

Señor
Director de la Dirección de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo
E. S. D.

Re.: Expediente No. **NC2017/0002213**
Solicitud de Patente PCT entrada en Fase Nacional, para: **“COMPOSICIÓN DEL FLUIDO DE SERVICIO DE POZO Y MÉTODO DE USO DE MICROEMULSIONES COMO AYUDAS DE RETORNO DE FLUJO”**
Solicitante: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**

RESPUESTA A EXAMEN DE FORMA

Yo, **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, obrando en mi calidad de apoderada de la sociedad solicitante del asunto citado en la referencia, en atención a su oficio No. **4122** notificado el **24 de marzo de 2017**, y para el cual solicité prórroga oportunamente el atentamente **4 de mayo de 2017**, me permito dar respuesta al mismo de la siguiente manera:

1. Descripción

Solicita el examinador hacer la modificación al capítulo descriptivo, teniendo en cuenta que se deberá indicar una reseña de los dibujos presentados con la solicitud y sugiere hacer la conversión de unidades gptg y mD, al Sistema Internacional de Unidades.

A fin de dar claridad a la descripción se ha incluido en la página 16 lo siguiente:

La unidad gptg (galones por mil galones) se ha utilizado en las secciones precedentes. Esta unidad se utiliza comúnmente en esta área de aplicación y es bien conocida por un experto en la técnica. Por claridad $1 \text{ gptg} = 0,1\%$ en volumen, $10 \text{ gptg} = 1\%$ en volumen, $100 \text{ gptg} = 10\%$ en volumen. Por otra parte, la unidad Darcy (D) y millidarcy (mD) se usan omnipresente en la industria petrolera como unidades de medida para la permeabilidad y son muy bien conocidas por un experto en la técnica. Para mayor claridad, la Unidad Internacional reconoce m^2 y cm^2 como unidades de permeabilidad y $1 \text{ cm}^2 \approx 10^{-4} \text{ m}^2 \approx 108 \text{ D}$ o, $1 \text{ D} \approx 10^{-12} \text{ m}^2$.

En el ejemplo 1 literal d se ha especificado que “...*polipropilenglicol (PPG) y Poli(etilenglicol) butil éter (denominado en lo sucesivo SURFTREAT® 9173)*...”

2. Reivindicaciones relativas a un uso

El examinador ha objetado las reivindicaciones 21 a 24 por referirse a usos.

A fin de superar dicha objeción, dichas reivindicaciones no se incluyen en esta oportunidad.

3. Descripción

Se presenta una nueva descripción de la solicitud, en donde se han corregido errores involuntarios de redacción. Es de resaltar que no se ha agregado materia alguna a la divulgación inicial.

4. Modificación a las Reivindicaciones

De acuerdo con lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 y en vista de las observaciones realizadas por el examinador, se presenta en esta oportunidad un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 18 reivindicaciones, en donde se han realizado las siguientes modificaciones:

- La reivindicación 1 se ha fusionado con las reivindicaciones 2 y 11 de tal manera que el solvente orgánico y el surfactante de glucosamida sean definidos. De otra parte, se ha incluido en la caracterización de la microemulsión un solvente mutuo. Específicamente se ha incluido que este componente está en una cantidad de 3 - 10% en peso, de acuerdo con el apoyo encontrado en el párrafo 5 de la página 15 del texto de la descripción que se presenta en esta oportunidad.
- Las nuevas reivindicaciones 2 a 13 (que han sido reenumeradas y su dependencia ajustada) son reivindicaciones dependientes que definen la microemulsión reclamada.
- Las expresiones "uno o más" y "por lo menos" incluidas en las antiguas reivindicaciones 1, 7 y 17, no se incluyen en esta oportunidad.
- Se han reemplazado las conjunciones "o" y "y / o" incluidas en las antiguas reivindicaciones 3, 5 y 9 haciendo referencia a la reivindicaciones precedentes.
- Ahora las reivindicaciones de proceso 14 y 16 no dependan de las reivindicaciones del producto.

Se solicita atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio para el análisis de patentabilidad, toda vez que no implica una ampliación de la materia inicialmente solicitada y además permite superar las objeciones comunicadas por el examinador.

5. Conclusión

Teniendo en cuenta las modificaciones introducidas en esta oportunidad y los argumentos que se presentan, es posible establecer que las reivindicaciones cumplen con los requerimientos de la Decisión 486, y por lo tanto se solicita se ordene su publicación.

6. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por dieciocho (18) reivindicaciones.
- Nueva descripción

Señor Director,



Margarita Castellanos Abondano

C.C. No. **39.779.654** de Bogotá

T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.

