



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

25
22

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO	
Radicacion : 00048492 00000001	Folios: 23
Fecha (AMD): 2000-08-30 16:45:00	
Trasite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN	
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	

COD:08

REF.: SOLICITUD N°. 00048492
SOLICITANTE: BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED
PATENTE: MICROEMULSIONES DE UTILIDAD EN UN MÉTODO PARA
INTRODUCIR UN PRODUCTO QUÍMICO EN UNA FORMACIÓN DE
ROCA QUE COMPRENDE PETRÓLEO Y/O GAS ARA LA
EXPLOTACIÓN DE UN YACIMIENTO DE PETRÓLEO O GAS
FECHA DE PRESENTACIÓN: JUNIO 28 DE 2.000

ASUNTO: PRESENTACIÓN PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad
solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

1. Copia certificada de la prioridad Británica reivindicada N° 9915214.2 de
Junio 29 de 1999.
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que
exige el Convenio de Paris, toda vez que la solicitud fué radicada el 28 de
Junio de 2.000.

Rueg a usted continuar con el presente trámite.

S ñor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
LCD/srr
P- 347



P. 347



INVESTOR IN PEOPLE

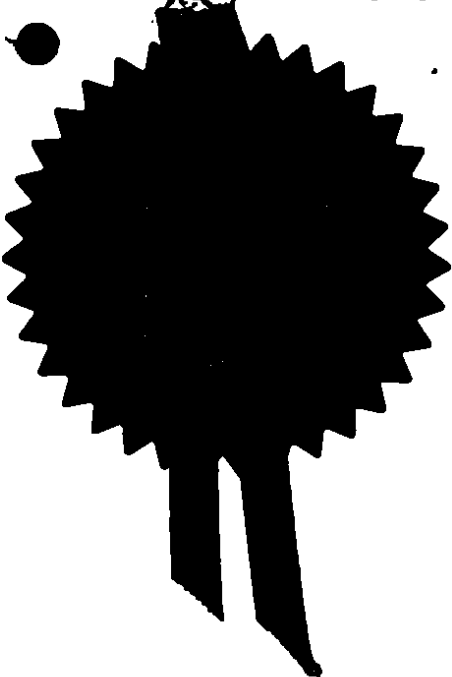
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.

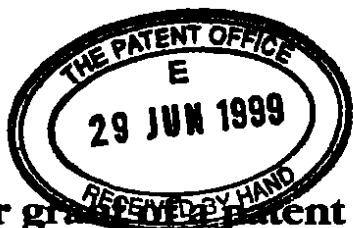


Signed

P. Mahoney

Dated 18 May 2000

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry



The
Patent
Office

17243
27

30 JUN 99 E458445-1 D00173
Patent Office

Request for grant of patent

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)

29 JUN 1999

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1	Your reference	9221		
2	Patent application number (The Patent Office will fill in this part)	9915214.2		30 JUN 99 E458445-1 D00173 P01/7700 0.00 - 9915214.2
3	Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)	BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED BRITANNIC HOUSE 1 FINSBURY CIRCUS LONDON EC2M 7BA Patents ADP number (if you know it) If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation		
		ENGLAND, UNITED KINGDOM		
4	Title of the invention	MICROEMULSIONS		
5	Name of your agent (if you have one)	COLLINS, Frances Mary BP INTERNATIONAL LIMITED GROUP PATENTS & AGREEMENTS CHERTSEY ROAD SUNBURY-ON-THAMES MIDDLESEX TW16 7LN		
	"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)	1855 6001 mb		
	Patents ADP number (if you know it)			
6	If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number	Country	Priority application number (if you know it)	Date of filing (day / month / year)
7	If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application	Number of earlier application		Date of filing (day / month / year)
8	Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? (Answer Yes if a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or b) there is an inventor who is not named as an applicant or c) any named applicant is a corporate body See note (d))	YES		

Patents Form 1/77

- 9 Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form
Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form

Description 11

Claim(s) -

Abstract -

Drawing(s) -

- 10 If you are also filing any of the following, state how many against each item

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of inventorship and right to grant of a patent (*Patents Form 7/77*)

Request for preliminary examination and search (*Patents Form 9/77*)

Request for substantive examination (*Patents Form 10/77*)

Any other documents
(please specify)

11 I/We request the grant of a patent on the basis of this application

Signature *F.M. Collins*
COLLINS, Frances Mary

Date 29 07 1999

12 Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom 01932 763206

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

- a) If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505
- b) Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- c) If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- d) If you have answered 'Yes' *Patents Form 7/77* will need to be filed.
- e) Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- f) For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office

Patents Form 1/77

25 4
28

MICROEMULSIONS

This invention relates to water in oil microemulsions and, in particular, to the use of water in oil microemulsions to deploy water soluble or dispersible oil field or gas field production chemicals

Among oil field chemicals are scale inhibitors, which are used in production wells
5 to stop scaling in the rock formation and/or in the production lines downhole and at the surface. Scaling not only causes a restriction in pore size in the rock formation matrix (also known as 'formation damage') and hence reduction in the rate of oil and/or gas production but also blockage of tubular and pipe equipment during surface processing. To overcome this, the production well is subjected to a so called "shut-in" treatment
10 whereby conventionally an aqueous composition comprising a scale inhibitor is injected into the production well, usually under pressure, and "squeezed" into the formation and held there. In the squeeze procedure, scale inhibitor is injected several feet radially into the production well where it is retained by adsorption and/or formation of a sparingly soluble precipitate. The inhibitor slowly leaches into the produced water over a period
15 of time and protects the well from scale deposition. The "shut-in" treatment needs to be done regularly e.g. one or more times a year at least if high production rates are to be maintained and constitutes the "down time" when no production takes place. Over the year there is a reduction in total production corresponding to the number of down times during the squeeze/shut-in operation, as well as reduced production as the scaling
20 problem builds up. However, in some instances the scale inhibitor is poorly retained within the reservoir rock matrix and short squeeze lifetimes are experienced. The net result in these cases is frequent well interventions which impact on both well productivity

and field profitability. It is also possible to “squeeze” corrosion inhibitors to protect the production tubing of the well bore against corrosion or asphaltene inhibitors to control precipitation of asphaltenes in the rock formation and in the production tubing. It would therefore be desirable to provide an improved method of deploying these inhibitors.

