

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 02-113088-00009-0000
Fec: 2006-11-23 16:51:38 Dep. 2020 NUECREACION
Tr. 11 PATENTENII
Eve: 378 FASENACIONALI
Art 444 RFRPIIFSTARFCIF
Página: 75

Re: P1.-ONDEO NALCO ENERGY SERVICES, L.P.-Solicitud de Patente de Invención en Fase Nacional PCT para "COMPOSICION Y MÉTODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A PARTIR DE UN DEPÓSITO SUBTERRÁNEO".-Clase E21B 33/13.-Expediente número 02-113.088.-

1. Me refiero al auto dictado por ese Despacho notificado por fijación en lista de 1 de Septiembre de 2006.
2. De acuerdo con su Concepto Técnico número 1230, el señor Examinador establece que los capítulos descriptivo y reivindicatorio de la presente solicitud no cumplen el requisito de Claridad de conformidad con los Artículos 28 y 30 de la Decisión 486.

En relación con el capítulo descriptivo, me permito manifestar que es deseo del solicitante modificar dicho capítulo mediante la eliminación de la expresión "aproximadamente", tal como ha sido recomendado por parte del señor Examinador. De la misma forma, esta expresión también ha sido eliminada del capítulo reivindicatorio, tal como se manifestará en profundidad más adelante. De acuerdo con la anterior modificación, me permito presentar una nueva copia del texto descriptivo de la solicitud en el cual se han realizado los cambios pertinentes respecto a la modificación anteriormente señalada.

Por otra parte, me permito llamar la atención del señor Examinador al hecho de que el solicitante ha desistido de algunas de las reivindicaciones actualmente presentadas, específicamente aquellas dirigidas al método de preparación de las micropartículas expandibles de la composición, por lo que la modificación sugerida al título de la presente solicitud no tendría lugar, toda vez que esta realización de la invención no se encuentra reclamada dentro del nuevo capítulo reivindicatorio.

Ahora bien, en conexión con el no cumplimiento del Artículo 30 de la Decisión 486, me permito manifestar que, debidamente autorizado por mí representado, se presenta un nuevo capítulo reivindicatorio que reemplaza al actualmente estudiado, con el fin de superar las objeciones expuestas sobre esta particular en su Concepto Técnico, tal como procedo a detallar a continuación.

En primer lugar, me permito dirigir la atención del señor Examinador al hecho de que el nuevo capítulo reivindicatorio está compuesto por 29 reivindicaciones, las cuales

corresponden a aquellas aceptadas para la solicitud estadounidense equivalente concedida como patente U.S. No. 6,454,003 B1, de la cual me permito anexar copia. Este nuevo capítulo reivindicatorio se presenta también en atención a la sugerencia realizada por el señor Examinador, de acuerdo con la cual recomienda tener en consideración las modificaciones realizadas a las reivindicaciones en la solicitud Internacional.

El sustento para cada una de las nuevas reivindicaciones se presenta reseñado en la siguiente tabla:

Reivindicación	Sustento
1	Reivindicación 1 actualmente estudiada y páginas 15 y 17 del nuevo capítulo descriptivo
2	Reivindicación 2 actualmente estudiada
3	Líneas 5 y 6 de la página 18 del nuevo capítulo descriptivo
4	Reivindicación 3 actualmente estudiada
5	Reivindicación 4 actualmente estudiada
6	Reivindicación 5 actualmente estudiada
7	Reivindicación 6 actualmente estudiada
8	Reivindicación 7 actualmente estudiada
9	Reivindicación 8 actualmente estudiada
10	Reivindicación 9 actualmente estudiada
11	Reivindicación 10 actualmente estudiada
12	Reivindicación 11 actualmente estudiada
13	Reivindicación 29 actualmente estudiada
14	Reivindicación 36 actualmente estudiada
15 y 16	Líneas 20 a 23 de la página 24 del nuevo capítulo descriptivo
17	Reivindicación 37 actualmente estudiada
18	Reivindicación 37 actualmente estudiada
19	Reivindicación 39 actualmente estudiada
20	Reivindicación 39 actualmente estudiada
21	Reivindicación 40 actualmente estudiada
22	Reivindicación 38 actualmente estudiada
23 a 29	Páginas 24 a 26 del nuevo capítulo descriptivo

Ahora bien, en el nuevo capítulo reivindicatorio se ha eliminado la expresión "aproximadamente" que precedía los intervalos numéricos correspondientes, tal como fue requerido por el señor Examinador en su Concepto Técnico.

Adicionalmente, me permito resaltar que en la nueva reivindicación 1 se ha incluido una definición más específica para los reticuladores lábiles y no lábiles que conforman la composición de micropartículas objeto de la presente solicitud, dando así cumplimiento a las recomendaciones que en relación con este aspecto fueron presentadas por el señor Examinador en su Concepto Técnico.

Por otra parte, me permito manifestar que las objeciones presentadas en contra de la claridad de las reivindicaciones 12, 13 y 24 a 27 del capítulo reivindicatorio actualmente presentado, han sido plenamente superadas mediante la **eliminación** de tales reivindicaciones dentro del nuevo capítulo reivindicatorio presentado junto con esta respuesta.

Finalmente, y en conexión con las anteriores modificaciones, me permito resaltar al señor Examinador que dichos cambios **no constituyen una ampliación** del alcance de la invención tal como fue originalmente presentada, toda vez que los mismos corresponden a una mayor limitación del alcance del capítulo reivindicatorio respecto al presentado inicialmente, realizada con el fin de superar las objeciones que frente al requisito de claridad fueron presentadas en el Concepto Técnico número **1230**.

3. Anexo me permito presentar:

- (I) Recibo número 06 - 89,480 expedido por la Superintendencia de Industria y Comercio, que acredita el pago de las modificaciones mencionadas;
- (II) Copia del resumen-objeto y finalidad de la invención, de las páginas 1 a 27 correspondientes al nuevo capítulo descriptivo y de las páginas 48 a 53 correspondientes al nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 29 reivindicaciones, que reemplazan al texto actualmente presentado y estudiado en las cuales se han realizado las modificaciones anteriormente mencionadas;
- (III) Copia informal de la patente U.S. No. **6,454,003 B1**, concedida para la solicitud estadounidense correspondiente a la presente solicitud.

4. En vista de todo lo anterior, ruego a usted proceder a estudiar nuevamente la solicitud a la luz de las argumentaciones presentadas y de las modificaciones realizadas y conceder el privilegio de patente solicitado.

Señor Superintendente,


ALICIA LLORED A RICAURTE
T.P. 53.215

JOSE LLORED CAMACHO & CO.

Calle 72 No. 5-83 Piso 5, Bogotá, D.C. Tel: 6069700 Fax 6069701

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONCILIAMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
Bogotá, D.C. **23 NOV 2006**
Ante mí **PABLO MENDEZ BARRAJAS**
NOTARIO SEXTO (S) DEL CIRCULO DE
BOGOTA
Comparecieron: *Alicia Lloreda Ricaurte*
Pablo Mendez Barajas
quien (co) exhibió (n) (n) (n) C.C.
C.C. No. 39.690.713
y declaró (n) que la (s) firma (s) que aparece (n)
en el presente documento es (son) la (s) suya (s) y
que el contenido del mismo es cierto. En constan-
cia se firma esta diligencia. ..

Alicia Lloreda Ricaurte
ALICIA LLORED RICAURTE
C.C. No. 39.690.713 de Usaquén



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 89,480
 FECHA : NOVIEMBRE 21 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	CUENTA	No. PASO	FECHA PASO	Vr. PASO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	55643019	21/11/2006	6,793,200.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03 CAMBIO DE NOMBRES Y MODIFICA	
	12 MARCAS Y LEÑAS COMERCIALES	95,000.00
	TOTAL :	\$ 95,000.00

NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A
PARTIR DE UN DEPOSITO SUBTERRÁNEO

RESUMEN- OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Esta invención está dirigida a una composición que comprende micropartículas poliméricas reticuladas, expandibles, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles, y de 0 a e 300 ppm de reticuladores no lábiles, y a métodos para modificar la permeabilidad de formaciones subterráneas e incrementar la movilización y/o la velocidad de recuperación de los fluidos hidrocarburo presentes en las formaciones.

COMPOSICIÓN Y MÉTODO PARA RECUPERAR FLUIDOS DE HIDROCARBURO A PARTIR DE UN DEPOSITO SUBTERRÁNEO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención proporciona composiciones y métodos para la recuperación de fluidos de hidrocarburo desde un depósito subterráneo. Más particularmente, esta invención se refiere a las composiciones de micropartículas poliméricas reticuladas, expandibles, que modifican la permeabilidad de formaciones subterráneas e incrementan la movilización y/o la velocidad de recuperación de los fluidos hidrocarburos presentes en las formaciones.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

En la primera etapa de recuperación de hidrocarburos, las fuentes de energía presentes en el depósito son permitidas para mover el petróleo, el gas, el condensado, etc., hacia el o los pozos de producción, en donde éstos pueden fluir o ser bombeados hacia las instalaciones de manejo en la superficie. Una proporción relativamente pequeña del hidrocarburo en el sitio puede ser recuperado usualmente por este medio. La solución más ampliamente utilizada al problema de mantener la energía en el depósito y asegurar que el hidrocarburo sea impulsado hacia el o los pozos de producción, es inyectar fluidos hacia los pozos adyacentes. Esto es comúnmente conocido como

recuperación secundaria.

Los fluidos normalmente utilizados son agua (tal como agua de los acuíferos, agua de río, agua de mar o agua producida), o gas (tal como gas producido, dióxido de carbono, gas de escape y otros diversos gases). Si el fluido promueve el movimiento del petróleo residual normalmente inmóvil u otro hidrocarburo, el proceso es comúnmente denominado recuperación terciaria.

Un problema muy prevalente con los proyectos recuperación secundaria y terciaria, se refiere a la heterogeneidad del estrato de roca del depósito. La movilidad del fluido inyectado es comúnmente diferente del hidrocarburo, y cuando éste es más móvil, han sido utilizados diversos procesos de control de la movilidad para hacer el barrido del depósito, y la recuperación consecuente del hidrocarburo, más eficiente. Tales procesos tienen valor limitado cuando existen zonas de alta permeabilidad, comúnmente llamadas zonas de muestreo o vetas, dentro de la roca del depósito. El fluido inyectado tiene una ruta de baja resistencia desde la inyección hacia el pozo de producción. En tales casos el fluido inyectado no barre de manera efectiva el hidrocarburo desde las zonas adyacentes de menor permeabilidad. Cuando el fluido producido es reutilizado, esto puede conducir al fluido que es reciclado a través de la zona de muestreo a expensas del poco beneficio y

del gran costo en términos de combustible y mantenimiento del sistema de bombeo.

Han sido utilizados numerosos métodos físicos y químicos para desviar los fluidos inyectados fuera de las zonas de muestreo en o cerca de los pozos de producción o inyección. Cuando el tratamiento es aplicado a un pozo de producción, éste es usualmente denominado un pozo de apagado de agua (o gas, etc.). Cuando éste es aplicado a un pozo de inyección, éste es denominado un tratamiento de control de perfil o de control de conformidad.

En casos donde la o las zonas de muestreo son aisladas de las zonas adyacentes de más baja permeabilidad, y cuando la terminación en el pozo forma una buena selladura con la barrera (tal como una capa de esquisto o "filón delgado") provocando que el aislamiento, los sellos mecánicos o los "tapones" puedan ser ajustados en el pozo para bloquear la entrada del fluido inyectado. Si el fluido entra o abandona la formación desde el fondo del pozo, puede ser utilizado también cemento para rellenar el orificio del pozo por arriba de la zona de ingreso.

Cuando se consuma el pozo se permite que el fluido inyectado entre a las zonas de muestreo y las zonas adyacentes, tal como cuando una tubería de revestimiento es rellenado con cemento contra las zonas de producción, y la labor con cemento es pobremente lograda, un estrechamiento o

restricción de cemento es frecuentemente un medio adecuado de aislamiento de la zona ya tratada por inyección de agua.

Ciertos casos no son adecuados para tales métodos, en virtud del hecho de que existe comunicación entre las capas de la roca de depósito fuera del alcance del cemento. Los ejemplos típicos de esto son cuando existen fracturas o zonas de graba o cavernas ya tratadas por inyección de agua, detrás de la tubería de revestimiento. En tales casos han sido aplicados geles químicos, capaces de moverse a través de los poros en la roca de depósito, para sellar las zonas barridas.

Cuando tales métodos fallan, las únicas alternativas restantes son producir el pozo con una velocidad de recuperación pobre, desviar la perforación del pozo lejos de la zona prematuramente barrida, o el abandono del pozo. Ocasionalmente, el pozo de producción es convertido a un inyector de fluido para incrementar la velocidad de inyección en el campo, por arriba de la velocidad neta de extracción de hidrocarburo, e incrementar la presión en el depósito. Esto puede conducir a una recuperación total mejorada, pero es notorio que el fluido inyectado entrará principalmente a la zona de muestreo en el nuevo inyector y es probable que provoque problemas similares en pozos cercanos. Todas éstas son opciones caras.

Los métodos de control de conformidad de

perforación de pozo cercano, fallan siempre cuando la zona de toma de muestra está en contacto muy difundido con las zonas adyacentes, que contienen hidrocarburos, de más baja permeabilidad. La razón para esto es que los fluidos inyectados pueden desviar el tratamiento y vuelven entrar a la zona de toma de muestra que tiene únicamente contactada una proporción muy pequeña, o incluso nada del hidrocarburo remanente. Es comúnmente conocido entre aquellos expertos en la técnica, que tales tratamientos de los pozos cercanos no tienen éxito en mejorar significativamente la recuperación en los depósitos que tienen flujo cruzado de los fluidos inyectados entre las zonas.

Han sido desarrollados unos pocos procesos con el objetivo de reducir la permeabilidad en una proporción sustancial de la zona de toma de muestra y, o a una distancia significativa desde los pozos de inyección y producción. Un ejemplo de esto es el proceso de Gel de Desviación Profunda patentado por Morgan et al. (1). Esto ha sido utilizado en el campo y sufrió de la sensibilidad a variaciones inevitables en la calidad de los reactivos que dieron como resultado pobre propagación. La mezcla gelificante es una formulación de dos componentes y se cree que ésta contribuyó a la pobre propagación del tratamiento en la formación.