Calle 94A No. 7A-09 - Bogotá, D.C.

Teléfono: 7560770

Bogotá, D.C.

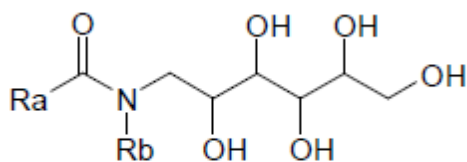
MCA/lt

P4550

RESPUESTA EXAMEN DE FORMA

REIVINDICACIONES MODIFICADAS CON LA RESPUESTA AL EXAMEN DE
FORMA 4122 – EXPEDIENTE NO. NC2017/0002213

1. Una microemulsión, que comprende:
- Agua,
 - 2-15% en peso de un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de alquil- arenos agotados en naftaleno, terpenos, solventes parafínicos, ésteres de alquilo de ácidos grasos y éteres de butilglicol con un punto de inflamación por encima de 37,8 °C y punto de fluidez de 10 °C o menor,
 - 1-6% en peso de un co-solvente seleccionado entre un residuo C₁-C₂₀ alquilo o un residuo diol con un C₂-C₂₀ alquilenos;
 - 3-5% en peso de un solvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en en 2-etilhexanol y éteres de 2-etilhexanol con etilenglicol, polietilenglicoles o propilenglicol.
 - 12-30% en peso de surfactante de glucamida es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



(I)

donde

Ra es un residuo C₅-C₂₁ hidrocarbonado, y

Rb es un grupo C₁-C₄ alquilo.

2. Microemulsión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que Ra del surfactante de glucamida es un hidrocarburo C7 a C15.
3. Microemulsión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que Ra del surfactante de glucamida es un grupo alifático.
4. La microemulsión de acuerdo las reivindicaciones 1, 2 o 3, en la que Ra del surfactante de glucamida es alquilo o alquenilo.
5. La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en la que Rb del surfactante de glucamida es metilo.
6. La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en la que el 50% en peso de la cantidad total de compuestos de acuerdo con la fórmula (I) Ra es alquilo C7 a C9 y hasta 50% en peso Ra es alquilo C11 a C13.
7. La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en la que el primer solvente se selecciona del grupo que consiste en alquil arenos agotados en naftaleno, terpenos, solventes parafínicos, ésteres de alquilo de ácidos grasos y éteres de butilglicol.

- 8.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en la que el co-solvente se selecciona del grupo que consiste en monoalcoholes primarios, secundarios o terciarios que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y dioles que tienen de 1 a 20 átomos de carbono.
- 9.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en la que el co-solvente se selecciona del grupo que consiste en propilenglicol, isopropanil, t-butanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-octanol y pentano-diol.
- 10.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende 14-25% en peso del tensoactivo glucamida.
- 11.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende 3-5% en peso del co-solvente.
- 12.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende 5-10% en peso del primer solvente.
- 13.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende hasta 10% en peso de un solvente mutuo.
- 14.** La microemulsión de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que comprende adición de agua hasta 100% en peso.

15. Proceso para la recuperación de fluidos durante operaciones de fracturación, el proceso comprende inyectar en la formación fracturada una microemulsión que comprende

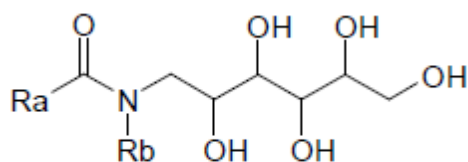
Agua,

2-15% en peso de un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de alquil- arenos agotados en naftaleno, terpenos, solventes parafínicos, ésteres de alquilo de ácidos grasos y éteres de butilglicol con un punto de inflamación por encima de 37,8 °C y punto de fluidez de 10 °C o menor,

1-6% en peso de un co-solvente seleccionado entre un residuo C₁-C₂₀ alquilo o un residuo diol con un C₂-C₂₀ alquilenos;

3-5% en peso de un solvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en en 2-etilhexanol y éteres de 2-etilhexanol con etilenglicol, polietilenglicoles o propilenglicol.

12-30% en peso de surfactante de glucamida es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



(I)

donde

Ra es un residuo C₅-C₂₁ hidrocarbonado, y

Rb es un grupo C₁-C₄ alquilo.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la cantidad de microemulsión es de 0,004m³ a 0,04m³ de microemulsión por mil metros cubicos de fluido de fracturación (0,01-1% en volumen).