5 An advantage of using a water in oil microemulsion for deploying water soluble or water dispersible oil field or gas field production chemicals as opposed to employing a conventional aqueous composition of the production chemical is that the amount of water pumped into the reservoir is minimised. This is important for wells containing low levels of water (less than 1% water) since injecting water into the well reduces the
10 relative permeability of the oil and increases the relative permeability of the water. Until the amount of water in the formation near the well bore is reduced to pre-squeeze levels the productivity of the well will be lower than its pre-squeeze productivity. The use of a microemulsion having a continuous oil phase also has advantages for water-sensitive reservoirs. In a water-sensitive reservoir, clays may swell in the presence of water and/or
15 water may become trapped, thereby preventing or reducing oil flow. Also, reducing the amount of water pumped into a reservoir having a sandstone rock formation minimises the production of sand which occurs when water dissolves the carbonate cements that consolidate the sandstone. A further advantage of deploying a production chemical using a water in oil microemulsion is that aqueous solutions of certain production
20 chemicals (e.g. scale inhibitors) are fairly acidic and can increase the rate of dissolution of the carbonate cements. By encapsulating such acidic aqueous solutions in an oil, damage to the formation close to the wellbore can be eliminated or at least mitigated. Also, some wells are poorly pressure supported (low reservoir pressure) and are incapable of “lifting” a column of water out of the well. Conventionally, nitrogen gas lift
25 is used to raise the column of water but this can be very expensive. By employing a water in oil microemulsion having an oil phase which is less dense than water, a column of the microemulsion can be lifted out of the well at a lower pressure than required for a column of water. The most significant advantage is that deploying a production chemical in a water in oil microemulsions increases the effectiveness of the production chemical by
30 reducing the number of squeezing and shut-in operations. This is because
“encapsulation” or protection of the oil field chemical within the oil continuous phase places the production chemical deeper into the rock formation (near well bore region).

26 S
29

and the low interfacial tension of the microemulsion acts to remove oil from the surfaces of the porous rock formation thereby exposing more surface area for the production chemical to absorb or precipitate onto

Accordingly, the present invention relates to a microemulsion comprising (i) an oil phase, (ii) an aqueous phase comprising an aqueous solution or dispersion of a water soluble oil field or gas field production chemical and (iii) at least one surfactant, wherein the aqueous phase is distributed in the oil phase in the form of droplets having a diameter in the range 1 to 1000 nm or in the form of microdomains having at least one dimension of length, breadth or thickness in the range 1 to 1000 nm

The oil phase is essentially any liquid which is immiscible with the aqueous phase. For example the oil phase may be selected from the group consisting of liquid alkanes (preferably C₅-C₂₀ alkanes, more preferably C₈ to C₁₅ alkanes, most preferably C₉-C₁₂ alkanes, for example, n-nonane, n-decane, and n-undecane), liquid alkyl halides (for example, carbon tetrachloride or dichloromethane) and liquid aromatic hydrocarbons (for example, toluene and xylene). The oil phase may also be a paraffin oil, a natural oil, diesel, kerosene, gas oil, crude oil, base oil, liquid carbon dioxide, chlorofluorocarbons such as CCl₂F₂, CHCl₂F and CH₃CClF₂ (known as freons), tetrahydrofuran, dimethyl formamide and dimethyl sulphoxide.

The aqueous phase in the microemulsion may comprise fresh, tap, river, sea, produced or formation water. The aqueous phase may have a total salinity of 0-250 g/l, for example 5-50 g/l. The aqueous phase may have a pH of 0-5-9. Where the aqueous phase comprises a sea-water solution of a highly acidic production chemical such as, for example, a scale inhibitor, the aqueous phase usually has a highly acidic pH of 0-1-1. In such cases it may be necessary to neutralise the acidity of the aqueous phase by using ammonium hydroxide or an alkali metal hydroxide, especially sodium hydroxide, potassium hydroxide or lithium hydroxide, in order to bring the pH of the formulation to within a preferred range of from 2-6. Preferably, the aqueous phase is neutralised prior to being mixed with the organic phase and surfactant to form the microemulsion.

The aqueous phase may comprise a water miscible solvent such as methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, tert-butanol, butyl monoglycol ether, butyl diglycol ether, butyl triglycol ether, ethylene glycol mono butyl ether and ethylene glycol. Without wishing to be bound by any theory, it is believed that the

presence of a water miscible solvent in the aqueous phase stabilises the microemulsion so that less surfactant is required to form a stable microemulsion. The amount of water miscible solvent which may be present in the aqueous phase is in the range 0.5 to 50 % by weight, preferably 5 to 30 % by weight based on the total weight of water and water miscible solvent.

The oil field or gas field production chemical may be an inhibitor of (i) corrosion, (ii) scale, (iii) gas hydrate formation, (iv) wax or (v) asphaltene deposition, or, may be a hydrogen sulphide scavenger or wax dispersant. The scale inhibitor is effective in stopping calcium and/or barium scale with threshold amounts rather than

stoichiometric amounts. It may be a water-soluble organic molecule with at least 2 carboxylic and/or phosphonic acid and/or sulphonic acid groups e.g. 2-30 such groups. Preferably the scale inhibitor is an oligomer or a polymer, or may be a monomer with at least one hydroxyl group and/or amino nitrogen atom, especially in a hydroxycarboxylic acid or hydroxy or aminophosphonic, or, sulphonic acid. The inhibitor is used primarily for inhibiting calcium and/or barium scale. Examples of such compounds used as inhibitors are aliphatic phosphonic acids with 2-50 carbons, such as hydroxyethyl diphosphonic acid, and aminoalkyl phosphonic acids, e.g. polyaminomethylene phosphonates with 2-10 N atoms e.g. each bearing at least one methylene phosphonic acid group, examples of the latter are ethylenediamine tetra(methylene phosphonate), diethylenetriamine penta(methylene phosphonate) and the triamine- and tetramine-polymethylene phosphonates with 2-4 methylene groups between each N atom, at least 2 of the numbers of methylene groups in each phosphonate being different (e.g. as described further in published EP-A-479462, the disclosure of which is herein incorporated by reference). Other scale inhibitors are polycarboxylic acids such as acrylic, maleic, lactic or tartaric acids, and polymeric anionic compounds such as polyvinyl sulphonic acid and poly(meth)acrylic acids, optionally with at least some phosphonyl or phosphinyl groups as in phosphinyl polyacrylates. The scale inhibitors are suitably at least partly in the form of their alkali metal salts e.g. sodium salts.

Examples of corrosion inhibitors are compounds for inhibiting corrosion on steel, especially under anaerobic conditions, and may especially be film formers capable of being deposited as a film on a metal surface e.g. a steel surface such as a pipeline wall. Such compounds may be non-quaternised long aliphatic chain hydrocarbyl N-

27 6
30

heterocyclic compounds, where the aliphatic hydrocarbyl group may be as defined for the hydrophobic group above, mono- or di-ethylenically unsaturated aliphatic groups e g of 8-24 carbons such as oleyl are preferred. The N-heterocyclic group can have 1-3 ring nitrogen atoms with 5-7 ring atoms in each ring, imidazole and imidazoline rings are preferred. The ring may also have an aminoalkyl e g 2-aminoethyl or hydroxyalkyl e g 2-hydroxyethyl substituent. Oleyl imidazoline may be used.