El uso de micropartículas poliméricas superabsorbentes, reticuladas, hinchables, para modificar la

permeabilidad de formaciones subterráneas, es descrito en la Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,465,792 y 5,735,349. No obstante, el hinchamiento de las micropartículas superabsorbentes descritas en la presente, es inducido por los cambios del fluido portador del hidrocarburo hacia el material acuoso, o desde el agua de alta salinidad hacia el agua de baja salinidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se han descubierto novedosas micropartículas poliméricas en las cuales la conformación de las micropartículas es constreñida por reticulaciones internas reversibles (lábilas). Las propiedades de las micropartículas, tales como la distribución y la densidad del tamaño de partícula, de la micropartícula constreñida, son diseñadas para permitir la propagación eficiente, a través de la estructura del poro de la roca de matriz del depósito de hidrocarburo, tal como piedra arenisca. En el calentamiento a la temperatura del depósito y/o a un pH predeterminado, las reticulaciones internas reversibles (lábilas) comienzan a romperse, permitiendo que la partícula se expanda mediante la absorción del fluido de inyección (normalmente agua).

La habilidad de la partícula para expandir su tamaño original (en el punto de inyección) depende únicamente de la presencia de condiciones que inducen el rompimiento del reticulador lábil. Esto no depende de la naturaleza del

fluido portador o de la salinidad del agua del depósito. Las partículas de esta invención pueden propagarse a través de la estructura porosa del depósito sin utilizar un fluido designado o fluido con salinidad más alta que el fluido del depósito.

La partícula expandida es manipulada mediante ingeniería para tener una distribución de tamaño de partícula y características físicas, por ejemplo, reología de partículas, que permite impedir el flujo del fluido inyectado en la estructura porosa. Al hacer esto, se es capaz de desviar el fluido de canal vertical hacia zonas menos completamente barridas del depósito.

La reología y el tamaño de partícula expandida de la partícula puede ser diseñada para adecuarse al depósito objetivo, por ejemplo por selección adecuada de los monómeros de cadena principal o de la proporción de comonómero del polímero, o el grado de reticulación reversible (lábil) e irreversible introducida durante la fabricación.

En consecuencia, en su modalidad principal, esta invención está dirigida a una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles altamente reticuladas, que tienen un diámetro del tamaño de partícula promedio, en volumen, no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros, y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a 300 ppm de

reticuladores no lábiles.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Definiciones de los Términos

"Micropartícula polimérica anfotérica" significa una micropartícula polimérica reticulada que contiene sustituyentes catiónicos y sustituyentes aniónicos, aunque no necesariamente en las mismas proporciones estequiométricas. Las micropartículas poliméricas anfotéricas representativas, incluyen terpolímeros de monómeros no iónicos, monómeros aniónicos y monómeros catiónicos como se definen en la presente. Las micropartículas poliméricas anfotéricas, preferidas tienen una proporción molar de monómero aniónico/monómero catiónico mayor de 1:1.

"Monómero de par iónico anfotérico" significa la sal ácido-base de monómeros básicos que contienen nitrógeno tales como acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), 2-metacriloiloxietildietilamina, y similares y monómeros ácidos tales como ácido acrílico y ácidos sulfónicos tales como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-metacriloiloxietansulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirensulfónico, y similares.

"Monómero aniónico" significa un monómero como se define en la presente que posee un grupo funcional ácido y las sales por adición de base del mismo. Los monómeros

aniónicos representativos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido 2-propenoico, ácido 2-metil-2-propenoico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido sulfopropilacrílico y otras formas solubles en agua de estos y otros ácidos carboxílicos o sulfónicos polimerizables, acrilamida sulfometilada, ácido alilsulfónico, ácido vinilsulfónico, sales cuaternarias de ácido acrílico y ácido metacrílico, tales como acrilato de amonio y metacrilato de amonio y similares. Los monómeros aniónicos preferidos incluyen la sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, sal de sodio del ácido vinilsulfónico, y la sal de sodio del ácido estirensulfónico. La sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico es más preferida.

"Micropartícula polimérica aniónica" significa una micropartícula polimérica reticulada que contiene una carga negativa neta. Las micropartículas poliméricas aniónicas representativas incluyen copolímeros de acrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, copolímeros de acrilamida y acrilato de sodio, terpolímeros de acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y acrilato de sodio, y homopolímeros del ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico. Las micropartículas poliméricas aniónicas preferidas son preparadas a partir de 95 a 10 por ciento mol de monómeros no iónicos y de 5 a 90 por ciento mol de monómeros aniónicos.

Las micropartículas poliméricas aniónicas preferidas son preparadas de 95 a 10 por ciento mol de acrilamida y de aproximadamente 5 a 90 por ciento mol de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico.

"Micropartícula polimérica que contiene betaína" significa una micropartícula polimérica reticulada, preparada mediante la polimerización de un monómero de betaína y uno o más monómeros no iónicos.

"Monómero de betaína" significa un monómero que contiene funcionalidad catiónica y aniómicamente cargada en proporciones iguales, tal que el monómero es totalmente neutro. Los monómeros de betaína representativos incluyen betaína de N,N-dimetil-N-acriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-metacriloiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acriloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio,

betaína de N,N-dimetil-N-acrilamidopropil-N-(2-carboximetil)-amonio,

betaína de N-3-sulfopropilvinilpiridinamonio,

betaína de 2-(metiltio)etil-metacrilato-S-(sulfopropil)-sulfonio,

betaína de 1-(3-sulfopropil)-2-vinilpiridinio,

betaína de N-(4-sulfobutil)-N-metildialilaminoamonio (MDABS)

betaína de N,N-dialil-N-metil-N-(2-sulfoetil)amonio, y similares. Un monómero de betaína preferido es betaína de N,N-dimetil-N-metacrilatoiloxietil-N-(3-sulfopropil)-amonio.

"Monómero catiónico" significa una unidad monomérica como se define en la presente, que posee una carga positiva neta. Los monómeros catiónicos representativos incluyen las sales cuaternarias o de ácido de los acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo tales como la sal cuaternaria de cloruro de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA.MCQ), la sal cuaternaria del cloruro de metil del metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM.MCQ), la sal del ácido clorhídrico del acrilato de dimetilaminoetilo, la sal del ácido sulfúrico del acrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria del cloruro de bencilo del acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA.BCQ) y la sal cuaternaria del sulfato de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo; las sales cuaternarias o ácidas de las dialquilaminoalquilacrilamidas y metacrilamidas tales como sal del ácido clorhídrico de la dimetilaminopropilacrilamida, sal del ácido sulfúrico de la dimetilaminopropilacrilamida, la sal del ácido clorhídrico de la

dimetilaminopropilmetacrilamida, la sal del ácido sulfúrico de la dimetilaminopropilmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio y el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio; y haluros de N,N-dialildialquilamonio tales como cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). Los monómeros catiónicos preferidos incluyen la sal cuaternaria del cloruro de metilo del acrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria del cloruro de metilo del dimetilaminoetilo y el cloruro de dialildimetilamonio. Es más preferido el cloruro de dialildimetilamonio.

"Monómero de reticulación" significa un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos dos sitios de instauración etilénica que se agrega para constreñir la conformación de micropartícula de las micropartículas de esta invención. El nivel de reticulación utilizado en estas micropartículas poliméricas es alto, comparado a los polímeros superabsorbentes convencionales, para mantener una configuración de micropartícula no expandible, rígida. Los monómeros de reticulación de acuerdo a esta invención incluyen monómeros de reticulación lábiles, y monómeros de reticulación no lábiles.

"Emulsión", "microemulsión" y "emulsión inversa" significan una emulsión polimérica agua en aceite que comprende una micropartícula polimérica de acuerdo a esta

invención en la fase acuosa, un aceite de hidrocarburo para la fase aceitosa y uno o más agentes emulsificantes agua en aceite. Los polímeros en emulsión son hidrocarburo continuo con polímeros solubles en agua dispersos dentro de la matriz de hidrocarburo. Los polímeros en emulsión son opcionalmente "invertidos" o convertidos en forma continua acuosa utilizando corte, dilución, y, en general un surfactante de inversión. Ver la Patente de los Estados Unidos No. 3,734,873, incorporada en la presente por referencia.

"Movilidad del fluido" significa una proporción que define qué tan rápidamente se mueve un fluido a través del medio poroso. Esta proporción es conocida como la movilidad, y es expresada como la proporción de la permeabilidad del medio poroso a la viscosidad de un fluido dado.

1. $\lambda = \frac{K_x}{\eta_x}$ para un fluido x simple que fluye en un medio η_x poroso.

Cuando más de un fluido está fluyendo, las permeabilidades relativas de punto final deben ser sustituidas por la permeabilidad absoluta utilizada en la ecuación 1.

2. $\lambda_x = \frac{K_{rx}}{\eta_x}$ para un fluido x simple que fluye en un medio η_x poroso, en presencia de uno o más de otros fluidos.

Cuando dos o más fluidos están fluyendo, las

movilidades del fluido pueden ser utilizadas para definir una proporción de Movilidad.

$$\lambda_x = \frac{\eta_y k_{rx}}{\eta_x k_{ry}}$$

3. $M = \frac{\lambda_x}{\lambda_y} = \frac{\eta_y k_{rx}}{\eta_x k_{ry}}$

La proporción de movilidad es de uso en el estudio del desplazamiento de fluidos, por ejemplo en la inundación con agua de un depósito de petróleo, donde x es agua e y es petróleo, debido a que la eficiencia del proceso de desplazamiento puede ser relacionada a ésta. Como un principio general a una proporción de movilidad de 1, el frente del fluido se mueve casi de una manera "de flujo de tapón" y el barrido de depósito es bueno. Cuando la movilidad del agua es diez veces mayor que el petróleo, se desarrollan inestabilidades viscosas, conocidas como digitación, y el barrido del depósito es pobre. Cuando la movilidad del petróleo es diez veces mayor que el agua, el barrido del depósito es casi total.

"Micropartícula polimérica de par iónico" significa una micropartícula polimérica reticulada preparada mediante la polimerización de un monómero de par iónico y anfótero y uno o más monómeros aniónicos o no iónicos.

"Monómero de reticulación lábil" significa un monómero de reticulación que puede ser degradado por ciertas

condiciones de calor y/o pH, después de que éste ha sido incorporado en la estructura polimérica, para reducir el grado de reticulación en la micropartícula polimérica de esta invención. Las condiciones anteriormente mencionadas son tales que éstas pueden romper las uniones en el "monómero de reticulación" sin degradar sustancialmente el resto de la cadena principal polimérica. Los monómeros de reticulación lábil, representativos, incluyen diacrilamidas y metacrilamidas de diaminas tales como la diacrilamida de piperazina, ésteres de acrilato o metacrilato de compuestos di-, tri-, tetra-hidroxílicos que incluyen diacrilato de etilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, triacrilato de trimetilol etoxilado, tetracrilato de pentaeritritol etoxilado, y similares; compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo, tal como la dialilamida del 2,2'-azobis(ácido isobutírico) y los ésteres de vinilo o alilo de los ácidos di- o tri-funcionales. Los monómeros de reticulación lábiles preferidos, incluyen diacrilatos solubles en agua tales como el diacrilato de PEG 200 y el diacrilato de PEG 400 y derivados de vinilo polifuncionales de un polialcohol tales como triacrilato de trimetilol etoxilado (9-20).

El reticulador lábil está presente en una cantidad de 9000 a 200,000 ppm, preferentemente de 9000 a 100,000 ppm y más preferentemente de 20,000 a 60,000 ppm con base en los

moles totales del monómero.

"Monómero" significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfotérico. Los monómeros vinílicos son los preferidos, los monómeros acrílicos son más preferidos.

"Monómero no iónico" significa un monómero como se define en la presente, que es eléctricamente neutro. Los monómeros no iónicos representativos incluyen N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, acrilolmorfolino, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEM), anhídrido maleico, N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo y N-vinilformamida. Los monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y metracrilamida. La acrilamida es más preferida.

"Monómero de reticulación no lábil" significa un monómero de reticulación que no es degradado bajo las condiciones de temperatura y/o pH que pudieran provocar que el monómero de reticulación lábil, incorporado, se desintegre. El monómero de reticulación no lábil es

agregado, además al monómero de reticulación lábil, para controlar la conformación expandida de la micropartícula polimérica. Los monómeros de reticulación no lábiles, representativos, incluyen metilenbisacrilamida, dialilamina, trialilamina, divinilsulfona, éter dialílico de etilenglicol, y similares. Un monómero de reticulación no lábil, preferido es la metilbisacrilamida.

El reticulador no lábil está presente en una cantidad de 0 a 300 ppm, preferentemente de 0 a 200 ppm y más preferentemente de 0 a 100 ppm con base en las moles totales del monómero. En ausencia de un reticulador no lábil, la partícula polimérica, después de la escisión completa del reticulador lábil, es convertida a una mezcla de hebras poliméricas lineales. La dispersión de partículas es con esto cambiada a una solución polimérica. Esta solución polimérica, debido a su viscosidad, cambia la movilidad del fluido en un medio poroso. En presencia de una pequeña cantidad de reticulador no lábil, la conversión de las partículas a moléculas lineales es incompleta. Las partículas se vuelven una red enlazada de manera suelta pero conservan cierta "estructura". Tales partículas "estructuradas" pueden bloquear las gargantas de los poros del medio poroso y crear un bloqueo del flujo.

Modalidades Preferidas

En un aspecto preferido, las micropartículas

poliméricas de esta invención son preparadas utilizando un proceso de emulsión inversa o de microemulsión para asegurar cierto intervalo de tamaño de partícula. El diámetro de tamaño de partícula en promedio, en volumen, no expandido de la micropartícula polimérica, es preferentemente de 0.1 a 3 micrómetros, más preferentemente de 0.1 a 1 micrómetro.

Las preparaciones representativas de micropartículas poliméricas reticuladas utilizando el proceso de microemulsión, se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,956,400, 4,968,435, 5,171,808, 5,465,792 y 5,735,439.

En un proceso de emulsión inversa o de microemulsión, una solución acuosa de monómeros y de reticuladores, es agregada a un líquido hidrocarburo que contiene un surfactante apropiado o una mezcla de surfactantes, para formar una microemulsión de monómero inverso que consiste de pequeñas gotitas acuosas dispersadas en la fase líquida de hidrocarburo, continua, y sometiendo la microemulsión monomérica a polimerización con radicales libres.

Además de los monómeros y de los reticuladores, la solución puede también contener otros aditivos convencionales, incluyendo agentes quelantes para eliminar inhibidores de la polimerización, ajustadores del pH, iniciadores y otros aditivos convencionales.

La fase líquida de hidrocarburo comprende un hidrocarburo líquido o una mezcla de hidrocarburos líquidos. Los hidrocarburos saturados o las mezclas de los mismos son las preferidas. Típicamente, la fase líquida de hidrocarburo comprende benceno, tolueno, aceite combustible, queroseno, alcoholes minerales inodoros y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Los surfactantes útiles en el proceso de polimerización en microemulsión descrito en la presente, incluyen ésteres de sorbitán de ácidos grasos, ésteres de sorbitán etoxilados de los ácidos grasos, y similares o mezclas de los mismos. Los agentes emulsificantes preferidos incluyen oleato de sorbitol etoxilado y sesquiolato de sorbitán. Los detalles adicionales sobre estos agentes pueden ser encontrados por McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1980.

