficial se llevan a cabo con un tensiómetro Krüss utilizando el método de anillo Du Noüy. Las medidas de la tensión interfacial se llevan a cabo con un tensiómetro TVT 2 de volumen de caída LAUDA utilizando gasolina libre de baja aromaticidad (del inglés LAWS) como aceite de ensayo. La Tabla 3 muestra la tensión superficial del fluido base (disolución de agua potable al 7% de KCl) sin ningún adyuvante de retorno, el fluido base conteniendo 1 LpML de formulaciones en la presente invención. Además, la Tabla 3 muestra la tensión interfacial del fluido base (disolución de agua potable al 7% de KCl) sin adyuvante de retorno, el fluido base conteniendo 1LpML de las formulaciones de la presente invención frente al petróleo de ensayo gasolina blanca de baja aromaticidad (LAWS). Los datos muestran claramente que los adyuvantes de retorno basados en glucamida de la presente invención proporcionan una gran tensión superficial y una reducción de la tensión interfacial. La capacidad de reducir la tensión superficial e interfacial es una propiedad clave para proporcionar la máxima reducción de trampas de fase, un rápido retorno y limpieza y para reducir el daño del yacimiento.

- 20 TABLA 3: Efecto de 1 partes por mil (LpML) del adyuvante de flujo de retorno sobre la tensión superficial y la tensión interfacial de LAWS en una disolución de KCl al 3% en peso

Aditivo	Tensión superficial [mN/m]	Tensión interfacial [mN/m]
Ninguna	72,0	16,0
Químico A (documento US 7998911 B1, Ejemplo 1)	28,1	1,4
Químico B (documento US 8,220,546 B2, Muestra # 9)	28,2	7,3
Química C (documento US 7,380,606 B2)	28,8	2,0
Muestra #1	25,3	0,2
Muestra #2	26,1	0,5
Muestra #3	26,3	0,3
Muestra #4	26,2	0,4

Ejemplo 4: Modificación del ángulo de contacto

- 25 Las formulaciones apropiadas para su uso como adyuvantes de retorno necesitan modificar la humectabilidad de las superficies sólidas para que se humedezcan con agua. Las medidas de ángulo de contacto proporcionan una buena herramienta para investigar la capacidad de modificar las propiedades interfaciales entre sólido-líquido. El cuarzo ha sido elegido como modelo de superficie para la piedra de yacimiento. Las medidas del ángulo de contacto se registraron con el goniómetro Krüss DSA 10 MK2. Todas las medidas se realizaron con gotas de 20 µl. Las medidas del ángulo de contacto se tomaron cada segundo durante 30 s. Como mínimo, se realizaron tres medidas y se informa el promedio de estas medidas.

- 30 La Tabla 4 muestra que los adyuvantes de retroceso basados en microemulsión de la presente invención proporcionan una disminución sustancial del ángulo de contacto en comparación con el agua sin aditivo. La capacidad de modificación del ángulo de contacto es un parámetro clave para proporcionar una fuerte reducción de la presión capilar y, por lo tanto, eliminar los bloques de agua.

TABLA 4: modificación del ángulo de contacto en la superficie de cuarzo para adyuvantes de retorno en una disolución de KCl al 3% en peso

Aditivo	Concentración [partes por mil (gptg o lptl)]	Angulo de contacto
Ninguna	-	41
Químico A (documento US 7998911 B1, Ejemplo 1)	1	33
	5	22
	10	21
Químico B (documento US 8,220,546 B2, Muestra # 9)	1	29
	5	30
	10	29
Química C (documento US 7,380,606 B2)	1	31
	5	25
	10	24
Muestra #1	1	28
	5	21
	10	5
Muestra #2	1	37
	5	28
	10	16
Muestra #3	1	35
	5	25
	10	21
Muestra #4	1	31
	5	24
	10	18

5 Ejemplo 5: Medidas de adsorción de QCM-D

La microbalanza de cristal de cuarzo con monitoreo de disipación, del inglés QCM-D, es una herramienta analítica para caracterizar la formación de películas delgadas (nm). El instrumento se basa en un sensor que oscila a una frecuencia específica cuando se aplica voltaje. La frecuencia de la oscilación cambia a medida que cambia la masa en el sensor.

- 10 Las medidas de QCM-D se llevaron a cabo para estudiar el comportamiento de adsorción de los sistemas de microemulsión de esta invención en superficies. Se han llevado a cabo experimentos sobre las superficies de sílice y

alúmina como modelos para las superficies encontradas en yacimientos reales. Todas las medidas de QCM-D se realizaron en un Q-sense E4. Utilizando el instrumento E4, se puede determinar el cambio de frecuencia del sensor causado por la adsorción molecular en la superficie del sensor. Utilizando el software QTool, la señal del sensor se puede convertir en masa adsorbida y propiedades viscoelásticas de las capas moleculares que se acumulan en la superficie del sensor.