The gas hydrate inhibitor may be a solid polar compound, which may be a polyoxyalkylene compound or alkanolamide, or tyrosine or phenylalanine.

The asphaltene inhibitor may be an amphoteric fatty acid or a salt of an alkyl succinate while the wax inhibitor may be a polymer such as an olefin polymer e g polyethylene or a copolymeric ester, e g ethylene-vinyl acetate copolymer, and the wax dispersant may be a polyamide. The hydrogen sulphide scavenger may be an oxidant, such as an inorganic peroxide, e g sodium peroxide, or chlorine dioxide, or an aldehyde eg of 1-10 carbons such as formaldehyde or glutaraldehyde or (meth)acrolein.

The amount of production chemical used is in the range from 1-25% w/w of the aqueous phase, suitably from 5-15% w/w, preferably from 6-10% w/w. Within these ranges the amount used would depend upon the nature of the chemical used and its intended purpose.

The volume fraction of aqueous phase in the microemulsion is generally in the range from 1-50%, preferably 10 to 40%, more preferably 23 to 30%.

Where the aqueous phase is distributed in the oil phase in the form of droplets, the droplets preferably have a diameter in the range of 10 to 500 nm, more preferably 50 to 250 nm.

Where the aqueous phase is distributed in the oil phase in the form of microdomains, the microdomains preferably have at least one dimension in the range 10 to 500 nm, more preferably 50 to 250 nm.

Suitably, the surfactant may be an anionic surfactant or a non-ionic surfactant i e a surfactant having anionic and non-ionic head groups respectively. Examples of anionic head groups include sulfosuccinate, sulfate, phosphate and sulfonate groups. Suitable counter-ions to the anionic head groups include sodium, potassium and ammonium cations. Suitable non-ionic head groups include alkoxyate groups. Typically, the surfactant may have one or more hydrocarbyl tail groups, for example 1 to 3 hydrocarbyl

tail groups. The hydrocarbyl tail group(s) may be a halogenated hydrocarbyl group such as a fluorinated hydrocarbon group. Generally, the hydrocarbyl tail group is an alkyl group having a chain length of at least 5 carbon atoms, preferably at least 8 carbon atoms. Preferably, the hydrocarbyl tail group is an alkyl group having a chain length of from 5 to 18 carbon atoms, more preferably 8 to 16 carbon atoms, most preferably 10 to 14 carbon atoms, for example, 12 carbon atoms.

Examples of suitable anionic surfactants include sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium dodecyl sulfate, sodium nonyl sulfate, sodium decyl sulphate, sodium ethylhexyl phosphate, sodium ethylhexyl sulfosuccinate, sodium pentyl sulfosuccinate, sodium hexyl sulfosuccinate, sodium dodecyl phenyl sulfonate, sodium dodecyl orthoxylene sulfonate, or sodium dodecyl naphthalene sulphonate

Suitable non-ionic surfactants include alkyl monophosphate esters and non-ionic surfactants of formula I:



wherein R^1 is a hydrocarbyl tail group have the preferred features described above and n is an integer in the range 1-8, preferably 2-6, for example 2-4.

R^2 may be selected from the group consisting of H, an alkyl group, a cycloalkyl group and an aryl group. Preferably R^2 is selected from the group consisting of H, a C_1 - C_4 alkyl group, cyclohexyl or phenyl, more preferably H, methyl or ethyl. The R' groups are independently selected from the group consisting of H, a C_1 - C_4 alkyl group, a halide, OH and OR'' (where R'' is an alkyl group, preferably a C_1 - C_4 alkyl group). Preferably the R' groups are selected from H or methyl, more preferably H.

Examples of suitable surfactants of formula (I) include $CH_3-(CH_2)_{11}-(O-CH_2-CH_2)_3-OH$, $CH_3-(CH_2)_9-(O-CH_2-CH_2)_3-OH$, $CH_3-(CH_2)_{11}-(O-CH_2-CH_2)_4-OH$, $CH_3-(CH_2)_{11}-(O-CH_2-CH_2)_2-OH$, and $CH_3-(CH_2)_{11}-(O-CH_2-CH_2)_4-OH$, $CH_3-(CH_2)_{11}-(O-CH_2-CH_2)_5-OH$.

The surfactant may also be a non-ionic surfactant of the formulae II or III:



wherein R^1 , R^2 , R' and n are as defined above.

5 The surfactant is suitably present in the microemulsion in an amount ranging from 1 to 20 % by weight, preferably 2 to 15 % by weight, for example 5 to 13 % by weight.

The present invention also provides a process for increasing the effectiveness of a water soluble production chemical by reducing the number of squeezing and shut-in operations needed to increase the production rate from an oil well, said process
10 comprising:

- A) injecting into an oil-bearing rock formation matrix a microemulsion comprising (i) an oil phase, (ii) an aqueous phase comprising an aqueous solution or dispersion of a water soluble oil field or gas field production chemical, and (iii) at least one surfactant wherein the aqueous phase is distributed in the oil phase in the form of droplets
15 having a diameter in the range 1 to 1000 nm or in the form of microdomains having at least one dimension of length, breadth or thickness in the range 1 to 1000 nm;
- B) after injecting the microemulsion, over-flushing the oil bearing rock formation with an oil; and,
- C) subsequently, shutting-in the well for a period of time.

20 The oil used for the over-flush may be diesel, kerosene, base oil or the oil produced by the well being treated. The amount of oil used for over-flushing the production well is suitably such that it reaches and flushes a target zone which is up to about 20 feet from the well bore and is suitably in the range from 30 to 4000 bbls.

It is important that the microemulsion are stable. It is possible to devise
25 microemulsions which are stable over a wide temperature range e.g. from ambient to the temperature of the production well (e.g. from 90 to about 150°C). However, it is not essential that the microemulsion is stable across the whole of the range of from ambient to 150°C. For example, the microemulsion may be stable between ambient and 70°C or between 40 and 80°C. In the present invention, when the microemulsion is injected
30 under pressure into the production well, the production chemicals in the microemulsion are adsorbed by the rock formation matrix and are retained for relatively long periods.