La polimerización de la emulsión puede ser llevada a cabo de cualquier manera conocida por aquellos expertos en la técnica. La iniciación puede ser efectuada con una variedad de iniciadores de radicales libres térmicos y redox incluyendo compuestos azo, tales como azobisisobutironitrilo; peróxidos, tal como peróxido de t-butilo; compuestos orgánicos, tales como persulfato de potasio y pares redox, tales como bisulfito de sodio/bromato de sodio. La preparación de un producto acuoso a partir de la emulsión

puede ser efectuada mediante la inversión por adición de ésta al agua, que puede contener un surfactante de inversión.

Alternativamente, las micropartículas poliméricas reticuladas con reticulaciones lábiles, son preparadas mediante la reticulación interna de las partículas poliméricas que contienen polímeros con grupos ácido carboxílico e hidroxilo, sobresalientes. La reticulación es lograda a través de la formación del éster entre el ácido carboxílico y los grupos hidroxilo. La esterificación puede ser lograda mediante destilación azeotrópica (Patente de los Estados Unidos No. 4,599,379), o la técnica de evaporación en película delgada (Patente de los Estados Unidos No. 5,589,525) para la eliminación del agua. Por ejemplo, una micropartícula polimérica preparada a partir del proceso de polimerización en emulsión inversa, utilizando ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropansulfonato de sodio como monómero, es convertida a partículas poliméricas reticuladas por los procesos de deshidratación descritos anteriormente.

Las micropartículas poliméricas son opcionalmente preparadas en forma seca mediante la adición de la emulsión a un solvente que precipita el polímero, tal como isopropanol, isopropanol/acetona o metanol/acetona u otros solventes o mezclas de solventes que son miscibles con el hidrocarburo y el agua y filtrando y secando el sólido resultante.

Una suspensión acuosa de las micropartículas poliméricas es preparada mediante la redispersión del polímero seco en agua.

En otra modalidad, esta invención está dirigida a un método para modificar la permeabilidad al agua de una formación subterránea que comprende la inyección dentro de la formación subterránea, de una composición que comprende micropartículas poliméricas reticuladas que tienen un contenido del agente de reticulación de 0.9 a 20 por ciento mol de reticuladores lábiles, y de 0 a 300 ppm de reticuladores lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea, y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para formar micropartículas expandidas.

La composición fluye luego a través de una zona o zonas de permeabilidad relativamente alta en la formación subterránea bajo condiciones de temperatura cada vez mayor, hasta que la composición alcanza un sitio donde la temperatura o pH son suficientemente altos para promover la expansión de las micropartículas.

De manera contraria a los agentes de bloqueo convencionales, tales como soluciones poliméricas y los geles poliméricos que no pueden penetrar más lejos y más profundo en la formación, la composición de esta invención, debido al

tamaño de las partículas y a la baja viscosidad, puede propagarse más lejos desde el punto de inyección hasta que ésta encuentra la zona de alta temperatura.

También, las micropartículas poliméricas de esta invención, debido a su naturaleza altamente reticulada, no se expanden en soluciones de diferente salinidad. En consecuencia, la viscosidad de la dispersión no es afectada por la salinidad del fluido encontrado en la formación subterránea. En consecuencia, no es necesario ningún fluido portador especial para el tratamiento. Únicamente después de que las partículas encuentran las condiciones suficientes para reducir la densidad de reticulación, es la reología del fluido cambiada para lograr el efecto deseado.

Entre otros factores, la reducción en la densidad de reticulación es dependiente de la velocidad de rompimiento del reticulador lábil. En particular, diferentes reticuladores lábiles tienen diferentes velocidades de escisión del enlace a diferentes temperaturas. La temperatura y el mecanismo dependen de la naturaleza de los enlaces químicos de reticulación. Por ejemplo, cuando el reticulador lábil es diacrilato de PEG, la hidrólisis del enlace éster es el mecanismo de des-reticulación. Diferentes alcoholes tienen velocidades de hidrólisis ligeramente diferentes. En general, los ésteres de metacrilato se hidrolizarán a una velocidad más lenta que los ésteres de

acrilato bajo condiciones similares. Con los compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo tal como la dialilamida del 2,2'-azobis(ácido isobutírico), el mecanismo de desreticulación es la eliminación de una molécula de nitrógeno. Como es demostrado por los diversos iniciadores azo para la polimerización por radicales libres, los diferentes compuestos azo más bien tienen diferentes temperaturas de vida media para la descomposición.

Además de la velocidad de desreticulación, se cree que la velocidad de expansión del diámetro de partícula también depende de la cantidad total de la reticulación remanente. Se ha observado que la partícula se expande gradualmente, inicialmente conforme disminuye la cantidad de reticulación. Después de que la cantidad total de reticulación pasa por debajo de una cierta densidad crítica, la viscosidad se incrementa explosivamente. De este modo, mediante la selección adecuada del reticulador lábil, las propiedades de expansión dependientes de la temperatura y el tiempo, pueden ser incorporadas en las partículas poliméricas.

El tamaño de partícula de las partículas poliméricas antes de la expansión, se seleccionan con base en el tamaño de poro calculado de la zona de toma de muestra de más alta permeabilidad. El tipo y concentración de reticulador, y por lo tanto el lapso de tiempo antes de que

las partículas inyectadas comiencen a expandirse, está basado en la temperatura cerca del pozo de inyección y más profundo en la formación, la velocidad esperada del movimiento de las partículas inyectadas a través de la zona de muestra y la facilidad con la cual el agua puede fluir cruzadamente de la zona de muestra hacia las zonas que contienen hidrocarburo, de más baja permeabilidad, adyacentes. Una composición de micropartículas poliméricas diseñada para incorporar las consideraciones anteriores, da como resultado un mejor bloqueo de agua después de la expansión de las partículas, y una posición más óptima en la formación.

En un aspecto preferido de esta modalidad, la composición es agregada al agua de inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo desde la información subterránea.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el agua de inyección es agregada a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

La composición es agregada en una cantidad de 100 a 10,000 ppm, preferentemente de 500 a 1500 ppm y más preferentemente de 500 a 1000 ppm con base en los activos poliméricos.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el diámetro de las micropartículas poliméricas expandidas, es

mayor que un décimo del radio de la garganta del poro de control, de los poros de la roca en la formación subterránea.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, el diámetro de las micropartículas poliméricas expandidas es mayor que un cuarto del radio de la garganta de poro de control de los poros de la roca en la formación subterránea.

En otro aspecto de esta modalidad, la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o carbonato.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, la composición es utilizada en un proyecto de recuperación terciaria de dióxido de carbono y agua.

En otro aspecto preferido de esta modalidad, la composición es utilizada en un proceso de recuperación terciaria de petróleo, un componente de la cual constituye la inyección del agua.

En otra modalidad más, esta invención está dirigida a un método para incrementar la movilización o la velocidad de recuperación de los fluidos de hidrocarburo en una formación subterránea que comprende la inyección dentro de la formación subterránea de una composición que comprende micropartículas poliméricas de acuerdo a la reivindicación 1, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de

temperatura y pH en la formación subterránea, para disminuir la movilidad de la composición.

En otro aspecto de esta modalidad, la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo desde la formación subterránea.

En otro aspecto más de esta modalidad, el agua de inyección es agregada a un pozo productor. El uso de la composición de esta invención en un pozo de producción incrementa la proporción de petróleo a agua del fluido producido. Mediante la inyección de una composición que comprende las micropartículas poliméricas de esta invención, y que permite que las partículas se expandan, las zonas de producción de agua pueden ser selectivamente bloqueadas.

En otro aspecto más de esta modalidad, el agua de inyección es agregada a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

En otro aspecto más de esta modalidad, la formación subterránea es un depósito de hidrocarburos de piedra arenisca o de carbonato.

Lo anterior puede ser comprendido mejor con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales son presentados para fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de esta invención.

Ejemplos 1-8

Preparación de la Micropartícula Polimérica

La micropartícula polimérica de esta invención es fácilmente preparada utilizando las técnicas de polimerización en emulsión inversa como se describe más adelante.

Una composición polimérica en emulsión representativa es preparada mediante la polimerización de una emulsión monomérica que consiste de una mezcla acuosa de 164.9 g de acrilamida al 50%, 375.1 g de acrilamido-metilpropansulfonato de sodio al 58% (AMPS), 16.38 g de agua, 0.5 g de dietilentriaminopentaacetato pentasódico al 40%, 3.2 g de una solución al 1% de metilenbisacrilamida (mba), y 36.24 g de diacrilato de polietilenglicol (PEG) como la fase dispersa, y una mezcla de 336 g de destilado de petróleo, 60 g de oleato de sorbitol etoxilado y 4 g de sesquioleato de sorbitán como la fase continua.

La emulsión monomérica es preparada mediante la mezcla de la fase acuosa y de la fase aceitosa, seguida por la homogeneización utilizando un Homogeneizador Silverson. Después de la desoxigenación con nitrógeno por 30 minutos, la polimerización es iniciada mediante el uso del par redox de bisulfito de sodio/bromato de sodio a temperatura ambiente.

La temperatura de la polimerización no es regulada. En general, el calor de la polimerización tomará la temperatura de 25°C hasta 80°C en menos de 5 minutos. Después de los picos de temperatura, la mezcla de reacción es calentada a 75°C por 2 horas adicionales.

Si se desea, la micropartícula polimérica puede ser aislada del látex mediante precipitación, filtración y lavado con una mezcla de acetona e isopropanol. Después del secado, el petróleo y las partículas libres de surfactante pueden ser redispersados en medios acuosos. El tamaño de partícula promedio de esta partícula de látex, medido en agua desionizada, utilizando un Mastersizer E de Malvern Instruments', es de 0.28 micrómetros.

La Tabla 1 lista los polímeros en emulsión representativos preparados de acuerdo al método del Ejemplo 1.

TABLA 1

Preparación de las micropartículas poliméricas en forma de emulsión

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Acrilamida al 50%	164.9	164.9	82.45	131.84	82.5	82.5	82.5	82.5
AMPS de Na al 58%	375.1	375.1	187.55	300	187.5	187.5	187.5	187.5
Agua DI	19.58	19.58	12.5	36.8	18	22.9	25.3	26.5
Metilenbisacrilamida	0.032	0.032	0	7.36	0	0	0	0
Diacrilato de PEG 200	36.24	18.12	30.46 ^{*1}	0	9.75	4.87	2.44	1.22
Proporción molar del reticulador/monómero (ppm)	56890	28500	28390	28390	18390	9080	4540	2270
Destilado de petróleo	336	336	168	268.8	168	168	168	168
Oleato de sorbitol estoxilado	60	60	30	48	30	30	30	30
Sesquioleato de sorbitol	4	4	2	3.2	2	2	2	2

*1 diacrilato de PEG-400

Ejemplo 9

Partículas Expandibles versus No Expandibles

La viscosidad (cP) de una dispersión al 1% de los polímeros de los Ejemplos 5-8 en agua desionizada y en una solución de cloruro de sodio a 720 ppm, se listan en la Tabla

2. La dispersión al 1% es preparada mediante la inversión de la emulsión polimérica en el medio acuoso con ayuda de surfactante de inversión. La viscosidad es medida a temperatura ambiente con un viscosímetro de Brookfield LV a 60 rpm.

TABLA 2

Viscosidad (cP) de una dispersión polimérica al 1% a temperatura ambiente

	Viscosidad (cps)			
	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Agua desionizada	5.5	54	1360	8300
NaCl 720 ppm	3.8	6.2	26	138
Proporción de DI versus NaCl 720 ppm	1.45	8.7	52.3	60
Proporción molar del reticulador/monómero (ppm)	18000	9080	4540	2270

Los datos muestran que con el nivel cada vez mayor del reticulador, disminuye la habilidad de la partícula reticulada para hincharse. Cuando la densidad de reticulación excede un cierto nivel, la partícula muestra una tendencia muy baja a hincharse, incluso en agua desionizada. La proporción de la viscosidad en agua desionizada versus agua salina proporciona una buena indicación de la habilidad

de la partícula para expandirse. Los datos muestran también que incluso un nivel muy bajo de electrolito pueda reducir la habilidad de la partícula para expandirse. Las partículas del Ejemplo 5 muestra propiedades de las partículas no expandibles.

Ejemplo 10

Para ilustrar la naturaleza de no hinchamiento de las micropartículas poliméricas de esta invención, la viscosidad de las dispersiones acuosas de las partículas de látex en los Ejemplos 1 y 2 en agua de diferente salinidad, se muestran en la Tabla 3. La viscosidad es medida utilizando un viscosímetro Brookfield LV con un adaptador UL a 60 rpm. a 24°C (75°F).

TABLA 3

Viscosidad de Dispersiones Poliméricas en Solución Salina
Acuosa

Concentración	Muestra	Viscosidad en diferentes medios (cps)			Proporción de DI versus KCl al 2%
		DI	Salmuera de campo sintética 0.45% TDS	KCl al 2%	
Dispersión al 1.5%	Ejemplo 1	1.45	1.45	1.6	0.9
Dispersión al 1.5%	Ejemplo 2	3.55	1.75	2.1	1.7
Dispersión al 1%	Ejemplo 1	1.3	1.3	1.4	0.9
Dispersión al 1%	Ejemplo 2	2	1.35	1.35	1.5

Dispersión al 0.5%	Ejemplo 1	1.1	1.05	0.95	1.2
Dispersión al 0.5%	Ejemplo 2	1.45	1.1	1.1	1.3
	Blanco	1	0.95	1.05	0.95

La pequeña proporción de la viscosidad del agua desionizada versus KCl al 2% muestra que las partículas de los Ejemplos 1 y 2 son no expandibles incluso cuando el contraste de salinidad es expandido a 20,000 ppm.

Ejemplo 11

Activación de la Micropartícula Polimérica Utilizando Calor

La activación de las micropartículas poliméricas de esta invención por calor, es ilustrada en este Ejemplo.

La Tabla 4 muestra la viscosidad (cP) de dispersiones acuosas al 0.5% de las partículas de látex después de que la dispersión ha sido madurada a 60°C 140°F) 79°C 175°F) y 99°C (210°F) en la salmuera sintética (TDS a 4570 ppm) descrita en la Tabla 6. La viscosidad es medida a 24°C (75°F) utilizando la aguja No. 1 del viscosímetro Brookfield LV a 60 rpm (velocidad de corte 13.2 segundo⁻¹).