Las medidas se realizaron a 22 °C utilizando sensores de sílice y alúmina obtenidos de Q-Sense. Para obtener una medida fiable, se ha adoptado el siguiente protocolo de limpieza. Los sensores de cuarzo recubiertos de sílice y alúmina se enjuagaron con un exceso de agua desionizada. Luego se colocaron en un soporte adecuado y se colocaron en una disolución de limpieza Hellmanex III al 3% en peso (comprada en Hellma-Analytics) y se sonicaron en un baño de ultrasonidos durante 30 min. Después de eso, los cristales se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con aire a presión.

Se han medido dos concentraciones de 1 parte por mil (LpML) y 5 parte por mil (LpML). Cada ejecución consiste en 2 ciclos de adsorción/desorción (adsorción de la muestra seguida de lavado con agua desionizada = 1 ciclo). La disolución se bombea a un caudal constante de 200 µL/min.

La figura 1 muestra que la microemulsión basada en los adyuvantes de retorno de la presente invención se adsorbe fácilmente en ambas superficies probadas hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción/desorción para un umbral de 400 - 500 ng/cm². Al lavar con agua, el adyuvante de retorno se desorbe completamente. Los datos muestran claramente que los adyuvantes de retorno basados en glucamida de la presente invención proporcionan la modificación de superficie necesaria en la aplicación, mientras que no hay retención de yacimiento, lo que es importante para la reducción del daño del yacimiento. Además, la reversibilidad completa de la adsorción es una clave característica que no modifica las propiedades de la roca del yacimiento después de finalizar el tratamiento para proporcionar la máxima producción de hidrocarburos.

Ejemplo 6: Comportamiento reológico de formulaciones.

Durante el proceso de fracturación hidráulica, se aplican altas presiones que conducen a la aparición de altas velocidades de cizalla a las que se expone el fluido de fracturamiento. Esto puede conducir a veces a cambios no deseados de propiedades o cambios de fase inducidos por un alto esfuerzo de cizalla. Con el fin de probar el comportamiento a altos esfuerzos de cizalla de los adyuvantes de retorno basados en la microemulsión de la presente invención, se midieron las propiedades de flujo a 23 °C con un viscosímetro de rotación Haake Rheostress 6000 de geometría cilíndrica. Se colocaron 3,0 ml de muestra en la celda de medida y se evaluó el comportamiento del flujo para determinar las velocidades de cizalla entre 10 y 1000 s⁻¹.

La figura 2 muestra el comportamiento reológico de los sistemas de microemulsión de esta invención para una velocidad de cizalla aplicada entre 10 y 1000 s⁻¹. Las propiedades de flujo de los adyuvantes de retorno de esta invención permanecen sin cambios y se puede observar comportamiento newtoniano para todo el intervalo de la velocidad de cizalla. Esto demuestra que los sistemas de microemulsión de esta invención son estables a velocidades de cizalla que se producen bajo las altas presiones aplicadas durante los procedimientos de fracturación hidráulica. También para velocidades de cizalla elevadas, los sistemas de microemulsión de esta invención siguen teniendo sus propiedades deseadas para la máxima reducción de trampas de fase, el retorno rápido y la limpieza y la reducción del daño del yacimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una microemulsión, que comprende agua,

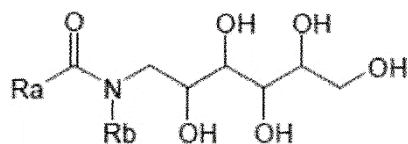
2 - 15% en peso de al menos un disolvente orgánico con un punto de inflamación superior a 37,8 °C (100 °F) y un punto de fluidez de 10 °C o menos,

5 1 - 6% en peso de al menos un co-disolvente que incluye al menos un alcohol, y

12 - 30% en peso de al menos un tensioactivo de N-alquil-N-acilglucamina,

que es una emulsión Winsor de tipo IV.

2. La microemulsión según la reivindicación 1, en donde el tensioactivo de glucamida es un compuesto de fórmula (I)



(I)

10 donde

Ra es un resto de hidrocarburo C₅-C₂₁, y

Rb es un grupo alquilo C₁-C₄.

3. La microemulsión según la reivindicación 1 y/o 2, en donde Ra es un hidrocarburo C₇ a C₁₅.

4. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Ra es un grupo alifático.

15 5. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde Ra es alquilo o alquenilo.

6. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde Rb es metilo.

7. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde en al menos el 50% en peso de la cantidad total de compuestos según la fórmula (I), Ra es un alquilo C₇ a C₉ y en hasta el 50% en peso, Ra es un alquilo C₁₁ a C₁₃.