The microemulsion forms spontaneously on gentle mixing of the aqueous phase,

the oil phase and the surfactant. The microemulsion may be prepared on site immediately prior to use or may be transported as such to the site of use. The microemulsion can be injected, suitably under pressure, into an oil bearing zone, eg rock formation matrix, via a producing well e.g. down the core. The microemulsion is then
5 left ("shut-in") in the oil bearing zone while oil production is stopped temporarily. During this process, the injected microemulsion percolates through the oil bearing zone under the injection pressure. In the shut-in period, the injected microemulsion comes into contact with reservoir fluids. This is the so called "squeezing" effect which enables the maintenance of oil recovery from such zones. A desirable contact time of 4-30hrs
10 e.g. 6-20hrs is often achievable with the formulations of the present invention. The shut-in process involving the introduction of the microemulsion can be optionally preceded by a pre-flush of the oil-bearing rock formation matrix using an oil such as diesel, kerosine or crude oil. Introduction of the microemulsion is followed by a subsequent separate step of over-flushing the production well with an oil. The oil used may be crude oil (for
15 example, the crude oil produced by the well), kerosene or diesel. In the latter case, the over-flush may be carried out in an inverse way eg as a back-sweep ie by making the crude oil as it emerges to the surface from the production well perform the function of the over-flush oil. After this period the oil production can be re-started. In the case where the production chemical is a scale inhibitor, the oil production rate will be initially
20 high, as will the soluble calcium content of the produced water. Over time, e.g. 3-12 months, the rate of production will decrease and the soluble salt contents will also decrease signifying possible scaling problems in the rock formation, whereupon the production can be stopped and a fresh aliquot of the microemulsion injected into the well. Similar methods can be used to achieve asphaltene inhibition, wax inhibition or
25 dispersion and hydrogen sulphide scavenging, while for corrosion and gas hydrate inhibition, the microemulsion is usually injected continuously downhole.

The present invention is illustrated by the following Examples.

Example 1:

A water in oil microemulsion was prepared by mixing:
30 75.5 % by weight decane;
15.1 % by weight seawater (containing 10% by weight of Calnox ML 3263 scale inhibitor, supplied by Baker Petrolite);

29 8
32

7.52 % by weight of dioctyl sulfosuccinate sodium (AOT); and
1.88 % by weight of sodium dodecyl sulfate.

The resulting micro-emulsion was stable at room temperature and up to a temperature of 70°C.

5 **Example 2**

A water in oil microemulsion was prepared by mixing:

62.5 % by weight decane;

25.0 % by weight seawater (containing 10% by weight of Calnox ML 3263 scale inhibitor, supplied by Baker Petrolite);

10 8.75 % by weight of dehydol LS 3 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ where n is an average of 3); and

3.75 % by weight of sodium dodecyl sulfate.

The resulting micro-emulsion was stable at a temperature of between 40 and 80°C.

15 The process of the present invention was tested using the following procedure:

A stainless steel tube (1.5 metres long, internal diameter 9.5 mm diameter) was dry packed with a mixture of sand and quartz powder, ≥ 250 mesh, ex Fluka (ratio of 84 : 16 by weight). The sand was crushed Clashach sandstone which provided a controlled and a permeability of about 240 milli Darcy. The steel tube was coiled, weighed and
20 placed in an oven. The packed tube was initially flushed with sea-water (adjusted to a pH value of 2 using hydrochloric acid) at the rate of 60 ml/hour until the pH value of the effluent emerging from the sandpack was also 2. The pack was then removed and weighed to determine the liquid pore volume of the pack. Thereafter, the sandpack was flushed with a fresh aliquot of Magnus formation water adjusted to a pH value of 5.5 at
25 the rate of 60 ml/hour until the pH value of the emergent Magnus formation water from the sandpack was also 5.5. The oven was then switched on and raised to a temperature of 116°C. A confining over-pressure of approximately 20 bar was placed on the tube to maintain any fluids within the tube in a liquid state. When the pack had reached 116°C, the pack was flushed with Magnus Crude oil at 30 ml/hour (a total 100 ml of crude oil
30 was injected using an oil injection vessel). The oil saturated pack was then flushed with Magnus formation water adjusted to pH value of 5.5 at the rate of 30 ml/hour until no oil was visible in the effluent water emerging from the pack. At this point the sandpack was

believed to be at its residual oil concentration.

After this conditioning of the sandpack, the treatment was commenced.

2 pore volumes of a microemulsion was pumped into the conditioned sandpack at the rate of 30 ml/hour without any adjustment of the pH and this was shut in overnight (for

5 approximately 17 hours). The sandpack was then flushed with Magnus formation water at a rate of 30 ml/hour. 60 x 4 ml samples fractions of the formation water emerging through the back pressure regulator were collected using a Gilson fraction collector, followed by 60 x 6 ml samples and 60 x 10 ml samples. These were analysed for scale inhibitor using the procedure described in "Development and Application of Accurate

10 Detection and Assay Techniques for Oilfield Scale Inhibitors in Produced Water Samples" by G.M. Graham, K.S. Sorbie, L.S. Boak, K. Taylor and L. Blilie, Paper SPE 28997, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 14-17 February 1995.

The relationship of the inhibitor level of the effluent to the volume of formation
15 water passed through the sandpack (expressed as number of pore volumes of the solution) is a measure of the amount of inhibitor taken up by the rock formation initially and on its rate of release, i.e. a measure of the rate of removal of the inhibitor from the rock formation during production (i.e. its resistance to leaching) and hence is a measure of its effectiveness in inhibiting scaling with time. Two results of these experiments, one
20 with the microemulsion described in Example 1 and the other with a control which contained the relevant inhibitor in an amount 6.6 times the microemulsion of Example 1 are tabulated below (Table 1).

30 9
33

TABLE 1

Scale inhibitor in microemulsion		Scale inhibitor in seawater (Comparative Test)	
Pore volume	[SI] (ppm)	Pore volume)	[SI] (ppm)
0.7	209	2.65	20000
1.5	273	7.95	760
2.2	258	10.6	134
2.9	232	13.25	66
3.7	188	15.89	15
4.4	144	17.88	20
5.1	87	19.87	14
5.9	72	21.85	14
6.6	61	23.84	14
7.3	55		
8.1	58		
8.8	44		
9.6	44		
10.3	40		
11.0	36		
11.8	53		
12.5	36		
14.3	35		
16.2	22		
18.0	21		
19.8	16		
21.7	35		
23.5	34		
23.3	22		
25.2	31		
29	31		
30.8	28		
32.7	25		
34.5	14		
40.6	9.4		
46.7	12.3		
52.9	5.8		
59.0	7.4		
65.1	3.4		
70.6	5.8		

MICROEMULSIONES

Esta invención se relaciona con microemulsiones de agua en aceite y, en particular, con el uso de microemulsiones de agua en aceite para el despliegue de productos químicos solubles o dispersables en agua de utilidad en la explotación de yacimientos de petróleo o gas.