TABLA 4

Días de Maduración	Viscosidad (cP)									
	60°C (140°F)			79°C (175°F)			99°C (210°F)			
	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4
0	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	2.3
2	--	--	--	--	--	--	5	9	12	--
5	--	--	--	4.1	6	12	5	13	36	--
10	3.5	4.2	5	4.2	8.9	21.4	7	33	64	2.3
15	--	--	--	--	--	--	14	46	44	--
20	3.2	5.6	--	4.8	20.4	41	27	49	--	2.8
25	--	--	6.5	--	--	50	--	--	50	--
30	3.6	5.4	--	5.7	40.4	--	36	55	--	3.2
40	4.1	6.8	--	7.2	37.8	--	--	48	--	3.1
45							57	--	--	--

Los datos muestran, para la partícula del Ejemplo 1, que no se observa ningún hinchamiento después de 30 días a 60°C (140°F) y 79°C (175°F). La partícula es activada (comienza el hinchamiento) después de que ésta ha sido calentada a 99°C (210°F) por más de 10 días. Para la partícula del Ejemplo 2, no se observa ningún hinchamiento después de 30 días a 60°C (140°F) y el hinchamiento comienza

después de que ésta es expuesta a 79°C (175°F) por al menos 10 días o a 99°C (210°F) por al menos 2 días. Para la partícula del Ejemplo 3, la activación tuvo lugar después de 5 días a 79°C 175°F) o 2 días a 99°C (210°F). No se observó activación de la partícula del Ejemplo 4 después de 40 días a 99°C (210°F). Los datos muestran que únicamente las partículas reticuladas con el reticulador reversible, son capaces de expandirse después del disparo utilizando calor. Las partículas reticuladas con el reticulador no reversible (Ejemplo 4) no pueden expandirse.

Ejemplo 12

Este ejemplo demuestra que la micropartícula polimérica puede ser propagada con una conformación constreñida por las reticulaciones reversibles integrales y se expandirá en tamaño cuando éstas se rompan, para dar una partícula de tamaño adecuado para producir un efecto sustancial.

Un paquete de arena de 12.2 metros (40 pies) de 6.35 mm (0.25 pulgadas) de diámetro interno, elaborado de tubería de acero inoxidable 316 desengrasada y limpia, se construye en ocho secciones. La arena utilizada para rellenar los tubos es una fracción de arena comercial (material de referencia Cementoso - arena F) obtenido de David Ball PLC, Huntingdon Road, Bar Hill, Cambridge CB3 8HN, Reino Unido. La distribución del tamaño de partícula de la

arena es medida utilizando tamices de prueba y se muestra en la Tabla 5 siguiente. Antes del uso, la arena es lavada en ácido clorhídrico para eliminar las impurezas de hierro y otras impurezas, luego es enjuagada hasta que los lavados son de pH constante. Finalmente, ésta es secada en el aire en un horno a 60°C (140°F).

TABLA 5

Análisis del Tamaño de Partícula de Tamiz de Prueba de Arena

F

Tamaño del Fondo en la fracción (µm)	Peso del sobretamaño (g)	% del sobretamaño	% Acumulado del sobretamaño
150	12.14	6.12	6.12
125	75.91	38.23	44.35
90	85.67	43.14	87.49
63	17.04	8.58	96.07
45	2.28	1.15	97.22
0	0.71	0.36	97.58

Cada una de las secciones de 1.52 metros (5 pies) es unida a la siguiente con un conector Swagelok^{MR} relleno con arena. Cada dos secciones existen accesorios en T para asegurar que sean acoplados los transductores de presión.

Cada uno contiene un círculo de tamiz Norteamericano de malla 325 (abertura de 45 micrómetros) sobre el brazo transductor, para retener la arena empaquetada dentro de los tubos. En la entrada y en la salida, los tubos son filtrados con acoplamientos reductores de 9.52 mm (3/8 de pulgada) a 6.35 mm (1/4 de pulgada), una vez más conteniendo mallas de retención.

La longitud completa del tubo es cuidadosamente enrollada en un círculo de 43 cm (17 pulgadas) de diámetro y cargado en un horno para Laboratorio Gallenkamp^{MR} Modelo "Plus II". Los fluidos provenientes de un depósito de vidrio de borosilicato de 1 litro (34 onzas fluidas) se bombean hacia la entrada del tubo mediante una bomba de pistón de desplazamiento positivo Wilson 307. Los transductores de presión Druck^{MR} PDCR son acoplados a las piezas T del tubo, conectados a través de los indicadores de Presión Digitales Druck^{MR} DPI 260, un Procesador de Medición Datascan^{MR} 7010 y una Barra Colectiva RS 232 hacia un paquete de instrumento virtual Labview^{MR} que registra los datos del experimento.

Una válvula de contrapresión Tescom^{MR} 250 es acoplada al lado de salida del tubo y conectada hacia afuera a un recolector de fracciones Pharmacia^{MR} LKB-Frac-200.

Cuando el sistema está completamente ensamblado, el paquete de arena es inundado con gas dióxido de carbono a una presión de entrada de 1.828 kg/cm² (26 psi) por un mínimo de

dos horas, después de lo cual el sistema es inundado por agua de inyección sintética de campo petrolero que tiene la composición mostrada en la Tabla 6.

TABLA 6

Composición de la Salmuera de Prueba

Ion	Composición de la Salmuera de Prueba mg/litro
Na	1497.2
K	40
Mg	6.1
Ca	11.6
Cl	1350.9
SO ₄	46
HCO ₃	1645.9
TDS	4571

La velocidad de inyección es mantenida a 1 ml/minuto por 367 minutos, y luego disminuida a 0.1 m/minuto por 100 minutos adicionales. El volumen del poro (PV) del paquete es determinado como de 142.2 ml a partir del peso y la densidad promedio del grano de la arena utilizada, y la permeabilidad general es medida como de 2.57 Darcys a 0.1 mls/minuto. Las permeabilidades de las secciones son:

0 a 6.1 metros (0 a 20 pies)	2.46 D
6.1 a 9.1 metros (20 a 30 pies)	2.46 D
9.1 a 12.2 metros (30 a 40 pies)	2.95 D

Una dispersión activa a 1500 ppm de la micropartícula polimérica del Ejemplo 3, se prepara en la salmuera de prueba detallada anteriormente. A 489.9 g de la salmuera de prueba a 63°C (145°F), se agregan 7.5 gramos de un surfactante de sulfato etoxilado por diferencia, luego se agita por 30 segundos utilizando un mezclador de Turbina Ultra-Turrax ajustado a baja velocidad. La velocidad del mezclador es incrementada a alta, y luego se pesan 2.56 gramos de la emulsión polimérica por diferencia, y se inyectan dentro del torbellino de la salmuera. La mezcla es cortada a alta velocidad por 10 segundos y luego la velocidad es reducida a baja por 30 minutos adicionales. No se realiza ningún intento para mantener la temperatura de la solución al nivel original. La "solución" es subsecuentemente sonicada utilizando un baño Ultrasónico FS400 de Decon Ultrasonics Limited, por 5 minutos, y luego se almacena en una botella de borosilicado de tapón roscado, para el uso. Se utilizan dos preparaciones en solución en la prueba actual y éstas se mezclan entre sí antes del inicio.

La solución es purgada para eliminar el oxígeno disuelto, por al menos 30 minutos, antes del bombeo, al hacerle pasar una mezcla de 99% de nitrógeno con 1% de

dióxido de carbono (BOC PLC, Reino Unido) dentro de ésta a través de un burbujeador de vidrio sinterizado, a una baja velocidad de lenta de 2 ml/minutos. La mezcla gaseosa es utilizada con el fin de evitar cambios de pH asociados con la eliminación del dióxido de carbono disuelto, después del burbujeo con nitrógeno solo. La purga de la solución es continuada a todo lo largo del experimento para asegurar que la solución este libre de oxígeno y evitar la posibilidad de degradación por radicales libres del polímero.

Comenzando a los 0.288 días del tiempo transcurrido, la "solución" polimérica es inyectada dentro del paquete a 0.1 ml/minuto por 1432 minutos (1.0 PV) para rellenar el volumen de los poros, luego la velocidad de flujo es reducida a 0.01 ml/minuto. La recolección de fracciones es comenzada a los 1.27 días transcurridos. El polímero es inyectado por 263.5 horas a 0.01 ml/minuto (equivalente a 1.1 volúmenes de poro de la arena) y las caídas de presión a través de las secciones de tubo son monitorizadas para los signos del cambio de la conformación de la partícula polimérica como reticulaciones reversibles hidrolizadas. El "reventamiento" de las partículas poliméricas es observado como una elevación gradual en la caída de presión a través de los últimos 3 metros (10 pies) del tubo, comenzando a los 7.15 días acumulativos transcurridos, equivalente a 6.87 días del tiempo de residencia a 100°C (212°F), y haciéndose máxima

a una RF de 300. El tiempo más largo en que un elemento de polímero pudo haber permanecido en el paquete antes de la salida, es de 9.875 días (el tiempo de residencia del paquete a 0.01 ml/minuto).

A los 12.26 días de tiempo transcurrido, después de que se observa el cambio conformacional y ha pasado suficientemente tiempo para que sea establecida una tendencia, la velocidad de flujo en el paquete es incrementada a 0.035 ml/minuto por 47.3 horas (0.7 PV), para determinar el efecto de la velocidad incrementada/caída de presión sobre el bloque formado en el tubo final. El factor de resistencia a 0.035 ml/minuto es de un tercio de aquel a 0.01 ml/minuto, como se muestra en la Tabla 7 siguiente. La solución de alimentación es cambiada nuevamente a salmuera a 0.035 ml/minuto para determinar el factor de resistencia residual (RRF) del polímero y 1.77 PV (251.4 ml) de salmuera se inyecta dando un RRF de 60 a 90. Después de esto, la velocidad de flujo es incrementada a 0.05 ml/minuto por 64.8 horas adicionales (1.37 PV) cuando el RRF es observado es de 75 a 100.

TABLA 7

Resumen del Experimento del Paquete de Arena

Tiempo transcurrido (Días)	Flujo	Volúmenes de poro Inyectados	Viscosidad de la solución de salida 7.34/s (cP)	Velocidad de flujo (mls/min)	RF/RRF		
					0-20 pics	20-30 pics	30-40 pics
1	Polímero	3.096		Varios	Inundación con salmuera y relleno con polímero inicial		
2	Polímero	3.454		0.01	6.1	4.4	3.1
3	Polímero	3.555		0.01	6.3	4.3	4.2
4	Polímero	3.6565	45.62	0.01	6.3	4.6	4.7
5	Polímero	3.7577	38.85	0.01	6.2	4.7	5.4
6	Polímero	3.8589	42.63	0.01	6.7	5.4	5.8
7	Polímero	3.9602	38.74	0.01	6.1	5.6	4.8
7.5	Polímero	4.0109	55.1	0.01	6.5	5.4	20.9
8	Polímero	4.0816	44.8	0.01	6.7	5.6	39.9
9	Polímero	4.1627	41.12	0.01	5.3	5.4	84.6
10	Polímero	4.2639	42.79	0.01	5.9	5.4	159.4
11	Polímero	4.3653	31.24	0.01	6.3	5.2	230.1
12	Polímero	4.4766	58.5	0.01	6.6	5.2	297.4
12.2	Polímero	4.4868		0.01	7.0	5.3	297.9
12.3	Polímero	4.509		0.035	2.8	2.7	104.4
12.4	Polímero	4.5435		0.035	2.1	2.7	102.8
12.6	Polímero	4.6145		0.035	2.6	2.4	91.5
12.8	Polímero	4.686		0.035	2.4	2.3	79.1
13	Polímero	4.756	74.51	0.035	2.6	2.2	69.4
13.2	Polímero	4.826		0.035	2.3	2.2	59.3
13.4	Polímero	4.8982		0.035	2.1	2.2	53.4

13.6	Polímero	4.97		0.035	2.6	2.1	49.8
13.5	Polímero	5.039		0.035	2.3	2.1	49.8
14	Polímero	5.1115	64.87	0.035	2.4	2.1	49.4
14.4	Salmuera	5.2526		0.035	2.2	2.0	49.0
15	Salmuera	5.465		0.035	2.2	2.1	51.3
16	Salmuera	5.8195		0.035	2.0	2.0	58.8
17	Salmuera	6.174	58.90	0.035	2.0	1.8	60.2
18	Salmuera	6.528	71.7	0.035	2.0	1.8	71.2
19	Salmuera	6.882	80.61	0.035	1.9	1.9	89.7
19.1	Salmuera	6.919		0.035	1.9	1.9	91.1
19.3	Salmuera	7.003		0.05	1.6	1.6	88.8
20	Salmuera	7.356	42.0	0.05	1.6	1.6	99.1
21	Salmuera	7.862	22.66	0.05	1.7	1.7	91.3
21.9	Salmuera	8.268		0.05	1.7	1.6	75.8

Los datos muestran que las partículas son capaces de viajar a través de las primeras dos secciones del paquete de arena sin cambiar el RRF de las secciones. No obstante, las partículas en la última sección, después de acumular una cantidad suficiente de tiempo de residencia, se han expandido y dan un valor más alto de RRF. El valor de RRF más alto es mantenido después de que el fluido de inyección es cambiado de la dispersión polimérica a salmuera.

Este experimento demuestra claramente dos aspectos críticos de la invención que son:

1. La micropartícula polimérica con una conformación

constreñida por las reticulaciones reversibles integrales, puede ser propagada a través de un medio poroso.

2. Esta se expandirá en tamaño cuando las reticulaciones se rompan, para dar una partícula de tamaño adecuado para producir un efecto sustancial, incluso en un medio poroso de alta permeabilidad.

Ejemplo 13

Efecto del pH

Muestras de látex en los Ejemplos 13 y 14 son preparadas de acuerdo al método del Ejemplo 1, utilizando la receta listada en la Tabla 8.

TABLA 8

	Ej. 13	Ej. 14
acrilamida al 50%	164.9	164.9
AMPS de Na al 58%	375.1	375.1
agua DI	43.90	37.40
diacrilato de PEG-200	11.96	18.12
Proporción molar de reticulador/monómero (ppm)	18740	28390
destilado de petróleo	336	336
oleato de sorbitol etoxilado	60	60
sesquioleato de sorbitán	4	4

Los perfiles de expansión de las micropartículas poliméricas de los Ejemplos 13 y 14, expresados en el cambio de viscosidad de una dispersión al 0.5%, madurada en medio acuoso de pH diferente, se muestran en la Tabla 9. La composición de las salmueras se muestra en la Tabla 10. La viscosidad es medida con un viscosímetro de Brookfield LV con agua No. 1 a 60 rpm a 23°C (74°F).

Los datos de viscosidad muestran que a un intervalo de pH neutro (6.2-7.5), las partículas muestran únicamente un pequeño grado de expansión (como es mostrado por la pequeña cantidad de incremento en la viscosidad). Bajo condiciones similares, en el medio ligeramente alcalino (pH 8.5-9.0), el incremento de la viscosidad es mucho más rápido. Esto demuestra que la partícula puede expandirse en respuesta al pH alcalino (pH > 8). Ya que los reticuladores reversibles utilizados en estas partículas son de naturaleza diéster, estas partículas pueden también expandirse en respuesta a las condiciones ligeramente ácidas (pH < 6).