17. El proceso para estimular un pozo de petróleo o gas, que comprende la inyección de agua y una microemulsión que comprende

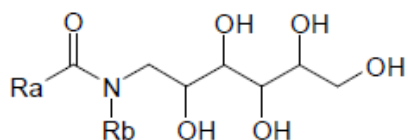
Agua,

2-15% en peso de un solvente orgánico seleccionado del grupo que consiste de alquil- arenos agotados en naftaleno, terpenos, solventes parafínicos, ésteres de alquilo de ácidos grasos y éteres de butilglicol con un punto de inflamación por encima de 37,8 °C y punto de fluidez de 10 °C o menor,

1-6% en peso de un co-solvente seleccionado entre un residuo C₁-C₂₀ alquilo o un residuo diol con un C₂-C₂₀ alquilenos;

3-5% en peso de un solvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en en 2-etilhexanol y éteres de 2-etilhexanol con etilenglicol, polietilenglicoles o propilenglicol.

12-30% en peso de surfactante de glucamida es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



(I)

donde

Ra es un residuo C₅-C₂₁ hidrocarbonado, y

Rb es un grupo C₁-C₄ alquilo.

- 18.** El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que se utilizan $0,004\text{m}^3$ a $0,04\text{m}^3$ de microemulsión por 1000 metros cúbicos de agua (0,01-1% en volumen).

COMPOSICIÓN DEL FLUIDO DE SERVICIO DE POZO Y MÉTODO DE USO DE MICROEMULSIONES COMO AYUDAS DE RETORNO DE FLUJO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención implica composiciones y un procedimiento para tratar depósitos subterráneos que incluyen pero no se limitan a gas de esquisto compacto y metano de lecho de carbón, depósitos convencionales y no convencionales usando perforación o estimulación.

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante muchos años, los productos derivados del petróleo han sido recuperados de los depósitos subterráneos mediante el uso de pozos perforados y equipos de producción. La creciente necesidad de petróleo junto con la disminución de la

producción primaria de petróleo ha generado la necesidad de métodos más novedosos y eficientes para recuperar el petróleo residual.

Se han desarrollado y discutido muchas ayudas de retorno de flujo en el arte previo para ayudar a recuperar los fluidos inyectados después de perforar o fracturar hidráulicamente. Se puede encontrar información general sobre fracturamiento hidráulico en artículos de Montgomery, J. Pet. Tech. (2010) 26-32 y por Beckwith, J. Pet. Tech. (2010) 34-41. Las ayudas de retorno de flujo benefician la producción reduciendo los daños causados por el atrapamiento de fases, mejorando la movilización del petróleo y el gas, ayudando a aumentar la permeabilidad recuperada y mejorando la recuperación de petróleo y gas.

Las formulaciones de ayuda de retorno de flujo incluyen generalmente uno o más tensoactivos aniónicos, no iónicos o anfóteros, junto con solventes y co-tensoactivos que están en forma de solución o microemulsión. Las diversas ayuda de retorno de flujo se discuten por Howard et al. En el documento SPE 122307. También Panga, et al., discuten los efectos de la alteración de la mojabilidad mediante ayudas de retorno de flujo en SPE 100182.

Pursley et al., Pat. U.S. No. 7.380.606 describe un tratamiento de pozo de microemulsión formado por combinación de una mezcla solvente-tensoactivo con un fluido portador. En las implementaciones preferidas, la mezcla solvente-tensoactivo incluye un tensoactivo y un solvente seleccionado del grupo que

consiste en terpenos y ésteres de alquilo o arilo de alcoholes de cadena corta. Los tensoactivos incluyen del arte de ricino etoxilado, monopalmitato de polioxietilen sorbitano y polietilenglicol. Además, en algunos casos se utiliza alcohol isopropílico y trietilenglicol. Penny y Pursley en SPE 86556 y SPE 107844 dan datos de campo y de laboratorio que apoyan la efectividad de microemulsiones en esquisto de baja permeabilidad, metano de lecho de carbón y depósitos compactos de arenisca. El uso y la optimización de las ayudas de flujo de retorno basadas en microemulsión para depósitos de gas de esquisto y compactos también ha sido descrito por Rickman et al., en SPE 131107.

Más recientemente, las ayuda de retorno de flujo en microemulsión han sido publicadas por Berger et al., en la Patente U.S. No. 7.998.911 usando una mezcla de éster soluble en agua de un alcohol de bajo peso molecular y un ácido orgánico de bajo peso molecular, un éster soluble en del arte de un alcohol de bajo peso molecular y un ácido graso de alto peso molecular, uno o más tensoactivos no iónicos dispersables o solubles en agua derivados de fuentes vegetales o animales, uno o más tensoactivos aniónicos o anfóteros derivados de fuentes de origen animal o vegetal, y agua.