Entre los productos químicos para yacimientos de petróleo se encuentran los inhibidores de la formación de incrustaciones, los cuales se emplean en pozos de producción para detener la aparición de incrustaciones en la formación de roca y/o en las líneas de producción en el fondo de la perforación y en la superficie. La formación de incrustaciones no solo causa una restricción del tamaño de poro en la formación de roca (conocido también como "daños en la formación") y por tanto una reducción de la tasa de producción de petróleo y/o gas, sino también el bloqueo de la instalación de tubos y tuberías durante el procesamiento en la superficie. Para solucionar este problema, el pozo de producción se somete al llamado tratamiento de "cierre temporal", según el cual se inyecta una composición acuosa que comprende un inhibidor de la formación de incrustaciones dentro del pozo de producción, generalmente bajo presión, se "comprime" en la formación y se mantiene allí. En el proceso de compresión, el inhibidor de la formación de incrustaciones se inyecta radialmente a varios metros dentro del pozo en producción en donde queda retenido por adsorción y/o formación de un precipitado escasamente soluble. El inhibidor se lixivia lentamente en el agua producida durante un periodo de tiempo y protege al pozo contra las incrustaciones. El tratamiento de "cierre temporal" ha de ser efectuado regularmente, por ejemplo, una o más veces al año, al menos si se desea mantener altas tasas de producción, y constituye el "tiempo improductivo" durante el cual no tiene lugar producción alguna. Al cabo del año existe una reducción de la producción total correspondiente al número de tiempos improductivos durante la operación de compresión/cierre temporal, así como una menor producción a medida que aumenta el problema de la formación de incrustaciones. Sin embargo, en ciertos casos el inhibidor de la formación de incrustaciones queda pobremente

retenido dentro de la matriz de roca del yacimiento y se experimentan cortos tiempos de compresión. El resultado neto en estos casos es el de frecuentes intervenciones en el pozo lo cual impacta tanto sobre la productividad del pozo como sobre la rentabilidad del yacimiento. Igualmente, es posible "comprimir" inhibidores de la corrosión para proteger las tuberías de producción del pozo contra inhibidores de la corrosión o de asfaltenos, para controlar así la precipitación de asfaltenos en la formación de roca y en las tuberías de producción. Por tanto, sería conveniente poder proporcionar un método mejorado para el despliegue de estos inhibidores.

Una ventaja derivada del uso de una microemulsión de agua en aceite para el despliegue de productos químicos solubles o dispersables en agua para la explotación de yacimientos de petróleo o gas, en contra del empleo de una composición acuosa convencional del producto químico para la explotación, es que se reduce al mínimo la cantidad de agua bombeada al interior del yacimiento. Esto resulta importante para aquellos pozos que contienen bajos niveles de agua (menos de 1% de agua) dado que la inyección de agua en el pozo reduce la permeabilidad relativa del petróleo y aumenta la permeabilidad relativa del agua. Hasta que la cantidad de agua en la formación cerca de la perforación del pozo se reduce a los niveles de pre-compresión, la productividad del pozo será menor que su productividad antes de la compresión. El uso de una microemulsión que tiene una fase oleosa continua también presenta ventajas para yacimientos sensibles al agua. En un yacimiento sensible al agua, las arcillas se pueden hinchar en presencia de agua y/o el agua puede llegar a quedar atrapada, impidiendo o reduciendo con ello el flujo de petróleo. Igualmente, la reducción de la cantidad de agua bombeada al interior del yacimiento que tiene una formación de roca de gres reduce al mínimo la producción de arena que se presenta cuando el agua disuelve los cementos de carbonato para consolidar el gres. Otra ventaja derivada del despliegue de un producto químico de explotación empleando una microemulsión de agua en aceite es que las soluciones acuosas de ciertos productos químicos de explotación (por ejemplo, inhibidores de la formación de incrustaciones) son

claramente ácidos y pueden aumentar la velocidad de disolución de los cementos de carbonato. Mediante la encapsulación de dichas soluciones acuosas ácidas en un aceite, se puede eliminar o al menos mitigar el daño producido en la formación cerca de la perforación del pozo. Igualmente, algunos pozos presentan un pobre soporte de presión (baja presión del yacimiento) y son incapaces de "subir" una columna de agua fuera del pozo. Convencionalmente, se emplea una ascensión con gas nitrógeno para subir la columna de agua, pero esto puede resultar muy costoso. Mediante el empleo de una microemulsión de agua en aceite que tiene una fase oleosa que es menos densa que el agua, se puede subir una columna de la microemulsión fuera del pozo a una presión más baja que la requerida para una columna de agua. La ventaja más importante es que el despliegue de un producto químico de explotación en una emulsión de agua en aceite aumenta la eficacia del producto químico de explotación al reducir el número de operaciones de compresión y cierre temporal. Esto es debido a que la "encapsulación" o protección del producto químico para el yacimiento de petróleo dentro de la fase oleosa continua sitúa al producto químico en un punto más profundo en la formación de roca (cerca de la región de la perforación del pozo) y la baja tensión interfacial de la microemulsión actúa para separar petróleo de las superficies de la formación de roca porosa, para exponer así una mayor cantidad de área superficial para que el producto químico de explotación se absorba en la misma o precipite sobre la misma.

En consecuencia. La presente invención se relaciona con una microemulsión que comprende (i) una fase oleosa, (ii) una fase acuosa que comprende una solución o dispersión acuosa de un producto químico soluble en agua para la explotación de yacimientos de petróleo o gas y (iii) al menos un surfactante, en donde la fase acuosa está distribuida en la fase oleosa en forma de gotitas que tienen un diámetro del orden de 1 a 1000 nm o en forma de microdominios que tienen al menos una dimensión de longitud, ancho o espesor del orden de 1 a 1000 nm.

La fase oleosa es esencialmente cualquier líquido que sea

inmiscible con la fase acuosa. Por ejemplo, la fase oleosa se puede seleccionar del grupo consistente en alcanos líquidos (preferentemente alcanos C_5 - C_{20} , más particularmente alcanos C_8 a C_{15} , y en especial alcanos C_9 - C_{12} , por ejemplo, n-nonano, n-decano y n-undecano), haluros de alquilo líquidos (por ejemplo, tetracloruro de carbono o diclorometano) e hidrocarburos aromáticos líquidos (por ejemplo tolueno y xileno). La fase oleosa puede ser también un aceite de parafina, un aceite natural, diesel, queroseno, gasóleo, petróleo crudo, dióxido de carbono líquido, clorofluorcarburos líquidos tales como CCl_2F_2 , $CHCl_2F$ y CH_3CClF_2 (conocidos como freones), tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

La fase acuosa de la microemulsión puede comprender agua dulce, agua del grifo, agua de río, agua de mar, agua producida o agua de la formación. La fase acuosa puede tener una salinidad total de 0-250 g/l, por ejemplo 5-50 g/l. La fase acuosa puede tener un pH de 0,5-9. Cuando la fase acuosa comprende una solución en agua de mar de producto químico para la explotación altamente ácido, tal como, por ejemplo, un inhibidor de la formación de incrustaciones, la fase acuosa tiene normalmente un pH altamente ácido de 0,1-1. En tales casos, puede ser necesario neutralizar la acidez de la fase acuosa utilizando hidróxido amónico o un hidróxido de metal alcalino, en especial hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de litio, con el fin de llevar el pH de la formulación a la gama preferida de 2-6. Con preferencia, la fase acuosa se neutraliza antes de mezclarse con la fase orgánica y surfactante para formar la microemulsión.