TABLA 9
Cambio de la viscosidad (cP) de una dispersión de partículas
poliméricas al 0.5% después de la maduración

Horas de maduración	Ej. 13 a 79°C (175°F)	Ej. 13 a 79°C (175°F)	Ej. 14 a 79°C (175°F)	Ej. 14 a 79°C (175°F)	Ej. 14 a 99°C (210°F)	Ej. 14 a 99°C (210°F)
	pH 6.2-7.5	pH 8.5-9.0	pH 6.2-7.5	pH 8.5-9.0	pH 6.2-7.5	pH 8.5-9.0
0	3.1	3.1	3.1	3.3	3.2	3.3
24		8.8		5.9		8.5
48		13.9		6.9		12.1
120	6.6	19.3	6.1	12.0	5.0	36.5
240		24.0		21.4		64.1
360		37.9		51.3	7.2	43.8
480	7.5	33.5	5.4	41.0		32.7
600	7.2	34.8	5.7	49.8	8.3	49.8

TABLA 10

Composición de la Salmuera de Prueba para el Ejemplo 13

Ion	Salmuera 1 pH 6.2-7.5 mg/litro	Salmuera 2 pH 8.5-9.0 mg/litro
Na	1497.2	1497.2
K	40	40
Mg	6.1	6.1
Ca	11.6	11.6
Cl	2308.7	1350.9
SO ₄	46	46
HCO ₃	-	1645.9
TDS	3901	4571

Ejemplo 14

Efecto de la Concentración del Reticulador Lábil sobre el
Volumen de Micropartícula Polimérica

Utilizando la medición de viscosidad como una aproximación del volumen de partícula, se mide la viscosidad de las suspensiones acuosas de una serie de partículas reticuladas que incorporan diversas cantidades de reticulador. Las partículas poliméricas son elaboradas mediante el procedimiento de los Ejemplos 1-8 utilizando diacrilato de PEG 400 como el único reticulador. Como se

muestra en la Tabla 11, el tamaño de partícula se incrementa inicialmente de manera lenta, luego explosivamente conforme disminuye la concentración del reticulador lábil.

TABLA 11
Viscosidad de una dispersión al 1% de la partícula polimérica en solución salina a 718 ppm

Reticulador (ppm)	28390	18170	9088	4544	2272
Viscosidad (cP)	3.4	3.8	6.2	26	137

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición caracterizada porque comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros, y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles seleccionados del grupo que consiste de diacrilamidas y metacrilamidas de diaminas, ésteres de acrilato o metacrilato de compuestos di-, tri-, tetra-hidroxílicos, compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo y los ésteres de vinilo o alilo de los ácidos di- o tri-funcionales; y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles seleccionados del grupo que consiste de metilenbisacrilamida, dialilamina, trialilamina, divinilsulfona, éter dialílico de etilenglicol, y similares.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de 0.1 a 3 micrómetros.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de 0.1 a 1 micrómetro.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el reticulador lábil se selecciona de los diacrilatos y los derivados de vinilo polifuncionales de un polialcohol.

5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas, anfotéricas, de par iónico o que contienen betaína.

6. La composición de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada porque la composición está en la forma de una emulsión o suspensión acuosa.

7. La composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque la micropartícula polimérica reticulada es aniónica.

8. La composición de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada porque la micropartícula polimérica aniónica se preparó mediante polimerización de radicales libres a partir de 95 a 10 por ciento mol de monómeros no iónicos y de 5 a 90 por ciento mol de monómeros aniónicos.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada porque el monómero no iónico es acrilámda.

10. La composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque el monómero aniónico

es el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico.

11. La composición de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el reticulador lábil es diacrilato de polietilenglicol.

12. La composición de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el reticulador no lábil es metilen-bisacrilamida.

13. Un método para modificar la permeabilidad al agua de una formación subterránea, caracterizado el método porque comprende la inyección dentro de una formación subterránea, de una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea, y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para formar micropartículas expandidas.

14. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 100 ppm a 10,000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

15. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1500 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

16. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

17. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo a partir de la formación subterránea.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque se agrega el agua para inyección a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

19. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición es utilizada en un proyecto de recuperación terciaria de dióxido de carbono y agua.

20. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición es utilizada en un proceso de recuperación terciaria de petróleo, un componente de la cual constituye la inyección de agua.

21. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque el agua de inyección es agregada a un pozo en producción.

22. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o de carbonato.

23. Un método para incrementar la movilización o la velocidad de recuperación de los fluidos de hidrocarburo en una formación subterránea, caracterizado el método porque comprende la inyección dentro de la formación subterránea de una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para disminuir la movilidad de la composición.

24. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 100 ppm a 5000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

25. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1500 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

26. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

27. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo a partir de la formación subterránea.

28. El método de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque se agrega el agua para inyección a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

29. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o de carbonato.



189

(12) **United States Patent**
Chang et al.

(10) Patent No.: **US 6,454,003 B1**
(45) Date of Patent: **Sep. 24, 2002**

(54) **COMPOSITION AND METHOD FOR
RECOVERING HYDROCARBON FLUIDS
FROM A SUBTERRANEAN RESERVOIR**

(75) Inventors: **Kin-Tai Chang, Sugar Land, TX (US);
Harry Frampton, Woodale (GB);
James C. Morgan, Yateley (GB)**

(73) Assignees: **Ondeo Nalco Energy Services, L.P.,
Sugar Land, TX (US)**

(*) Notice: **Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.**

(21) Appl. No.: **09/593,197**

(22) Filed: **Jun. 14, 2000**

(51) Int. Cl.⁷ **E21B 33/13**

(52) U.S. Cl. **166/270; 166/275; 166/295;
507/224; 507/225; 507/261; 507/266**

(58) Field of Search **166/270, 403,
166/294, 295, 272.4-272.6, 275; 523/130,
131; 507/903, 224, 225, 261, 266**

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

**3,252,904 A * 5/1966 Carpenter 166/283
3,302,717 A * 2/1967 West et al. 166/283**

**4,172,066 A * 10/1979 Zweigle et al. 523/223
4,956,400 A 9/1990 Koskiewicz et al.
4,968,435 A 11/1990 Neff et al.
5,100,660 A * 3/1992 Howe et al. 424/78.35
5,106,929 A 4/1992 Ahmed et al.
5,152,903 A 10/1992 Neff et al.
5,171,808 A 12/1992 Ryles et al.
5,465,792 A * 11/1995 Dawson et al. 166/295
5,701,955 A * 12/1997 Frampton 166/295
5,735,349 A 4/1998 Dawson et al.
6,169,058 B1 * 1/2001 Lee et al. 507/222**

* cited by examiner

Primary Examiner—David Bagnall

Assistant Examiner—Zakiya Walker

(74) **Attorney, Agent, or Firm—Michael B. Martin; Thomas
M. Breininger**

(57) **ABSTRACT**

**This invention is directed to a composition comprising
expandable cross linked polymeric microparticles having an
unexpanded volume average particle size diameter of from
about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent
content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile
cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile
cross linkers and to the use of the composition for modifying
the permeability of subterranean formations and increasing
the mobilization and/or recovery rate of hydrocarbon fluids
present in the formations.**

29 Claims, No Drawings

PP.

1

COMPOSITION AND METHOD FOR RECOVERING HYDROCARBON FLUIDS FROM A SUBTERRANEAN RESERVOIR

TECHNICAL FIELD

This invention provides compositions and methods for the recovery of hydrocarbon fluids from a subterranean reservoir. More particularly, this invention concerns expandable cross-linked polymeric microparticle compositions that modify the permeability of subterranean formations and increase the mobilization and/or recovery rate of hydrocarbon fluids present in the formations.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In the first stage of hydrocarbon recovery the sources of energy present in the reservoir are allowed to move the oil, gas, condensate etc. to the producing wells(s) where they can flow or be pumped to the surface handling facility. A relatively small proportion of the hydrocarbon in place can usually be recovered by this means. The most widely used solution to the problem of maintaining the energy in the reservoir and ensuring that hydrocarbon is driven to the producing well(s) is to inject fluids down adjacent wells. This is commonly known as secondary recovery.

The fluids normally used are water (such as aquifer water, river water, sea water, or produced water), or gas (such as produced gas, carbon dioxide, flue gas and various others). If the fluid encourages movement of normally immobile residual oil or other hydrocarbon, the process is commonly termed tertiary recovery.

A very prevalent problem with secondary and tertiary recovery projects relates to the heterogeneity of the reservoir rock strata. The mobility of the injected fluid is commonly different from the hydrocarbon and when it is more mobile various mobility control processes have been used to make the sweep of the reservoir more uniform and the consequent hydrocarbon recovery more efficient. Such processes have limited value when high permeability zones, commonly called thief zones or streaks, exist within the reservoir rock. The injected fluid has a low resistance route from the injection to the production well. In such cases the injected fluid does not effectively sweep the hydrocarbon from adjacent, lower permeability zones. When the produced fluid is re-used this can lead to fluid cycling through the thief zone to little benefit and at great cost in terms of fuel and maintenance of the pumping system.

Numerous physical and chemical methods have been used to divert injected fluids out of thief zones in or near production and injection wells. When the treatment is applied to a producing well it is usually termed a water (or gas etc.) shut-off treatment. When it is applied to an injection well it is termed a profile control or conformance control treatment.

In cases where the thief zone(s) are isolated from the lower permeability adjacent zones and when the completion in the well forms a good seal with the barrier (such as a shale layer or "stringer") causing the isolation, mechanical seals or "plugs" can be set in the well to block the entrance of the injected fluid. If the fluid enters or leaves the formation from the bottom of the well, cement can also be used to fill up the well bore to above the zone of ingress.

When the completion of the well allows the injected fluid to enter both the thief and the adjacent zones, such as when a casing is cemented against the producing zone and the cement job is poorly accomplished, a cement squeeze is often a suitable means of isolating the watered out zone.

2

Certain cases are not amenable to such methods by virtue of the facts that communication exists between layers of the reservoir rock outside the reach of cement. Typical examples of this are when fractures or rubble zones or washed out caverns exist behind the casing. In such instances chemical gels, capable of moving through pores in reservoir rock have been applied to seal off the swept out zones.

When such methods fail the only alternatives remaining are to produce the well with poor recovery rate, sidetrack the well away from the prematurely swept zone, or the abandon the well. Occasionally the producing well is converted to a fluid injector to increase the field injection rate above the net hydrocarbon extraction rate and increase the pressure in the reservoir. This can lead to improved overall recovery but it is worthy of note that the injected fluid will mostly enter the thief zone at the new injector and is likely to cause similar problems in nearby wells. All of these are expensive options.

Near wellbore conformance control methods always fail when the thief zone is in widespread contact with the adjacent, hydrocarbon containing, lower permeability zones. The reason for this is that the injected fluids can bypass the treatment and re-enter the thief zone having only contacted a very small proportion, or even none of the remaining hydrocarbon. It is commonly known amongst those skilled in the art, that such near wellbore treatments do not succeed in significantly improving recovery in reservoirs having crossflow of the injected fluids between zones.

A few processes have been developed with the aim of reducing the permeability in a substantial proportion of the thief zone and, or at a significant distance from the injection and production wells. One example of this is the Deep Diverting Gel process patented by Morgan et al (1). This has been used in the field and suffered from sensitivity to unavoidable variations in quality of the reagents which resulted in poor propagation. The gelant mixture is a two component formulation and it is believed that this contributed to poor propagation of the treatment into the formation.

The use of swellable cross linked superabsorbent polymer microparticles for modifying the permeability of subterranean formations is disclosed in U.S. Pat. Nos. 5,465,792 and 5,735,349. However, swelling of the superabsorbent microparticles described therein is induced by changes of the carrier fluid from hydrocarbon to aqueous or from water of high salinity to water of low salinity.

SUMMARY OF THE INVENTION

We have discovered novel polymeric microparticles in which the microparticle conformation is constrained by reversible (labile) internal crosslinks. The microparticle properties; such as particle size distribution and density, of the constrained microparticles are designed to allow efficient propagation through the pore structure of hydrocarbon reservoir matrix rock, such as sandstone. On heating to reservoir temperature and/or at a predetermined pH, the reversible (labile) internal crosslinks start to break allowing the particle to expand by absorbing the injection fluid (normally water).

The ability of the particle to expand from its original size (at the point of injection) depends only on the presence of conditions that induce the breaking of the labile crosslinker. It does not depend on the nature of the carrier fluid or the salinity of the reservoir water. The particles of this invention can propagate through the porous structure of the reservoir without using a designated fluid or fluid with salinity higher than the reservoir fluid.

The expanded particle is engineered to have a particle size distribution and physical characteristics, for example, par-

ticle rheology, which allow it to impede the flow of injected fluid in the pore structure. In doing so it is capable of diverting chase fluid into less thoroughly swept zones of the reservoir.

The rheology and expanded particle size of the particle can be designed to suit the reservoir target, for example by suitable selection of the backbone monomers or comonomer ratio of the polymer, or the degree of reversible (labile) and irreversible crosslinking introduced during manufacture.

Accordingly, in its principal embodiment, this invention is directed to a composition comprising highly cross linked expandable polymeric microparticles having an unexpanded volume average particle size diameter of from about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Definitions of Terms

"Amphoteric polymeric microparticle" means a cross-linked polymeric microparticle containing both cationic substituents and anionic substituents, although not necessarily in the same stoichiometric proportions. Representative amphoteric polymeric microparticles include terpolymers of nonionic monomers, anionic monomers and cationic monomers as defined herein. Preferred amphoteric polymeric microparticles have a higher than 1:1 anionic monomericationic monomer mole ratio.

"Ampholytic ion pair monomer: means the acid-base salt of basic, nitrogen containing monomers such as dimethylaminoethylacrylate (DMAEA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM), 2-methacryloyloxyethylmethacrylate, and the like and acidic monomers such as acrylic acid and sulfonic acids such as 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, 2-methacryloyloxyethane sulfonic acid, vinyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, and the like.

"Anionic monomer" means a monomer as defined herein which possesses an acidic functional group and the base addition salts thereof. Representative anionic monomers include acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, 2-propenoic acid, 2-methyl-2-propenoic acid, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, sulfopropyl acrylic acid and other water-soluble forms of these or other polymerizable carboxylic or sulphonic acids, sulphomethylated acrylamide, allyl sulphonic acid, vinyl sulphonic acid, the quaternary salts of acrylic acid and methacrylic acid such as ammonium acrylate and ammonium methacrylate, and the like. Preferred anionic monomers include 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid sodium salt, vinyl sulfonic acid sodium salt and styrene sulfonic acid sodium salt. 2-Acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid sodium salt is more preferred.