Otro ejemplo de un sistema de microemulsión para el tratamiento de pozos de gas ha sido descrito por Kakdjian et al., en el documento U.S. 8.220.546 que comprende un subsistema solvente, un subsistema co-solvente y un subsistema tensoactivo que comprende al menos un tensoactivo aniónico de propoxi-sulfato

ramificado monoalquílico útil en la perforación, la producción, la remediación y la aplicación de fracturación hidráulica para reducir el bloqueo de agua en depósitos y pozos de producción de petróleo y gas.

El documento U.S. 3.002.923 enseña un sistema de emulsión de agua en el arte que comprende agua salada saturada, del arte combustible, tensoactivos de glucamida solubles en el arte y sólidos que fluyen libremente (e.g., bentonita y sulfato de bario) sirviendo de lodos de perforación para eliminar cortes de taladro del agujero durante la construcción de un pozo. La referencia muestra un contenido de la emulsión en glucamidas del 1-4% en peso, un contenido de solvente de 2-12% en peso y un contenido de sólidos de hasta 60% en peso.

X.D. Yang et al., Colloid Journal, 2007, vol. 69, pág. 252-258 y Journal of Colloid and Interface Science 320 (2008), 283-289 enseñan emulsiones que comprenden agua, solventes y tensoactivos de glucamida que son emulsiones Winsor tipo I, II o III.

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

Aunque en el arte previo se conocen varios sistemas de microemulsión para uso en la industria del petróleo y el gas, existe una necesidad continua de sistemas de

microemulsión más eficaces. Especialmente todavía hay una necesidad de ayuda de retorno de flujo que sean eficientes en concentraciones bajas, resistentes a altas salinidades en los depósitos, estables a un mayor rango de temperaturas que pueden ocurrir durante los tratamientos de perforación o estimulación. Tales ayudas químicas son adecuadas no sólo para la aplicación de pozos de gas, sino también para uso en aplicaciones de depósito de hidrocarburos líquidos y proporcionan muy bajas tensiones interfasiales que soportan la máxima reducción del atrapamiento de fase líquida y un retorno y limpieza del fluido más rápidos.

Además, otros productos de fondo de pozo indeseables se deben manejar por fluidos de servicio de pozo durante la producción de hidrocarburos. Por ejemplo, las incrustaciones, las parafinas, las partículas finas, el azufre, los subproductos de alquitrán de petróleo pesado y los bloques de agua se acumulan comúnmente en y alrededor de la formación, la cubierta del pozo, la tubería de producción y el equipo de recuperación. Alternativamente, puede ser necesario eliminar fluidos inyectados del área cercana del pozo, tales como fluidos de perforación, filtrado de cemento, fluidos de matanza, polímeros y bloques de agua. Para mantener una recuperación eficiente de los productos de hidrocarburos, con frecuencia es necesario limpiar o eliminar estas acumulaciones y depósitos. La eliminación de depósitos no deseados del pozo de pozo y equipo de producción se denomina generalmente "remediación". Las ayudas de retorno de flujo de microemulsión de esta invención se pueden usar en aplicaciones de remediación. En aplicaciones de remediación de pozos, la microemulsión de tratamiento de pozo seleccionada se

inyecta preferiblemente directamente en el pozo a través de la tubería de producción o mediante el uso de tubería enrollada o mecanismos de suministro similares. Una vez en el fondo del pozo, la microemulsión de tratamiento de pozos remedia daños de perforación, daños del fluido de fracturación, bloquea agua y elimina finos, asfaltenos y parafinas de la formación y del pozo.

El objetivo principal de la invención es proporcionar una formulación de ayuda de retorno de flujo con una fuerte reducción de la tensión interfasial, modificación de la humectabilidad superficial y alto rendimiento en la prueba de recuperación de fluido y un mejor efecto no emulsionante, teniendo así un rendimiento superior a las formulaciones descritas en la arte previo. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de retorno de flujo adecuada para su aplicación en condiciones extremas, tales como salinidades muy elevadas, así como altas temperaturas que a veces se encuentran durante la perforación y fracturado de depósitos de petróleo y gas.

Se ha encontrado ahora que una microemulsión de agua, al menos dos solventes y un tensoactivo de glucamida es un fluido de tratamiento de pozo particularmente eficaz cuando la microemulsión es una microemulsión de del arte en agua Winsor tipo IV.