20 8. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el primer disolvente se selecciona del grupo que consiste en alquil arenos, terpenos, disolventes parafinicos, ésteres alquílicos de ácidos grasos y éteres de butilglicol pobres en naftalina.

25 9. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el co-disolvente se selecciona del grupo que consiste en monoalcoholes primarios, secundarios o terciarios que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y dioles que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

10. Microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el co-disolvente se selecciona del grupo que consiste en propilenglicol, isopropanol, t-butanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-octanol y pentano -diol.

30 11. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un disolvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en 2-etilhexanol y éteres de 2-etilhexanol con etilenglicol, polietilenglicoles o propilenglicol.

12. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende 14 - 25% en peso del tensioactivo de glucamida.

13. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende 3 - 5% en peso del co-disolvente.

35 14. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende 5 - 10% en peso del primer disolvente.

15. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende hasta 10% en peso de un disolvente mutuo.

16. La microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende agua al 100% en peso.

17. Un procedimiento para recuperar fluidos durante las operaciones de fracturación, comprendiendo el procedimiento inyectar una microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 16 en la formación fracturada.
- 5 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en donde la cantidad de microemulsión es de 0,1 a 10 litros de microemulsión por mil litros de fluido de fracturamiento (0,01 - 1% en volumen).
19. El procedimiento para estimular un pozo de petróleo o gas, que comprende la inyección de agua y una microemulsión según una más de las reivindicaciones 1 a 18.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en donde se usan de 0,1 a 10 litros de microemulsión por 1000 litros de agua (0,01 - 1% en volumen).
- 10 21. El uso de una microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 16 como adyuvante para el retorno durante las operaciones de fracturación.
22. El uso de acuerdo con la reivindicación 21, en donde se usan de 0,1 a 10 litros (0,01 - 1% en volumen) de microemulsión por 1000 litros de fluido de tratamiento inyectado en un pozo de petróleo o gas.
- 15 23. El uso de una microemulsión según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, para estimular un pozo de petróleo o gas mediante la inyección de fluidos a base de agua.
24. El uso de acuerdo con la reivindicación 23, en donde se usan de 0,1 a 10 litros (0,01% - 1% en volumen) de microemulsión por 1000 litros de agua inyectada.

Fig. 1

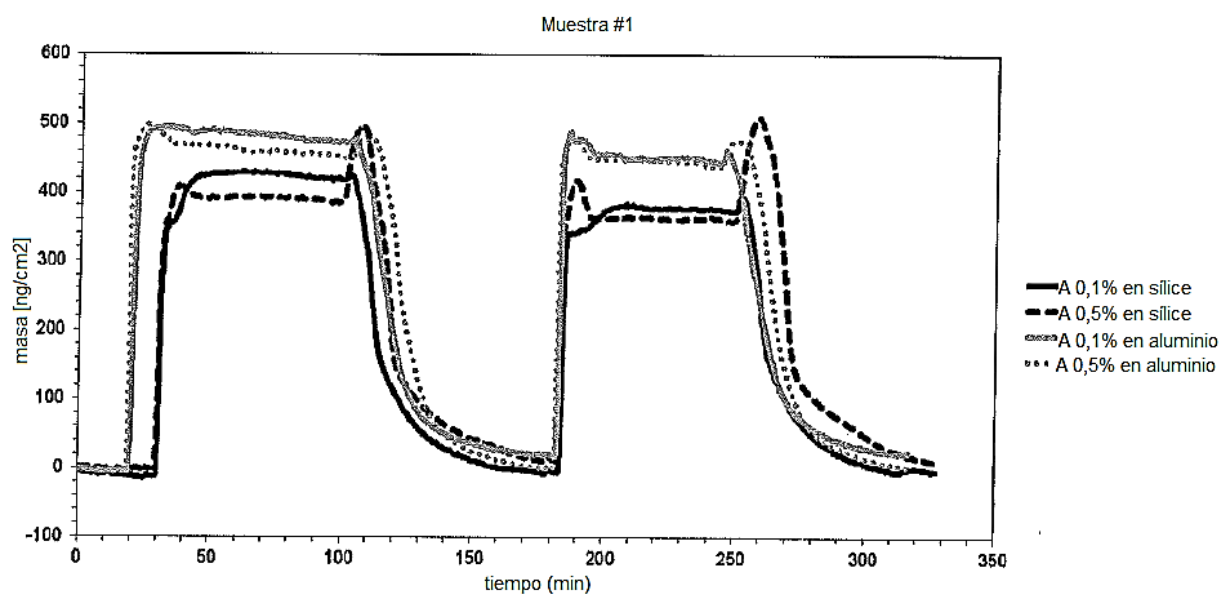


Fig. 2