"Anionic polymeric microparticle" means a cross-linked polymeric microparticle containing a net negative charge. Representative anionic polymeric microparticles include copolymers of acrylamide and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, copolymers of acrylamide and sodium acrylate, terpolymers of acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid and sodium acrylate and homopolymers of 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid. Preferred anionic polymeric microparticles are prepared from about 95 to about 10 mole percent of nonionic monomers and from about 5 to about 90 mole percent anionic monomers. More preferred anionic polymeric microparticles are prepared from about 95 to about 10 mole percent acrylamide and from about 5 to about 90 mole percent 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid.

"Betaine-containing polymeric microparticle" means a cross-linked polymeric microparticle prepared by polymerizing a betaine monomer and one or more nonionic monomers.

"Betaine monomer" means a monomer containing cationically and anionically charged functionality in equal proportions, such that the monomer is net neutral overall. Representative betaine monomers include N,N-dimethyl-N-acryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine, N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine, N,N-dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(2-carboxymethyl)-ammonium betaine, N,N-dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(2-carboxymethyl)-ammonium betaine, N,N-dimethyl-N-acryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine, N,N-dimethyl-N-acrylamidopropyl-N-(2-carboxymethyl)-ammonium betaine, N-3-sulfopropylvinylpyridine ammonium betaine, 2-(methylthio)ethyl methacryloyl-S-(sulfopropyl)-sulfonium betaine, 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betaine, N-(4-sulfobutyl)-N-methyldiallylamine ammonium betaine (MDABS), N,N-diallyl-N-methyl-N-(2-sulfoethyl) ammonium betaine, and the like. A preferred betaine monomer is N,N-dimethyl-N-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betaine.

"Cationic Monomer" means a monomer unit as defined herein which possesses a net positive charge. Representative cationic monomers include the quaternary or acid salts of dialkylaminoalkyl acrylates and methacrylates such as dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEA.MCQ), dimethylaminoethylmethacrylate methyl chloride quaternary salt (DMAEM.MCQ), dimethylaminoethylacrylate hydrochloric acid salt, dimethylaminoethylacrylate sulfuric acid salt, dimethylaminoethyl acrylate benzyl chloride quaternary salt (DMAEA.BCQ) and dimethylaminoethylacrylate methyl sulfate quaternary salt; the quaternary or acid salts of dialkylaminoalkylacrylamides and methacrylamides such as dimethylaminopropyl acrylamide hydrochloric acid salt, dimethylaminopropyl acrylamide sulfuric acid salt, dimethylaminopropyl methacrylamide hydrochloric acid salt and dimethylaminopropyl methacrylamide sulfuric acid salt, methacrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride; and N,N-diallyldialkyl ammonium halides such as diallyldimethyl ammonium chloride (DADMAC). Preferred cationic monomers include dimethylaminoethylacrylate methyl chloride quaternary salt, dimethylaminoethylmethacrylate methyl chloride quaternary salt and diallyldimethyl ammonium chloride. Diallyldimethyl ammonium chloride is more preferred.

"Cross linking monomer" means an ethylenically unsaturated monomer containing at least two sites of ethylenic unsaturation which is added to constrain the microparticle conformation of the polymeric microparticles of this invention. The level of cross linking used in these polymer microparticles is high, compared to conventional super-absorbent polymers, to maintain a rigid non-expandable microparticle configuration. Cross linking monomers according to this invention include both labile cross linking monomers and non-labile cross linking monomers.

"Emulsion", "microemulsion" and "inverse emulsion" mean a water-in-oil polymer emulsion comprising a polymeric microparticle according to this invention in the aqueous phase, a hydrocarbon oil for the oil phase and one or more water-in-oil emulsifying agents. Emulsion polymers are hydrocarbon continuous with the water-soluble polymers dispersed within the hydrocarbon matrix. The emulsion polymer are optionally "inverted" or converted into water-

5

continuous form using shear, dilution, and, generally an inverting surfactant. See U.S. Pat. No. 3,734,873, incorporated herein by reference.

"Fluid mobility" means a ratio that defines how readily a fluid moves through a porous medium. This ratio is known as the mobility and is expressed as the ratio of the permeability of the porous medium to the viscosity for a given fluid.

1.

$$\lambda = \frac{k_x}{\eta_x}$$

for a single fluid x flowing in a porous medium.

When more than one fluid is flowing the end point relative permeabilities must be substituted for the absolute permeability used in equation 1.

2.

$$\lambda_x = \frac{k_{xr}}{\eta_x}$$

for a fluid x flowing in a porous medium in the presence of one or more other fluids.

When two or more fluids are flowing the fluid mobilities may be used to define a Mobility ratio

3.

$$M = \frac{\lambda_x}{\lambda_y} = \frac{\eta_y k_{xm}}{\eta_x k_{ym}}$$

The mobility ratio is of use in the study of fluid displacement, for example in water flooding of an oil reservoir where x is water and y is oil, because the efficiency of the displacement process can be related to it. As a general principle at a mobility ratio of 1 the fluid front moves almost in a "Plug flow" manner and the sweep of the reservoir is good. When the mobility of the water is ten times greater than the oil viscous instabilities, known as fingering, develop and the sweep of the reservoir is poor. When the mobility of the oil is ten times greater than the water the sweep of the reservoir is almost total.

"Ion-pair polymeric microparticle" means a cross-linked polymeric microparticle prepared by polymerizing an ampholytic ion pair monomer and one more anionic or nonionic monomers.

"Labile cross linking monomer" means a cross linking monomer which can be degraded by certain conditions of heat and/or pH, after it has been incorporated into the polymer structure, to reduce the degree of crosslinking in the polymeric microparticle of this invention. The aforementioned conditions are such that they can cleave bonds in the "cross linking monomer" without substantially degrading the rest of the polymer backbone. Representative labile cross linking monomers include diacrylamides and methacrylamides of diamines such as the diacrylamide of piperazine, acrylate or methacrylate esters of di, tri, tetra hydroxy compounds including ethyleneglycol diacrylate, polyethyleneglycol diacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate, ethoxylated trimethylol triacrylate, ethoxylated pentaerythritol tetracrylate, and the like; divinyl or diallyl compounds separated by an azo such as the diallylamide of 2,2'-Azobis (isobutyric acid) and the vinyl or allyl esters of di or tri functional acids. Preferred labile cross linking monomers include water soluble diacrylates such as PEG 200 diacrylate

6

and PEG 400 diacrylate and polyfunctional vinyl derivatives of a polyalcohol such as ethoxylated (9-20) trimethylol triacrylate.

The labile cross linker is present in an amount of from 9000 to about 200,000 ppm, preferably from about 9000 to about 100,000 ppm and more preferably from about 20,000 to about 60,000 ppm based on total moles of monomer.

"Monomer" means a polymerizable allylic, vinylic or acrylic compound. The monomer may be anionic, cationic, nonionic or zwitterionic. Vinyl monomers are preferred, acrylic monomers are more preferred.

"Nonionic monomer" means a monomer as defined herein which is electrically neutral. Representative nonionic monomers include N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-diethylacrylamide, dimethylaminopropyl acrylamide, dimethylaminopropyl methacrylamide, acryloyl morpholine, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, dimethylaminoethylacrylate (DMAEA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM), maleic anhydride, N-vinyl pyrrolidone, vinyl acetate and N-vinyl formamide. Preferred nonionic monomers include acrylamide, N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide and methacrylamide. Acrylamide is more preferred.

"Non-labile cross linking monomer" means a cross linking monomer which is not degraded under the conditions of temperature and/or pH which would cause incorporated labile cross linking monomer to disintegrate. Non-labile cross linking monomer is added, in addition to the labile cross linking monomer, to control the expanded conformation of the polymeric microparticle. Representative non-labile cross linking monomers include methylene bisacrylamide, diallylamine, triallylamine, divinyl sulfone, diethyleneglycol diallyl ether, and the like. A preferred non-labile cross linking monomer is methylene bisacrylamide.

The non-labile cross linker is present in an amount of from 0 to about 300 ppm, preferably from about 0 to about 200 ppm and more preferably from about 0 to about 100 ppm based on total moles of monomer. In the absence of a non-labile cross linker, the polymer particle, upon complete scission of labile cross linker, is converted into a mixture of linear polymer strands. The particle dispersion is thereby changed into a polymer solution. This polymer solution, due to its viscosity, changes the mobility of the fluid in a porous medium. In the presence of a small amount of non-labile cross linker, the conversion from particles to linear molecules is incomplete. The particles become a loosely linked network but retain certain 'structure'. Such 'structured' particles can block the pore throats of porous media and create a blockage of flow.

Preferred Embodiments

In a preferred aspect, the polymeric microparticles of this invention are prepared using an inverse emulsion or microemulsion process to assure certain particle size range. The unexpanded volume average particle size diameter of the polymeric microparticle is preferably from about 0.1 to about 3 microns, more preferably from about 0.1 to about 1 microns.

Representative preparations of cross-linked polymeric microparticles using microemulsion process are described in U.S. Pat. Nos. 4,956,400, 4,968,435, 5,171,808, 5,465,792 and 5,737,349.

In an inverse emulsion or microemulsion process, an aqueous solution of monomers and cross linkers is added to a hydrocarbon liquid containing an appropriate surfactant or

surfactant mixture to form an inverse monomer microemulsion consisting of small aqueous droplets dispersed in the continuous hydrocarbon liquid phase and subjecting the monomer microemulsion to free radical polymerization.

In addition to the monomers and cross linkers, the aqueous solution may also contain other conventional additives including chelating agents to remove polymerization inhibitors, pH adjusters, initiators and other conventional additives.

The hydrocarbon liquid phase comprises a hydrocarbon liquid or mixture of hydrocarbon liquids. Saturated hydrocarbons or mixtures thereof are preferred. Typically, the hydrocarbon liquid phase comprises benzene, toluene, fuel oil, kerosene, odorless mineral spirits and mixtures of any of the foregoing.

Surfactants useful in the microemulsion polymerization process described herein include sorbitan esters of fatty acids, ethoxylated sorbitan esters of fatty acids, and the like or mixtures thereof. Preferred emulsifying agents include ethoxylated sorbitol oleate and sorbitan sesquioleate. Additional details on these agents may be found in McCutcheon's *Detergents and Emulsifiers*, North American Edition, 1980.

Polymerization of the emulsion may be carried out in any manner known to those skilled in the art. Initiation may be effected with a variety of thermal and redox free-radical initiators including azo compounds, such as azobisisobutyronitrile; peroxides, such as t-butyl peroxide; organic compounds, such as potassium persulfate and redox couples, such as sodium bisulfite/sodium bromate. Preparation of an aqueous product from the emulsion may be effected by inversion by adding it to water which may contain an inverting surfactant.

Alternatively, the polymeric microparticles cross linked with labile cross links are prepared by internally cross linking polymer particles which contain polymers with pendant carboxylic acid and hydroxyl groups. The cross linking is achieved through the ester formation between the carboxylic acid and hydroxyl groups. The esterification can be accomplished by azeotropic distillation (U.S. Pat. No. 4,599,379) or thin film evaporation technique (U.S. Pat. No. 5,589,525) for water removal. For example, a polymer microparticle prepared from inverse emulsion polymerization process using acrylic acid, 2-hydroxyethylacrylate, acrylamide and

2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate sodium as monomer is converted into cross linked polymer particles by the dehydration processes described above.

The polymeric microparticles are optionally prepared in dry form by adding the emulsion to a solvent which precipitates the polymer such as isopropanol, isopropanol/acetone or methanol/acetone or other solvents or solvent mixtures that are miscible with both hydrocarbon and water and filtering off and drying the resulting solid.

An aqueous suspension of the polymeric microparticles is prepared by redispersing the dry polymer in water.

In another embodiment, this invention is directed to a method of modifying the permeability to water of a subterranean formation comprising injecting into the subterranean formation a composition comprising cross linked polymeric microparticles having a cross linking agent content of from about 0.9 to about 20 mole percent of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers wherein the microparticles have a smaller diameter than the pores of the subterranean formation and wherein the labile cross linkers break under the conditions of temperature and pH in the subterranean formation to form expanded microparticles.

The composition then flows through the a zone or zones of relatively high permeability in the subterranean formation

under increasing temperature conditions, until the composition reaches a location where the temperature or pH is sufficiently high to promote expansion of the microparticles.

Unlike conventional blocking agents such as polymer solutions and polymer gels that cannot penetrate far and deep into the formation, the composition of this invention, due to the size of the particles and low viscosity, can propagate far from the injection point until it encounters the high temperature zone.

Also, the polymeric microparticles of this invention, due to their highly crosslinked nature, do not expand in solutions of different salinity. Consequently, the viscosity of the dispersion is not affected by the salinity of the fluid encountered in the subterranean formation. Accordingly, no special carrier fluid is needed for treatment. Only after the particles encounter conditions sufficient to reduce the crosslinking density, is the fluid rheology changed to achieve the desired effect.

Among other factors, the reduction in crosslinking density is dependent on the rate of cleavage of the labile crosslinker. In particular, different labile crosslinkers, have different rates of bond cleavage at different temperatures. The temperature and mechanism depend on the nature of the crosslinking chemical bonds. For example, when the labile crosslinker is PEG diacrylate, hydrolysis of the ester linkage is the mechanism of de-crosslinking. Different alcohols have slightly different rates of hydrolysis. In general, methacrylate esters will hydrolyze at a slower rate than acrylate esters under similar conditions. With divinyl or diallyl compounds separated by an azo group such as the diallylamide of 2,2'-Azobis(isobutyric acid), the mechanism of de-crosslinking is elimination of a nitrogen molecule. As demonstrated by various azo initiators for free radical polymerization, different azo compounds indeed have different half-life temperatures for decomposition.

In addition to the rate of de-crosslinking, we believe that the rate of particle diameter expansion also depends on the total amount of remaining crosslinking. We have observed that the particle expands gradually initially as the amount of crosslinking decreases. After the total amount of crosslinking passes below a certain critical density, the viscosity increases explosively. Thus, by proper selection of the labile cross-linker, both temperature- and time-dependent expansion properties can be incorporated into the polymer particles.

The particle size of the polymer particles before expansion is selected based on the calculated pore size of the highest permeability thief zone. The crosslinker type and concentration, and hence the time delay before the injected particles begin to expand, is based on the temperature both near the injection well and deeper into the formation, the expected rate of movement of injected particles through the thief zone and the ease with which water can crossflow out of the thief zone into the adjacent, lower permeability, hydrocarbon containing zones. A polymer microparticle composition designed to incorporate the above considerations results in a better water block after particle expansion, and in a more optimum position in the formation.

In a preferred aspect of this embodiment, the composition is added to injection water as part of a secondary or tertiary process for the recovery of hydrocarbon from the subterranean formation.

In another preferred aspect of this embodiment, the injection water is added to the subterranean formation at a temperature lower than the temperature of the subterranean formation.