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

Agua,

2-15% en peso de al menos un solvente orgánico con un punto de inflamación por encima de 37,8°C (100°F) y punto de fluidez de 10°C o menor,

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

12-30% en peso de al menos un tensoactivo N-alquil-N-acilglucamina, que es una emulsión Winsor tipo IV.

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

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

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

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

En esta especificación, la expresión "sistema de microemulsión" con respecto a esta invención significará un sistema de agua, del arte y un anfifilo que es una única solución líquida ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable y es Winsor tipo IV. En algunos aspectos, las microemulsiones pueden considerarse como versiones a pequeña escala de emulsiones, i.e., dispersiones tipo gota, bien de del arte en agua (o/w) o de agua en del arte (w/o), con un intervalo de tamaño en el orden de 5-50 nm en el radio de la gota, adecuado para aumentar la producción de gas y/o del arte y la recuperación de agua. Las microemulsiones son composiciones termodinámicamente estables y se forman espontáneamente o con agitación suave una vez que se alcanza la composición correcta. Tienen vidas potencialmente infinitas dependiendo de las condiciones de almacenamiento. Otras distinciones incluyen el tamaño de la gota y el color del sistema. Las emulsiones convencionales tienen generalmente gotas esféricas con diámetros lo suficientemente grandes como para esparcir luz blanca y por lo tanto son de aspecto opaco, mientras que las microemulsiones tienen tamaño de gota de 50 nm o menos y son transparentes o tienen un tinte ligeramente azulado. La expresión "subsistema tensoactivo" significará uno o más tensoactivos adecuados para uso en la microemulsión. La expresión "subsistema solvente" significará uno o más solventes adecuados para uso en la microemulsión. La expresión "subsistema co-solvente" significará uno o más co-solventes adecuados para uso en la microemulsión.

Según Winsor, existen cuatro tipos de fases de microemulsión que existen en equilibrios; estas fases se denominan fases Winsor tipo I a IV:

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

La presente invención se refiere a microemulsiones tipo IV. Éstas difieren de las microemulsiones tipo I, II o III en que las microemulsiones tipo IV contienen agua, un fluido no acuoso y un tensoactivo en una sola fase. En las microemulsiones tipo IV no se produce separación de fase durante un tiempo prolongado. Por lo tanto, la composición de la presente invención es una microemulsión formada a partir de agua, al menos un solvente, al menos un co-solvente y un tensoactivo que

contiene glucamida que está presente en una sola fase. Para propiedades de microemulsiones, se hace referencia al documento SPE 173729.

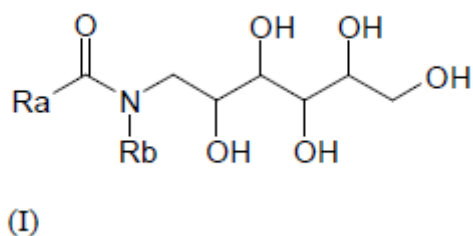
Los inventores han encontrado que los nuevos sistemas de microemulsión termodinámicamente estables de Winsor tipo IV que incluyen un subsistema tensoactivo, un subsistema solvente y agua, donde los sistemas son sustancialmente isótropos ópticamente, son capaces de aumentar la producción de gas y/o del arte y la recuperación de agua. Los nuevos sistemas de microemulsión y el uso de estos permiten un retorno y limpieza del fluido más rápido y mejoran la producción en formaciones subterráneas compactas fracturadas de gas y petróleo. Los inventores han encontrado que mediante la inclusión de tensoactivos de azúcar de N-alquil-N-acilglucamina o derivados cíclicos de N-alquil-N-acilglucamina en el subsistema de tensoactivo de un sistema de microemulsión las características de rendimiento del sistema de microemulsión se pueden mejorar. Especialmente la reducción de la tensión interfasial, la resistencia contra la alta salinidad y la estabilidad a temperaturas elevadas podrían mejorarse en comparación con los sistemas de microemulsión del arte previo.

En ciertas implementaciones, los nuevos sistemas de microemulsión termodinámicamente estables incluyen un tensoactivo no iónico o una pluralidad de tensoactivos no iónicos, un tensoactivo aniónico o una pluralidad de tensoactivos aniónicos, un subsistema co-solvente y un sistema solvente que

incluye nafta aromática pesada, del arte s de base parafínicos o ácidos grasos metilados y agua, donde el tensoactivo o tensoactivos no iónicos incluye glucamidas o sus derivados cíclicos.