La fase acuosa puede comprender un disolvente miscible en agua tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, butilmonoglicoléter, butildiglicoléter, butiltriglicoléter, monobutiléter de etilenglicol y etilenglicol. Sin que ello suponga una limitación a una teoría en particular, se cree que la presencia de un disolvente miscible en agua en la fase acuosa estabiliza la microemulsión de manera que se requiere menos surfactante para formar una microemulsión estable. La cantidad de disolvente miscible en agua que puede estar presente en la fase acuosa es de 0,5 a 50% en peso, con preferencia de 5 a 30% en peso, basado en el peso total de agua y disolvente

14
35 38

miscible en agua.

El producto químico de producción para el yacimiento de petróleo o gas puede ser un inhibidor de (i) corrosión, (ii) formación de incrustaciones, (iii) formación de hidratos gaseosos, (iv) cera o (v) deposición de asfaltenos; o bien puede ser un barredor de sulfuro de hidrógeno o un dispersante de cera. El inhibidor de la formación de incrustaciones resulta eficaz para detener las incrustaciones de calcio y/o bario con cantidades de umbral superiores a las cantidades estequiométricas. Puede ser una molécula orgánica soluble en agua con al menos dos grupos ácido carboxílico y/o fosfónico y/o sulfónico, por ejemplo, 2-30 de tales grupos. Preferentemente, el inhibidor de la formación de incrustaciones es un oligómero o un polímero, o bien puede ser un monómero con al menos un grupo hidroxilo y/o un átomo de nitrógeno amínico, especialmente en un ácido hidroxicarboxílico o hidroxí- o amino-fosfónico o -sulfónico. El inhibidor se emplea principalmente para inhibir las incrustaciones de calcio y/o bario. Ejemplos de tales compuestos usados como inhibidores son ácidos fosfónicos alifáticos con 2-50 átomos de carbono, tal como ácido hidroxietildifosfónico, y ácidos aminoalquilfosfónicos, por ejemplo poliaminometilenfosfonatos con 2-10 átomos de N, por ejemplo, cada uno de ellos portando al menos un grupo ácido metilenfosfónico; ejemplos de estos últimos son tetra(metilenfosfonato) de etilendiamina, penta(metilenfosfonato) de dietilentriamina y los polimetilenfosfonatos de triaminas y tetraaminas con 2-4 grupos metileno entre cada átomo de N, siendo diferentes al menos dos de los números de grupos metileno en cada fosfonato (por ejemplo, tal y como se describe adicionalmente en la EP-A-479462 publicada, cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia). Otros inhibidores de la formación de incrustaciones son los ácidos policarboxílicos tales como ácidos láctico o tartárico, y compuestos aniónicos poliméricos tales como ácido polivinilsulfónico y ácidos poli(met)acrílicos, opcionalmente con al menos algunos grupos fosfonilo o fosfinilo tal como en los fosfinilpoliacrilatos. Los inhibidores de la formación de incrustaciones se

36 75 39

-7-

encuentran adecuadamente, al menos parcialmente, en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, sales de sodio.

Ejemplos de inhibidores de la corrosión son compuestos que inhiben la corrosión sobre acero, en especial bajo condiciones anaeróbicas, y pueden ser en especial formadores de película capaces de depositarse como una película sobre una superficie metálica, por ejemplo una superficie de acero, tal como la pared de una tubería. Tales compuestos pueden ser compuestos hidrocarbilo (de cadena alifática larga) N-heterocíclicos no cuaternizados, en donde el grupo hidrocarbilo alifático puede ser como el definido anteriormente para el grupo hidrófobo; se prefieren los grupos alifáticos mono- o di-etilénicamente insaturados, por ejemplo de 8-24 átomos de carbono, tal como oleilo. El grupo N-heterocíclico puede tener 1-3 átomos de nitrógeno en el anillo con 5-7 átomos de anillo en cada anillo; se prefieren los anillos imidazol e imidazolina. El anillo puede tener también un sustituyente aminoalquilo, por ejemplo 2-aminoetilo, o hidroxialquilo, por ejemplo 2-hidroxietilo. Se puede emplear oleilimidazolina.

El inhibidor de hidratos gaseosos puede ser un compuesto polar sólido, el cual puede ser un compuesto de polioxialquilenos o una alcanolamida, o tirosina o fenilalanina.

El inhibidor de asfaltenos puede ser un ácido graso anfótero o una sal de un alquilsuccinato, mientras que el inhibidor de cera puede ser un polímero tal como un polímero olefínico, por ejemplo polietileno, o un éster copolimérico, por ejemplo copolímero de etileno/acetato de vinilo, y el dispersante de cera puede ser una poliamida. El barredor de sulfuro de hidrógeno puede ser un oxidante, tal como un peróxido inorgánico, por ejemplo peróxido sódico, o dióxido de cloro, o un aldehído, por ejemplo de 1-10 átomos de carbono, tal como formaldehído o glutaraldehído o (met)acroleína.

La cantidad usada de producto químico de producción es del orden de 1-25% p/p de la fase acuosa, adecuadamente de 5-15% p/p, con preferencia de 6-10% p/p. Dentro de estas gamas, la cantidad usada dependerá de la naturaleza del producto químico usado y de su finalidad perseguida.

78
37
40

-8-

La fracción en volumen de la fase acuosa en la microemulsión es en general de 1-50%, con preferencia 10 a 40% y más preferentemente de 23 a 30%.

Cuando la fase acuosa se distribuye en la fase oleosa en forma de gotitas, las gotitas tienen preferentemente un diámetro medio de 10 a 500 nm, más preferentemente de 50 a 250 nm.

Cuando la fase acuosa se distribuye en la fase oleosa en forma de microdominios, estos últimos tienen preferentemente al menos una dimensión de longitud, ancho o espesor del orden de 10 a 500 nm, más preferentemente de 50 a 250 nm.