The composition is added in an amount of from about 100 to 10,000 ppm, preferably from about 500 to about 1500

ppm and more preferably from about 500 to about 1000 ppm based on polymer actives.

In another preferred aspect of this embodiment, the diameter of the expanded polymeric microparticles is greater than one tenth of the controlling pore throat radius of the rock pores in the subterranean formation.

In another preferred aspect of this embodiment, the diameter of the expanded polymeric microparticles is greater than one fourth of the controlling pore throat radius of the rock pores in the subterranean formation.

In another preferred aspect of this embodiment, the subterranean formation is a sandstone or carbonate hydrocarbon reservoir.

In another preferred aspect of this embodiment, the composition is used in a carbon dioxide and water tertiary recovery project.

In another preferred aspect of this embodiment, the composition is used in a tertiary oil recovery process, one component of which constitutes water injection.

In another embodiment, this invention is directed to a method of increasing the mobilization or recovery rate of hydrocarbon fluids in a subterranean formation comprising injecting into the subterranean formation a composition comprising polymeric microparticles according to claim 1 wherein the microparticles have a smaller diameter than the pores of the subterranean formation and wherein the labile cross linkers break under the conditions of temperature and pH in the subterranean formation to decrease the mobility of the composition.

In another aspect of this embodiment, the composition is added to injection water as part of a secondary or tertiary process for the recovery of hydrocarbon from the subterranean formation.

In another aspect of this embodiment, the injection water is added to a producing well. Use of the composition of this invention in a producing well increases the oil-to-water ratio of the produced fluid. By injecting a composition comprising the polymeric microparticles of this invention and allow-

Preparation of the Polymeric Microparticle

The polymeric microparticle of this invention is readily prepared using inverse emulsion polymerization techniques as described below.

A representative emulsion polymer composition is prepared by polymerizing a monomer emulsion consisting of an aqueous mixture of 164.9 g of 50% acrylamide, 375.1 g of 58% sodium acrylamido methylpropane sulfonate (AMPS), 16.38 g water, 0.5 g 40% pentasodium diethylenetriaminepentaacetate, 3.2 g of 1% solution of methylenebisacrylamide (mba), and 36.24 g polyethyleneglycol (PEG) diacrylate as the dispersed phase and a mixture of 336 g petroleum distillate, 60 g ethoxylated sorbitol oleate and 4 g sorbitan sesquioleate as the continuous phase.

The monomer emulsion is prepared by mixing the aqueous phase and the oil phase, followed by homogenization using a Silverson Homogenizer. After deoxygenation with nitrogen for 30 minutes, polymerization is initiated by using sodium bisulfite/sodium bromate redox pair at room temperature. The temperature of the polymerization is not regulated. In general, the heat of polymerization will take the temperature from about 25° C. to about 80° C. in less than 5 minutes. After the temperature peaks, the reaction mixture is heated at about 75° C. for an additional 2 hours.

If desired, the polymeric microparticle can be isolated from the latex by precipitating, filtering, and washing with a mixture of acetone and isopropanol. After drying, the oil and surfactant free particle can be redispersed in aqueous media. The average particle size of this latex particle measured in deionized water, using a Malvern Instruments' Mastersizer E, is 0.28 micron.

Table 1 lists representative emulsion polymers prepared according to the method of Example 1.

TABLE 1

Preparation of polymeric microparticles in emulsion form								
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
50% acrylamide	164.9	164.9	82.45	131.84	82.5	82.5	82.5	82.5
58% Na AMPS	375.1	375.1	187.5	300	187.5	187.5	187.5	187.5
DI water	19.58	19.58	12.5	36.8	18	22.9	25.3	26.5
Methylene bisacrylamide	0.032	0.032	0	7.36	0	0	0	0
PEG-200 diacrylate	36.24	18.12	30.46 ¹	0	9.75	4.87	2.44	1.22
Crosslinker/monomer molar ratio (ppm)	56890	28300	28390	2839	18390	9080	4540	2270
Petroleum distillate	336	336	168	268.8	168	168	168	168
Ethoxylated sorbitol oleate	60	60	30	48	30	30	30	30
Sorbitan sesquioleate	4	4	2	3.2	2	2	2	2

¹PEG-400 diacrylate

ing the particles to expand, the water producing zones can be selectively blocked off.

In another aspect of this embodiment, the injection water is added to the subterranean formation at a temperature lower than the temperature of the subterranean formation.

In another aspect of this embodiment, the subterranean formation is a sandstone or carbonate hydrocarbon reservoir.

The foregoing may be better understood by reference to the following examples, which are presented for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of this invention.

EXAMPLE 9

Expandable vs. Non-expandable Particles

The viscosity (cP) of a 1% dispersion of the polymers of Examples 5-8 in deionized water and in a 720 ppm NaCl solution are listed in Table 2. The 1% dispersion is prepared by inverting the polymer emulsion in aqueous medium with the aid of inverting surfactant. The viscosity is measured at room temperature with a Brookfield LV viscometer at 60 rpm.

TABLE 2

Viscosity (cP) of a 1% polymer dispersion at room temperature				
	Viscosity (cP)			
	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Deionized water	5.5	54	1380	8300
720 ppm NaCl	3.8	6.2	26	138
Ratio of DI vs. 720 ppm NaCl	1.45	8.7	52.3	60
Crosslinker/monomer molar ratio (ppm)	18000	9080	4540	2270

The data show that with increasing level of incorporated crosslinker, the ability of the crosslinked particle to swell decreases. When crosslinking density exceeds a certain level, the particle shows a very low tendency to swell, even in deionized water. The viscosity ratio in deionized water vs. saline water provides a good indication of the ability of the particle to expand. The data also show that even a very low level of electrolyte can reduce the ability of the particle to expand. Particles of Example 5 show properties of non-expandable particles.

EXAMPLE 10

To illustrate the non-swelling nature of the polymeric microparticles of this invention, the viscosity of the aqueous dispersions of latex particles in Examples 1 and 2 in water of different salinity are shown in Table 3. The viscosity is measured using a Brookfield LV viscometer with an UL adaptor at 60 rpm. at 75° F.

TABLE 3

Viscosity of Polymer Dispersions in Aqueous Saline Solution					
Concentration	Sample	Viscosity in different media (cP)			Ratio of DI vs. 2% KCl
		DI	Synthetic field brine 0.45% TDS	2% KCl	
1.5% dispersion	Example 1	1.45	1.45	1.6	0.9
1.5% dispersion	Example 2	3.55	1.75	2.1	1.7
1% dispersion	Example 1	1.3	1.3	1.4	0.9
1% dispersion	Example 2	2	1.35	1.35	1.5
0.5% dispersion	Example 1	1.1	1.05	0.95	1.2

TABLE 3-continued

Viscosity of Polymer Dispersions in Aqueous Saline Solution					
Concentration	Sample	Viscosity in different media (cP)			Ratio of DI vs. 2% KCl
		DI	Synthetic field brine 0.45% TDS	2% KCl	
0.5% dispersion	Example 2	1.45	1.1	1.1	1.3
	Blank	1	0.95	1.05	0.95

The small viscosity ratio of deionized water vs. 2% KCl shows that the particles of Examples 1 and 2 are non-expandable even when the salinity contrast is expanded to 20,000 ppm.

EXAMPLE 11

Activation of the Polymeric Microparticle Using Heat

Activation of the polymeric microparticles of this invention by heat is illustrated in this Example.

Table 4 shows the viscosity (cP) of a 0.5% aqueous dispersions of the latex particle after the dispersion has been aged at 140° F., 175° F. and 210° F. in the synthetic brine (4570 ppm TDS) described in Table 6. The viscosity is measured at 75° F. using Brookfield LV No. 1 spindle at 60 shear rate 13.2 sec⁻¹).

TABLE 4

Days aged	Viscosity (cP)											
	140° F.			175° F.			210° F.					
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4		
0	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	3.3	3.1	3.3	2.3		
2	—	—	—	—	—	—	5	9	12	—		
5	—	—	—	4.1	6	12	5	13	36	—		
10	3.5	4.2	5	4.2	8.9	21.4	7	33	64	2.3		
15	—	—	—	—	—	—	14	46	44	—		
20	3.2	5.6	—	4.8	20.4	41	27	49	—	2.8		
25	—	—	6.5	—	—	50	—	—	50	—		
30	3.6	5.4	—	5.7	40.4	—	36	35	—	3.2		
40	4.1	6.8	—	7.2	37.8	—	—	48	—	3.1		
45	—	—	—	—	—	—	57	—	—	—		

The data show, for the particle of Example 1, no swelling is observed after 30 days at 140° F. and 175° F. The particle is activated (begins swelling) after it had been heated at 210° F. for more than 10 days. For the particle of Example 2, no swelling is observed after 30 days at 140° F. and swelling begins after it is exposed to 175° F. for at least 10 days or to 210° F. for at least 2 days. For the particle of example 3, activation took place after 5 days at 175° F. or 2 days in 210° F. No activation of the particle of Example 4 is observed after 40 days at 210° F. The data show that only the particles crosslinked with reversible crosslinker are capable of expanding after triggering using heat. Particles crosslinked with non-reversible crosslinker (Example 4) cannot expand.

EXAMPLE 12

This Example demonstrates that the polymeric microparticle can be propagated with a conformation constrained by

the built-in reversible crosslinks and will expand in size when these break, to give a particle of suitable size to produce a substantial effect.

A 40 long sand pack of 0.25 inches internal diameter, made from degreased and cleaned 316 stainless steel tubing, is constructed in eight sections. The sand used to fill the tubes is a fraction of commercial sand (Cementitious reference material—F sand) obtained from David Bull PLC, Huntingdon Road, Bar Hill, Cambridge CB3 8HN, UK. The particle size distribution of the sand is measured using test sieves and is shown in Table 5 below. Before use, the sand is washed in concentrated hydrochloric acid to remove iron and other impurities, then rinsed until the washings are of constant pH. Finally it is dried in air, in an oven at 140° F. (60° C.).

TABLE 5

F-Sand Test Sieve Particle Size Analysis			
Bottom Size in fraction (µm)	Weight oven-dried (g)	% Over-size	Cum % Over size
150	12.14	6.12	6.12
125	75.91	38.23	44.35
90	85.67	43.14	87.49
63	17.04	8.58	96.07
45	2.28	1.15	97.22
0	0.71	0.36	97.58

Each of the five-foot sections is joined to the next by a sand filled Swagelok™ connector. Every two sections there are T fittings to enable pressure transducers to be attached. Each contains a circle of 325 mesh US sieve (45 micrometer aperture) on the transducer arm, to retain the sand packed into the tubes. At the inlet and outlet, the tubes are fitted with ½" to ¼" reducing couplings, once again containing retaining meshes.

The full length of tube is carefully coiled into a circle of approximately 17 inches diameter and loaded into a Gallenkamp™ Model "Plus II" Laboratory oven. Fluids from a 34 fluid ounce (1 liter) borosilicate glass reservoir are pumped to the tube inlet by a Gilson 307 positive displacement piston pump. Druck™ PDCR pressure transducers are attached to the T-pieces of the tube and connected through Druck™ DPI 260 series Digital Pressure indicators, a Datascan™ 7010 Measurement Processor and an RS 232 Bus to a Labview™ virtual instrument package which records the data from the experiment.

A Itasca™ 250 back pressure valve is attached to the outlet side of the tube and connected onwards to a Pharmacia™ LKB-Frac-200 fraction collector.

When the system is fully assembled the sand pack is flushed with Carbon dioxide gas at an inlet pressure of approximately 26 psi for a minimum of two hours after which the system is flooded with synthetic oil field injection water having the composition shown in Table 6.

TABLE 6

Ion	Test Brine Composition mg/l
Na	1497.2
K	40
Mg	6.1
Ca	11.6

TABLE 6-continued

Ion	Test Brine Composition mg/l
Cl	1350.9
SO4	46
HCO3	1645.9
TDS	4571

The injection rate is maintained at 1 ml/min for 367 minutes then decreased to 0.1 ml/min for a further 100 minutes. The pore volume (PV) of the pack is determined to be 142.2 ml from the weight and average grain density of the sand used, and the overall permeability is measured as 2.57 Darcys at 0.1 ml/min. The permeabilities of the sections are;

0 to 20 feet	2.46 D
20 to 30 feet	2.46 D
30 to 40 feet	2.95 D

A 1500 ppm active dispersion of the polymeric micro-particle of Example 3 is prepared in the test brine detailed above. To 489.9 g of test brine at 145° F. (63° C.) 7.5 grams of an ethoxylate sulfate surfactant is added by difference, then stirred for 30 seconds using a Turbine Ultra-Turrax mixer set to low speed. The mixer speed is increased to high then 2.56 grams of the polymer emulsion is weighed by difference and injected into the vortex of the brine. The mixture is sheared at high speed for 10 seconds then the rate is reduced to low for a further 30 minutes. No attempt is made to maintain the temperature of the solution at the original level. The "solution" is subsequently sonicated using a Decon Ultrasonics Limited, FS400 Ultrasonic bath for 5 minutes then stored in a screw capped Borosilicate bottle for use. Two solution preparations are used in the current test and these are mixed together before starting.

The solution is sparged to remove dissolved oxygen, for at least 30 minutes prior to pumping, by passing a mixture of 99% Nitrogen with 1% Carbon dioxide (BOC PLC, UK) into it through a glass frit bubbler at a slow rate of approximately 2 ml per minute. The gas mixture is used in order to avoid pH changes associated with dissolved Carbon Dioxide removal on bubbling with Nitrogen alone. Sparging of the solution is continued throughout the experiment to ensure that the solution is oxygen free and avoid the possibility of free radical degradation of the polymer.

Starting at 0.288 days elapsed time, polymer "solution" is injected into the pack at 0.1 ml/min for 1432 minutes (1.0 PV) to fill the pore volume, then the flow rate is reduced to 0.01 ml/min. The fraction collection is started at 1.27 elapsed days. The polymer is injected for a further 263.5 hours at 0.01 ml/min (equivalent to 1.1 Pore volumes of the sand) and the pressure drops across the tube sections are monitored for signs of conformation change of the polymer particle as the reversible cross-links hydrolysed. The "popping open" of the polymer particles is observed as a steep rise in the pressure drop across the last 10 feet of the tube, starting at 7.15 cumulative days elapsed, equivalent to 6.87 days residence time at 212° F., and peaking at an RF of about 300. The longest time an element of polymer could have remained in the pack before exit is 9.875 days (the residence time of the pack at 0.01 ml/min).

15

At 12.26 days elapsed time, after the conformational change is observed and sufficient time has passed for a trend to be established, the flow rate in the pack is increased to 0.035 ml/min for 47.3 hours (0.7 PV), to determine the effect of increased rate/pressure drop on the block formed in the end tube. The resistance factor at 0.035 ml/min is about one third of that at 0.01 ml/min, as shown in Table 7 below. The feed solution is changed back to brine at 0.035 ml/min to determine the residual resistance factor (RRF) of the polymer and 1.77 PV (251.4 ml) of brine is injected giving an RRF of 60 to 90. After this the flow rate is increased to 0.05 ml/minute for a further 64.8 hours (1.37 PV) when the observed RRF is 75 to 100.