La composición de ayuda de retorno de flujo de la presente invención incluye preferiblemente los componentes a) a e) como sigue:

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



donde

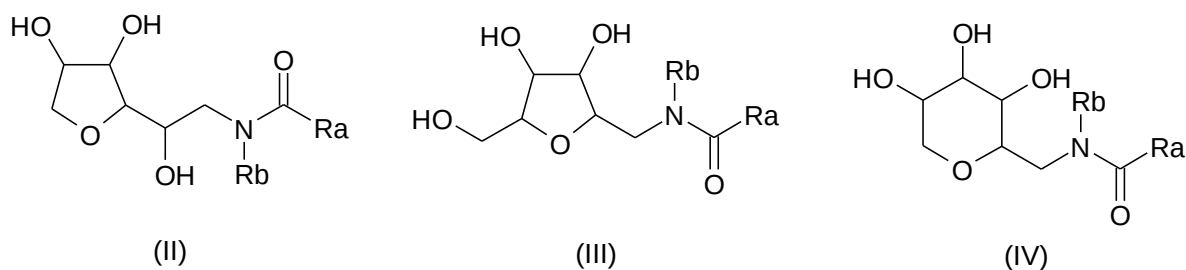
Ra es un residuo C₅-C₂₁ hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un residuo C₇-C₁₃ hidrocarbonado, y

Rb es un residuo C₁-C₄ alquilo, preferiblemente metilo.

En otra implementación preferida, las N-alkuil-N-acilglucaminas (I) comprenden al menos 50% en peso de la cantidad total de compuestos de N-alkuil-N-

acilglucaminas (I) con residuo de C₇-C₉ alquilo y hasta 50% en peso de la cantidad total de compuesto N-alquil-N-acilglucaminas (I) con un residuo C₁₁-C₁₃ alquilo.

En otra implementación preferida, el tensoactivo incluye al menos una N-alquil-N-acilglucamina cíclica de las fórmulas (II), (III) y (IV)



donde

Ra es un residuo C₅-C₂₁ alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente un residuo C₇-C₁₃ alquilo, y

Rb es un residuo C₁-C₄ alquilo, preferiblemente metilo.

En otra implementación preferida, las N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II; III; IV) comprenden al menos 50% en peso de la cantidad total de compuestos de N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II, III, IV) con un residuo C₇-C₉ alquilo y hasta un 50% en peso de la cantidad total de compuestos N-alquil-N-acilglucaminas cíclicas (II; III; IV) con residuo C₁₁-C₁₃ alquilo.

El tensioactivo puede incluir adicionalmente co-tensioactivos no iónicos, tales como alcoholes etoxilados lineales o no lineales, alquil poliglicósidos, etoxilatos de del arte de ricino, derivados de éster de sorbitán o copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno. Los co-tensioactivos preferidos tienen un valor de HLB entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15. El tensioactivo puede incluir además al menos un tensioactivo aniónico o anfotérico, tal como alquil éter sulfatos, carboxi éter sulfatos, sodio alquil sulfosuccinatos, sodio di-alquil sulfosuccinatos, alquilamidopropil betaínas y óxidos de alquil amina.

b) Un primer solvente que incluye al menos un solvente orgánico con un punto de inflamación por encima de 37,8°C (100 °F) y un punto de fluidez de 10°C o inferior. En una implementación preferida, el solvente orgánico puede incluir alquil arenos agotados en naftaleno o una mezcla de los mismos. En otras implementaciones, el solvente orgánico incluye un terpeno o una mezcla de terpenos. Otras formas de implementación utilizan del arte s minerales, preferiblemente del arte s de base parafínica. En otra implementación más, el solvente orgánico incluye ésteres alquílicos de ésteres grasos, en particular se puede emplear éster metílico de del arte de colza. En otra implementación, el solvente es un éter de butilglicol que tiene preferiblemente 1-10 grupos etoxi.

c) Un co-solvente, que incluye al menos un alcohol. En una implementación preferida, este alcohol que es el co-solvente puede ser un alcohol monohídrico con

un residuo C_1 - C_{20} alquilo o un residuo diol con un C_2 - C_{20} alquilenos. Se cree que sirve como un agente de acoplamiento entre el solvente y el tensoactivo, con lo cual estabiliza la microemulsión. El alcohol también disminuye el punto de congelación de la microemulsión de tratamiento de pozos. Aunque el propilenglicol es actualmente más preferido, los alcoholes adecuados alternativos incluyen alcoholes primarios, secundarios y terciarios monohídricos de rango medio y dioles con entre 1 y 20 átomos de carbono, más preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono, tales como isopropanol, t-butanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-octanol y pentano-diol.

d) Opcionalmente un solvente mutuo seleccionado del grupo que consiste en 2-etilhexanol, éter de etilenglicol de 2-etilhexanol, éteres de polietilenglicol de 2-etilhexanol, éter de butilglicol y propilenglicoles para un mejor acoplamiento entre el solvente y el tensoactivo y para bajar el punto de congelación del sistema de microemulsión. Dichos éteres de glicol comprenderán preferiblemente de 1 a 10 unidades de alquilenoxi, e.g. unidades de etoxi o propoxi.

e) Agua, el agua puede ser agua dulce, agua producida o salmuera.