Adecuadamente, el surfactante puede ser un surfactante aniónico o un surfactante no iónico, es decir, un surfactante que tiene grupos de cabeza aniónicos y no iónicos respectivamente. Ejemplos de grupos de cabeza aniónicos incluyen grupos sulfosuccinato, sulfato, fosfato y sulfonato. Contra-iones adecuados a los grupos de cabeza aniónicos incluyen cationes sodio, potasio y amonio. Los grupos de cabeza no iónicos adecuados incluyen grupos alcoxilato. Habitualmente, el surfactante o surfactantes pueden tener uno o más grupos hidrocarbilo de cola, por ejemplo 1 a 3 grupos hidrocarbilo de cola. El grupo o grupos hidrocarbilo de cola pueden ser un grupo hidrocarbilo halogenado tal como un grupo hidrocarburo fluorado. En general, el grupo hidrocarbilo de cola es un grupo alquilo que tiene una longitud de cadena de al menos 5 átomos de carbono, con preferencia de al menos 8 átomos de carbono. Preferentemente, el grupo hidrocarbilo de cola es un grupo alquilo que tiene una longitud de cadena de 5 a 18 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 16 átomos de carbono y en particular de 10 a 14 átomos de carbono, por ejemplo, 12 átomos de carbono.

Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados incluyen dioctilsulfosuccinato sódico, dodecilsulfato sódico, nonilsulfato sódico, decilsulfato sódico, etilhexilfosfato sódico, etilhexilsulfosuccinato sódico, pentilsulfosuccinato sódico, hexilsulfosuccinato sódico, dodecilfenilsulfonato sódico, dodecil-orto-xilensulfonato sódico o dodecilnaftalensulfonato sódico.

Los surfactantes no iónicos adecuados incluyen ésteres de

38
41

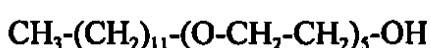
monofosfato de alquilo y surfactantes no iónicos de fórmula I:



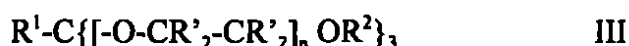
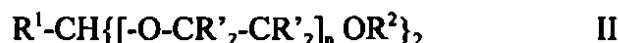
en donde R^1 es un grupo hidrocarbilo de cola que tiene las características preferidas antes descritas y n es un entero de 1-8, con preferencia 2-6, por ejemplo 2-4.

R^2 se puede seleccionar del grupo consistente en H, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo. Con preferencia, R^2 se elige del grupo consistente en H, un grupo alquilo C_1-C_4 , ciclohexilo o fenilo, más preferentemente H, metilo o etilo. Los grupos R' se eligen independientemente del grupo consistente en H, un grupo alquilo C_1-C_4 , un haluro, OH y OR'' (en donde R'' es un grupo alquilo, preferentemente un grupo alquilo C_1-C_4). Con preferencia, los grupos R' se eligen entre H o metilo, más preferentemente H.

Ejemplos de surfactantes adecuados de fórmula (I) incluyen:



El surfactante puede ser también un surfactante no iónico de las fórmulas II ó III:



en donde R^1 , R^2 , R' y n se definen como anteriormente.

El surfactante está presente adecuadamente en la microemulsión en una cantidad comprendida entre 1 y 20% en peso, con preferencia entre 2 y 15% en peso, por ejemplo entre 5 y 13% en peso.

La presente invención también proporciona un proceso para aumentar la eficacia de un producto químico soluble en agua para la explotación de un yacimiento, al reducir el número de operaciones de compresión y cierre

temporal necesarias para aumentar la tasa de producción de un pozo de petróleo, cuyo proceso comprende:

- A) inyectar en una matriz de formación de roca portadora de petróleo una microemulsión que comprende (i) una fase oleosa, (ii) una fase acuosa que comprende una solución o dispersión acuosa de un producto químico soluble en agua para la explotación de un yacimiento de petróleo o gas y (iii) al menos un surfactante, en donde la fase acuosa está distribuida en la fase oleosa en forma de gotitas que tienen un diámetro de 1 a 1.000 nm o en forma de microdominios que tienen al menos una dimensión de longitud, ancho o espesor de 1 a 1.000 nm;
- B) una vez inyectada la microemulsión, opcionalmente inundar a fondo la formación de roca portadora de petróleo con un aceite; y
- C) posteriormente cerrar el pozo durante un periodo de tiempo.

El aceite usado para la inundación a fondo puede ser diesel, queroseno, petróleo crudo o petróleo producido por el pozo que está siendo tratado. La cantidad de aceite usado para inundar a fondo el pozo de producción es adecuadamente tal que dicho aceite alcance e inunde una zona diana que se encuentra hasta alrededor de 6 metros desde la perforación del pozo y convenientemente es del orden de 30 a 4000 bbls.

Es importante que la microemulsión sea estable térmicamente. Es posible desarrollar microemulsiones que son estables en una amplia gama de temperaturas, por ejemplo desde temperatura ambiente a la temperatura del pozo de producción (por ejemplo, de 90 a 150°C aproximadamente). Sin embargo, no es esencial que la microemulsión sea estable en toda la gama de temperaturas que va desde la temperatura ambiente a 150°C. Por ejemplo, la microemulsión puede ser estable entre la temperatura ambiente y 70°C ó entre 40 y 80°C. En la presente invención, cuando la microemulsión se inyecta a presión en el pozo de producción, el producto o productos químicos usados en la explotación en la

18
40
43

microemulsión son adsorbidos por la matriz de la formación de roca y quedan retenidos durante periodos relativamente largos.

La microemulsión se forma de manera espontánea o mezclando suavemente la fase acuosa, la fase oleosa y el surfactante. La microemulsión se puede preparar in situ inmediatamente antes de su uso o bien puede ser transportada como tal al punto de uso. En el caso de un pozo de petróleo, la microemulsión se puede inyectar, adecuadamente bajo presión, dentro de una zona portadora de petróleo, por ejemplo una matriz de la formación de roca, por vía de un pozo en producción, por ejemplo descendientemente por el núcleo. La microemulsión se deja entonces ("cierre temporal") en la zona portadora de petróleo mientras se detiene temporalmente la producción de petróleo. Durante este proceso, la microemulsión inyectada es percolada a través de la zona portadora de petróleo bajo la presión de inyección. En el periodo de cierre temporal, la microemulsión inyectada llega a entrar en contacto con fluidos del yacimiento. Esto es lo que constituye el llamado efecto de "compresión" que permite el mantenimiento de la recuperación de petróleo de tales zonas. Con las formulaciones de la presente invención suele conseguirse un tiempo de contacto deseable de 4-30 horas, por ejemplo 6-20 horas. El proceso de cierre temporal que implica la introducción de la microemulsión puede estar precedido opcionalmente por una pre-inundación de la matriz de la formación de roca portadora de petróleo usando un aceite tal como diesel, biodiesel, queroseno o petróleo crudo. La introducción de la microemulsión viene seguido por una posterior etapa separada de inundación a fondo del pozo de producción con un aceite. El aceite usado puede ser petróleo crudo (por ejemplo, el crudo producido por el pozo), queroseno o diesel. En este último caso, la inundación a fondo puede ser realizada de modo inverso, por ejemplo, como un retro-barrido, es decir, haciendo que el petróleo crudo, a medida que emerge a la superficie desde el pozo de producción, ejecute la función del aceite de inundación a fondo. Después de este periodo, puede reiniciarse la producción de petróleo. En el caso en donde el producto químico de producción es un inhibidor de la formación de incrustaciones, la tasa de