TABLE 7

Summary of the Sand Pack Experiment							
Elapsed time (Days)	Pore Flowing	7.34/h Outlet solution volume injected (cc)	Flow rate (ml/min)	RR/RRF			
				0-20 feet	20-30 feet	30-40 feet	
1	Polymer	3.096	Various	Brine flush and initial polymer fill			
2	Polymer	3.454	0.01	6.1	4.4	3.1	
3	Polymer	3.555	0.01	6.3	4.3	4.2	
4	Polymer	3.6565	45.62	0.01	6.3	4.6	4.7
5	Polymer	3.7577	38.85	0.01	6.2	4.7	5.4
6	Polymer	3.8589	42.63	0.01	6.7	5.4	5.8
7	Polymer	3.9602	38.74	0.01	6.1	5.6	4.8
7.5	Polymer	4.0109	55.1	0.01	6.5	5.4	20.9
8	Polymer	4.0816	44.8	0.01	6.7	5.6	39.9
9	Polymer	4.1627	41.12	0.01	5.3	5.4	84.6
10	Polymer	4.2639	42.79	0.01	5.9	5.4	199.4
11	Polymer	4.3653	31.24	0.01	6.3	5.2	230.1
12	Polymer	4.4766	58.5	0.01	6.6	5.2	297.4
12.2	Polymer	4.4868		0.01	7.0	5.3	297.9
12.3	Polymer	4.509		0.035	2.8	2.7	104.4
12.4	Polymer	4.5435		0.035	2.1	2.7	102.8
12.6	Polymer	4.6145		0.035	2.6	2.4	91.5
12.8	Polymer	4.686		0.035	2.4	2.3	79.1
13	Polymer	4.756	74.51	0.035	2.6	2.2	69.4
13.2	Polymer	4.826		0.035	2.3	2.2	59.3
13.4	Polymer	4.8982		0.035	2.1	2.2	53.4
13.6	Polymer	4.97		0.035	2.6	2.1	49.8
13.5	Polymer	5.039		0.035	2.3	2.1	49.8
14	Polymer	5.1115	64.87	0.035	2.4	2.1	49.4
14.4	Brine	5.2526		0.035	2.2	2.0	49.0
15	Brine	5.465		0.035	2.2	2.1	51.3
16	Brine	5.8195		0.035	2.0	2.0	58.8
17	Brine	6.174	58.90	0.035	2.0	1.8	60.2
18	Brine	6.528	71.7	0.035	2.0	1.8	71.2
19	Brine	6.882	80.61	0.035	1.9	1.9	89.7
19.1	Brine	6.919		0.035	1.9	1.9	91.1
19.3	Brine	7.003		0.05	1.6	1.6	88.8
20	Brine	7.356	42.0	0.05	1.6	1.6	99.1
21	Brine	7.862	22.46	0.05	1.7	1.7	91.3
21.9	Brine	8.268		0.05	1.7	1.6	75.8

The data show that the particles are able to travel through the first two sections of the sand pack without changing the RRF of the sections. However, particles in the last section, after accumulating a sufficient amount of residence time, have expanded and give a higher value of RRF. The higher RRF value is maintained after the injection fluid is changed from polymer dispersion to brine.

This experiment clearly demonstrates two critical aspects of the invention which are:

1. The polymeric microparticle with a conformation constrained by the built-in reversible crosslinks can be propagated through a porous media.
2. It will expand in size when crosslinks break, to give a particle of suitable size to produce a substantial effect, even in a high permeability porous medium.

16

EXAMPLE 13

Effect of pH

Latex samples in Example 13 and 14 are prepared according to the method Example 1 using the recipe listed in Table 8.

TABLE 8

	Ex. 13	Ex. 14
50% acrylamide	164.9	164.9
58% Na AMPS	375.1	375.1
DI water	43.90	37.40
PEG-200 dimethylate	11.96	18.12
Crosslinker/monomer molar ratio (ppm)	18740	28390
Petroleum distillate	336	336
Ethoxylated sorbitol oleate	60	60
Sorbitan sesquioleate	4	4

The expansion profiles of the polymeric microparticles of Example 13 and 14, expressed in viscosity change of a 0.5% dispersion, aged in aqueous media of different pH are shown in Table 9. The composition of the brines are shown in Table 10. The viscosity is measured with a Brookfield LV viscometer with No. 1 spindle at 60 rpm. at 74° F.

The viscosity data show that at neutral pH range (6.2-7.5), the particles show only small degree of expansion (as shown by small amount of viscosity increase). Under similar conditions, in the slightly alkaline (pH 8.5-9.0) medium, the viscosity increase is much faster. This demonstrates that the particle can expand in response to alkaline pH (pH>8). Since the reversible crosslinkers used in these particles are diester in nature, these particles can also expand in response to slightly acidic conditions (pH<6).

TABLE 9

Viscosity (cP) changes of a 0.5% polymer particle dispersion after aging						
Hours of aging	Ex. 13 @ 175° F. pH 6.2-7.5	Ex. 13 @ 175° F. pH 8.5-9.0	Ex. 14 @ 175° F. pH 6.2-7.5	Ex. 14 @ 175° F. pH 8.5-9.0	Ex. 14 @ 210° F. pH 6.2-7.5	Ex. 14 @ 210° F. pH 8.5-9.0
0	3.1	3.1	3.1	3.3	3.2	3.3
24		8.8		5.9		8.5
48		13.9		6.9		12.1
120	6.6	19.3	6.1	12.0	5.0	36.5
240		24.0		21.4		64.1
360		37.9		51.3	7.2	43.8
480	7.5	33.5	5.4	41.0		32.7
600	7.2	34.8	5.7	40.8	8.3	49.8

TABLE 10

Composition of the Test Brine for Example 13		
Ion	Brine 1 PH 6.2-7.5 Mg/l	Brine 2 PH 8.5-9.0 mg/l
Na	1497.2	1497.2
K	40	40
Mg	6.1	6.1
Ca	11.6	11.6
Cl	2308.7	1350.9
SO4	46	46

TABLE 10-continued

Composition of the Test Brine for Example 13		
Ion	Brine 1 PH 6.2-7.5 Mg/l	Brine 2 PH 8.5-9.0 mg/l
HCO3	—	1645.9
TDS	3901	4571

EXAMPLE 14

Effect of Labile Crosslinker Concentration on Polymer Microparticle Volume

Using viscosity measurement as an approximation of particle volume, the viscosity of aqueous suspensions of a series of crosslinked particles incorporating various amount of crosslinker is measured. The polymer particles are made by the procedure of Examples 1-8 using PEG 400 diacrylate as the only crosslinker. As shown in Table 11, particle size increases initially slowly, then explosively as the labile crosslinker concentration decreases.

TABLE 11

Viscosity of a 1% dispersion of polymer particle in 718 ppm saline water					
Crosslinker (ppm)	28390	18170	9088	4544	2272
Viscosity (cP)	3.4	3.8	6.2	26	137

What is claimed is:

1. A composition comprising highly cross linked expandable polymeric microparticles having an unexpanded volume average particle size diameter of from about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers.
2. The composition of claim 1 wherein the unexpanded volume average particle size diameter is from about 0.1 to about 3 microns.
3. The composition of claim 1 wherein the unexpanded volume average particle size diameter is from about 0.1 to about 1 microns.
4. The composition of claim 1 wherein the labile cross linker is selected from diacrylates and polyfunctional vinyl derivatives of a polyalcohol.
5. The composition of claim 1 comprising cross linked anionic, amphoteric, ion-pair or betaine-containing polymeric microparticles.
6. The composition of claim 5 wherein composition is in the form of an emulsion or aqueous suspension.
7. The composition of claim 6 wherein the cross linked polymeric microparticle is anionic.
8. The composition of claim 7 wherein the anionic polymeric microparticle is prepared by free-radical polymerization from about 95 to about 10 mole percent of anionic monomers and from about 5 to about 90 mole percent anionic monomers.
9. The composition of claim 8 wherein the nonionic monomer is acrylamide.
10. The composition of claim 9 wherein the anionic monomer is 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid.

11. The composition of claim 10 wherein the labile cross linker is polymethyleneglycol diacrylate.
12. The composition of claim 11 wherein the non-labile cross linker is methylene bisacrylamide.
13. A method of modifying the permeability to water of a subterranean formation comprising injecting into the subterranean formation a composition comprising highly cross linked expandable polymeric microparticles having an unexpanded volume average particle size diameter of from about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers, wherein the microparticles have a smaller diameter than the pores of the subterranean formation and wherein the labile cross linkers break under the conditions of temperature and pH in the subterranean formation to form expanded microparticles.
14. The method of claim 13 wherein from about 100 ppm to about 10,000 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.
15. The method of claim 13 wherein from about 500 ppm to about 1500 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.
16. The method of claim 13 wherein from about 500 ppm to about 1000 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.
17. The method of claim 13 wherein the composition is added to injection water as part of a secondary or tertiary process for the recovery of hydrocarbon from the subterranean formation.
18. The method of claim 17 wherein the injection water is added to the subterranean formation at a temperature lower than the temperature of the subterranean formation.
19. The method of claim 17 wherein the composition is used in a carbon dioxide and water tertiary recovery project.
20. The method of claim 17 wherein the composition is used in a tertiary oil recovery process, one component of which constitutes water injection.
21. The method of claim 17 wherein the injection water is added to a producing well.
22. The method of claim 13 wherein the subterranean formation is a sandstone or carbonate hydrocarbon reservoir.
23. A method of increasing the mobilization or recovery rate of hydrocarbon fluids in a subterranean formation comprising injecting into the subterranean formation a composition comprising highly cross linked expandable polymeric microparticles having an unexpanded volume average particle size diameter of from about 0.05 to about 10 microns and a cross linking agent content of from about 9,000 to about 200,000 ppm of labile cross linkers and from 0 to about 300 ppm of non-labile cross linkers, wherein the microparticles have a smaller diameter than the pores of the subterranean formation and wherein the labile cross linkers break under the conditions of temperature and pH in the subterranean formation to decrease the mobility of the composition.
24. The method of claim 23 wherein from about 100 ppm to about 5000 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.
25. The method of claim 23 wherein from about 500 ppm to about 1500 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.

US 6,454,003 B1

19

26. The method of claim 23 wherein from about 500 ppm to about 1000 ppm of the composition, based on polymer actives, is added to the subterranean formation.

27. The method of claim 23 wherein the composition is added to injection water as part of a secondary or tertiary process for the recovery of hydrocarbon from the subterranean formation.

20

28. The method of claim 27 wherein the injection water is added to the subterranean formation at a temperature lower than the temperature of the subterranean formation.

29. The method of claim 23 wherein the subterranean formation is a sandstone or carbonate hydrocarbon reservoir.

* * * * *

REIVINDICACIONES

1. Una composición caracterizada porque comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros, y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles seleccionados del grupo que consiste de diacrilamidas y metacrilamidas de diaminas, ésteres de acrilato o metacrilato de compuestos di-, tri-, tetra-hidroxílicos, compuestos de divinilo o de dialilo separados por un grupo azo y los ésteres de vinilo o alilo de los ácidos di- o tri-funcionales; y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles seleccionados del grupo que consiste de metilenbisacrilamida, dialilamina, trialilamina, divinilsulfona, éter dialílico de etilenglicol, y similares.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de 0.1 a 3 micrómetros.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido es de 0.1 a 1 micrómetro.

4. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el reticulador lábil se selecciona de los diacrilatos y los derivados de vinilo polifuncionales de un polialcohol.

5. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende micropartículas poliméricas reticuladas aniónicas, anfotéricas, de par iónico o que contienen betafna.

6. La composición de conformidad con la reivindicación 5, caracterizada porque la composición está en la forma de una emulsión o suspensión acuosa.

7. La composición de conformidad con la reivindicación 6, caracterizada porque la micropartícula polimérica reticulada es aniónica.

8. La composición de conformidad con la reivindicación 7, caracterizada porque la micropartícula polimérica aniónica se preparó mediante polimerización de radicales libres a partir de 95 a 10 por ciento mol de monómeros no iónicos y de 5 a 90 por ciento mol de monómeros aniónicos.

9. La composición de conformidad con la reivindicación 8, caracterizada porque el monómero no iónico es acrilamida.

10. La composición de conformidad con la reivindicación 9, caracterizada porque el monómero aniónico

es el ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico.

11. La composición de conformidad con la reivindicación 10, caracterizada porque el reticulador lábil es diacrilato de polietilenglicol.

12. La composición de conformidad con la reivindicación 11, caracterizada porque el reticulador no lábil es metilen-bisacrilamida.

13. Un método para modificar la permeabilidad al agua de una formación subterránea, caracterizado el método porque comprende la inyección dentro de una formación subterránea, de una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea, y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para formar micropartículas expandidas.

14. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 100 ppm a 10,000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

15. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1500 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

16. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

17. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo a partir de la formación subterránea.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque se agrega el agua para inyección a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

19. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición es utilizada en un proyecto de recuperación terciaria de dióxido de carbono y agua.

20. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la composición es utilizada en un proceso de recuperación terciaria de petróleo, un componente de la cual constituye la inyección de agua.

21. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque el agua de inyección es agregada a un pozo en producción.

22. El método de conformidad con la reivindicación 13, caracterizado porque la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o de carbonato.

23. Un método para incrementar la movilización o la velocidad de recuperación de los fluidos de hidrocarburo en una formación subterránea, caracterizado el método porque comprende la inyección dentro de la formación subterránea de una composición que comprende micropartículas poliméricas expandibles, altamente reticuladas, que tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio, en volumen no expandido, de 0.05 a 10 micrómetros y un contenido de agente de reticulación de 9,000 a 200,000 ppm de reticuladores lábiles y de 0 a 300 ppm de reticuladores no lábiles, en donde las micropartículas tienen un diámetro más pequeño que los poros de la formación subterránea y en donde los reticuladores lábiles se rompen bajo las condiciones de temperatura y pH en la formación subterránea, para disminuir la movilidad de la composición.

24. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 100 ppm a 5000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

25. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1500 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

26. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque se agregan de 500 ppm a 1000 ppm de la composición, con base en los activos poliméricos, a la formación subterránea.

27. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque la composición es agregada al agua para inyección como parte de un proceso secundario o terciario para la recuperación de hidrocarburo a partir de la formación subterránea.

28. El método de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque se agrega el agua para inyección a la formación subterránea a una temperatura menor que la temperatura de la formación subterránea.

29. El método de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque la formación subterránea es un depósito de hidrocarburo de piedra arenisca o de carbonato.

24