La composición de la presente invención se prepara preferiblemente combinando el tensoactivo de N-alquil-N-acilglucamina, opcionalmente el co-tensoactivo, del primer solvente, el co-solvente, opcionalmente el solvente mutuo, siendo el residuo agua. El solvente mutuo y los otros compuestos incluyen pero no se

limitan a éteres de poliglicol pueden añadirse para mejorar la estabilidad y el rendimiento cuando sea necesario.

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

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

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

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

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

El residuo de la composición puede ser agua.

Si no se forma directamente una emulsión de Winsor tipo IV, esto se puede remediar aumentando la concentración de tensoactivo y/o cambiando o reduciendo el contenido de solvente dentro de los límites dados anteriormente.

La unidad gptg (galones por mil galones) se ha utilizado en las secciones precedentes. Esta unidad se utiliza comúnmente en esta área de aplicación y es bien conocida por un experto en la técnica. Por claridad $1 \text{ gptg} = 0,1\%$ en volumen, $10 \text{ gptg} = 1\%$ en volumen, $100 \text{ gptg} = 10\%$ en volumen. Por otra parte, la unidad Darcy (D) y millidarcy (mD) se usan omnipresente en la industria petrolera como unidades de medida para la permeabilidad y son muy bien conocidas por un experto en la técnica. Para mayor claridad, la Unidad Internacional reconoce m^2 y cm^2 como unidades de permeabilidad y $1 \text{ cm}^2 \approx 10^{-4} \text{ m}^2 \approx 108 \text{ D}$ o, $1 \text{ D} \approx 10^{-12} \text{ m}^2$.

Las microemulsiones de esta invención están adaptadas para ser añadidas a fluidos de fracturación a base de agua para la estimulación de formaciones que contienen petróleo y gas en concentraciones entre aproximadamente $0,1 \text{ gptg}$ (galones por mil galones) y aproximadamente 10 gptg dependiendo de las condiciones del depósito para obtener el rendimiento de retorno de flujo deseado. A este intervalo de concentraciones, la microemulsión mejora la eliminación del bloque de agua o del bloque de fluido de servicio del pozo (acelera la eliminación de los bloques de agua) mejorando así la producción de hidrocarburos. La mayoría de las microemulsiones comercialmente disponibles para estas aplicaciones se han formulado con sólo tensoactivos no iónicos que tienen un

punto de enturbiamiento para la solución madre o la solución de tratamiento de sólo 150°F o menor, mientras que muchos sistemas aniónicos no son resistentes a altas salinidades. Otro problema relacionado con los sistemas de acuerdo con el estado del arte es que la reducción de tensión interfasial es insuficiente para proporcionar un retorno de flujo más rápido.

La presente invención también implica un procedimiento para el tratamiento de depósitos de petróleo y gas convencionales y no convencionales usando las microemulsiones anteriores, incluyendo, pero sin limitarse a, perforación y estimulación de depósitos subterráneos que incluyen pero no se limitan a petróleo o gas de esquisto, petróleo o gas compacto o metano de lecho de carbón. En general, el petróleo y el gas convencionales son más fáciles y más baratos de producir que el petróleo y el gas no convencionales. Por ejemplo, es más fácil producir petróleo a partir de un depósito de alta permeabilidad (>10 mD) que una permeabilidad baja (<1 mD). Una referencia sobre depósitos convencionales y no convencionales se puede encontrar en el documento SPE 152596.

La composición de la presente invención se utiliza en 0,1 a 10 galones por mil galones de fluido inyectado de tratamiento de pozo. En la aplicación más común se pueden usar de 1 a 5 galones por mil galones. El fluido inyectado puede ser agua dulce, agua producida, solución de KCl, solución de NaCl, solución ácida o la combinación de dos o más de éstos. En general, puede emplearse cualquier fluido acuoso usado para fracturar. La microemulsión de esta invención se añade al

fluido inyectado en la formación para reducir la tensión superficial e interfásial y/o aumentar la humectabilidad al agua, permitiendo una recuperación mejorada del fluido durante los procesos de perforación o estimulación. El fluido de inyección puede contener, además de la microemulsión, otros ingredientes conocidos por los familiarizados con el arte, incluyendo pero no restringidos a inhibidores de corrosión, ácidos, dispersantes, gelificantes, lubricantes, eliminadores de oxígeno, inhibidores de incrustaciones, biocidas, reticulantes, tensoactivos, ajustadores de pH, agentes de control de hierro, arenas o apuntalantes de cerámica y rompedores de gel.