20
41
44

-12-

producción de petróleo será inicialmente alta, así como el contenido en calcio soluble del agua producida. En el transcurso del tiempo, por ejemplo 3-12 meses, la tasa de producción disminuirá y también lo hará el contenido en sales solubles, representando ello posibles problemas de formación de incrustaciones en la formación de roca, tras lo cual la producción puede ser detenida para inyectar en el pozo una nueva parte alícuota de la microemulsión. Se pueden usar métodos similares para conseguir la inhibición de asfaltenos, la inhibición o dispersión de ceras o el barrido de sulfuro de hidrógeno, mientras que para la inhibición de la corrosión e inhibición de hidratos gaseosos, la microemulsión se inyecta normalmente de forma continua descendentemente por la perforación.

La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó una microemulsión de agua en aceite mezclando:

75,5 % en peso de decano;

15,1% en peso de agua de mar (conteniendo 10% en peso de inhibidor de la formación de incrustaciones Calnox ML 3263, suministrado por Baker Petrolite);

7,52% en peso de dioctilsulfosuccinato sódico (AOT); y

1,88% en peso de dodecilsulfato sódico.

La microemulsión resultante fue estable a temperatura ambiente y hasta una temperatura de 70°C.

Ejemplo 2

Se preparó una microemulsión de agua en aceite mezclando:

62,5% en peso de decano;

25% en peso de agua de mar (conteniendo 10% en peso de inhibidor de la formación de incrustaciones Calnox ML3263, suministrado por Baker Petrolite);

8,75% en peso de Dehidol LS 3 ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ en donde n tiene un valor medio de 3); y

3,75% en peso de dodecilsulfato sódico.

La microemulsión resultante fue estable a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C.

El proceso de la presente invención fue ensayado usando el siguiente procedimiento:

Un tubo de acero inoxidable (1,5 metros de longitud y 9,5 mm de diámetro interior) se rellenó en seco con una mezcla de arena y cuarzo en polvo, malla ≥ 250 , de 4 Fluka (relación 84:16 en peso). La arena consistió en arenisca triturada Clashach la cual proporcionaba una permeabilidad controlada de alrededor de 240 mili Darcy. El tubo de acero se enrolló, se pesó y se colocó en un horno. El tubo relleno fue inundado inicialmente con agua de mar (ajustada a un valor pH de 2 usando ácido clorhídrico) a la velocidad de 60 ml/hora hasta que el valor pH del efluente que salía del relleno de arena tenía también un valor de 2. El relleno fue retirado entonces y pesado para determinar el volumen de líquido en los poros del relleno. A continuación el relleno de arena fue inundado con una nueva parte alícuota de agua de formación Magnus ajustada a un valor pH de 5,5 y a una velocidad de 60 ml/hora hasta que el valor pH del agua de formación Magnus que salía del relleno de arena tenía también un valor de 5,5. Se conectó entonces el horno y se elevó a una temperatura de 116°C. Se colocó en el tubo una sobre-presión de confinamiento de alrededor de 20 bares para mantener cualquier fluido dentro del tubo en estado líquido. Cuando el relleno había alcanzado 116°C, se inundó el relleno con petróleo crudo Magnus a una velocidad de 30 ml/hora (empleando un recipiente de inyección de petróleo se inyectó un total de 100 ml de petróleo crudo). El relleno saturado con petróleo se inundó entonces con agua de formación Magnus ajustada a un valor pH de 5,5 a una velocidad de 30 ml/hora hasta que no se observó petróleo en el agua efluente que salía del relleno. En este momento, se pensó que el relleno de arena se encontraba en su concentración de petróleo residual.

Después de este acondicionamiento del relleno de arena, se inició el tratamiento. Se bombearon dos volúmenes de poros de una microemulsión al interior del relleno de arena acondicionado a una velocidad de 30 ml/hora sin

21
42
45

realizar ajuste alguno del pH y esta operación se interrumpió entonces durante la noche (alrededor de 17 horas). A continuación, el relleno de arena fue inundado con agua de formación Magnus a una velocidad de 30 ml/hora. Empleando un recogedor de fracciones Gilson, se recogieron 60 fracciones de muestra de 4 ml del agua de formación que salía a través del regulador de retro-presión, seguido por 60 muestras de 6 ml y 60 muestras de 10 ml. Todas ellas fueron analizadas respecto al inhibidor de la formación de incrustaciones usando el procedimiento descrito en **"Development and Application of Accurate Detection and Assay Techniques for Oilfield Scale Inhibitors in Produced Water Samples"** por G.M. Graham, K.S. Sorbie, L.S. Broak, K. Taylor y L. Blilie Paper SPE 28997, presentado en el SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 14-17 Febrero 1995.

La relación del nivel de inhibidor del efluente al volumen de agua de formación pasado a través del relleno de arena (expresada como el número de volúmenes de poros de la solución) es una medida de la cantidad de inhibidor absorbido por la formación de roca inicialmente y en base a su velocidad de liberación, es decir, una medida de la velocidad de separación del inhibidor de la formación de roca durante la producción (es decir, su resistencia a la lixiviación) y, por tanto, es una medida de su eficacia en la inhibición de la formación de incrustaciones en función del tiempo. En la siguiente tabla (Tabla 1) se ofrecen dos resultados de estos experimentos, uno de ellos con la microemulsión descrita en el Ejemplo 1 y el otro con un control que contenía el inhibidor relevante en una cantidad de 6,6 veces la microemulsión del Ejemplo 1.

23
44
47

-15-
TABLA 1

Inhibidor de la formación de incrustaciones en la microemulsión		Inhibidor de la formación de incrustaciones en agua de mar (ensayo comparativo)	
Volumen de Poros	[SI] (ppm)	Volumen de Poros	[SI] (ppm)
0,7	209	2,65	20000
1,5	273	7,95	760
2,2	258	10,6	134
2,9	232	13,25	66
3,7	188	15,89	15
4,4	144	17,88	20
5,1	87	19,87	14
5,9	72	21,85	14
6,6	61	23,84	14
7,3	55		
8,1	58		
8,8	44		
9,6	44		
10,3	40		
11,0	36		
11,8	53		
12,5	36		
14,3	35		
16,2	22		
18,0	21		
19,8	16		
21,7	35		
23,5	34		
23,3	22		