El empleo de la microemulsión mejora la penetración en el depósito, permite un mejor drenaje y retorno de flujo, mejora la recuperación de la carga y reduce el daño de formación debido a la retención de fluidos, además de proporcionar una solución más segura a las ayudas de retorno de flujo existentes debido a una menor toxicidad y una mayor biodegradabilidad. Otras aplicaciones de la microemulsión incluyen la alteración de la humectabilidad del depósito, la limpieza y el tratamiento del pozo.

Ejemplos

En esta especificación descriptiva, todos los porcentajes se refieren al % en peso si no se indica de otro modo.

Ejemplo 1: Composición

Una descripción general de los diferentes aspectos de composición de esta invención se da en la Tabla 1.

Los diferentes materiales son los siguientes:

- a) el agua es bien sea potable o solución de KCl a 3% en peso;
- b) solventes Caromax® 20 LN es nafta aromática pesada disminuida en naftaleno, Sipdril® 1 LV es un petróleo de base parafínica, FAME es éster metílico de aceite de colza;
- c) la glucamida C₈-C₁₀, C₈-C₁₄ y C₈-C₁₈ es una N-alquil-N-acilglucamina con una longitud de cadena C₈-C₁₀, C₈-C₁₄ y C₈-C₁₈ alquilo respectivamente, como principal componente tensoactivo con elevado punto de enturbiamiento e insensible a altas salinidades;
- d) Genapol® X 060, LA040, UD30 y UD110 son alcoholes etoxilados con cadena isotridecíllica y seis moles de óxido de etileno (EO), cadena C₁₂-C₁₄ alquilo con 4 moles de óxido de etileno (EO), cadena undecilo con 3 y 11 moles de óxido de etileno, respectivamente, y se usan como co-tensoactivos;
- e) Se utilizan propilenglicol, polietilenglicol (PEG-400), polipropilenglicol (PPG) y Poli (etilenglicol) butil éter (denominado en lo sucesivo SURFTREAT® 9173)

como co-solventes para ajustar la viscosidad y para disminuir el punto de congelación y antiespumante;

f) se utilizan iso-propanol, 1-octanol o pentanodiol como alcoholes para ajustar la viscosidad y mejorar la compatibilidad.

Las formulaciones de ayuda de retorno de flujo basadas en la microemulsión que ilustran diferentes aspectos de la composición de esta invención se enumeran en la Tabla 1. Todas las microemulsiones de la invención son emulsiones aceite en agua Winsor tipo IV.

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

Ejemplo No.	# 1	# 2	# 3	# 4
Agua [% en peso]	28	48	31.5	31
Caromax 20 LN [% en peso]	12	12	0	0
Sipdril 1LV [% en peso]	0	0	10	0
FAME [% en peso]	0	0	0	10
Glucamida C ₈₋₁₄ [% en peso]	28	28	28	25
Genapol X060 [% en peso]	7	7	7	0

Genapol UD30	[% en peso]	0	0	2.1	0
Genapol UD110	[% en peso]	0	0	3.4	0
Alfonic C ₈₋₁₀ 4.5 EO	[% en peso]	0	0	0	10
Propilenglicol	[% en peso]	0	5	3	20
iPrOH	[% en peso]	10	0	0	0
1-Octanol	[% en peso]	0	0	4	4
PEG-400	[% en peso]	15	0	0	0
SURFTREAT 9173	[% en peso]	0	0	16.5	0

Ejemplo 2: Efecto de la ayuda de retorno de flujo en la recuperación de fluido en un paquete de apuntalante

Las columnas rellenas de arena se usan para simular la recuperación de fluidos en un paquete de apuntalante. Se utilizó gas N₂ a un caudal constante de 80 ml/min para aplicar presión y desplazar el fluido a través de la columna, lo que imitaría el gas depósito en el campo forzando el fluido de fracturación a través de la formación y hacia el pozo. Se utiliza una columna de vidrio roscada Chromaflex® de 30 cm de longitud con un diámetro interior de 2,5 cm. Cada extremo se suministra con dos accesorios de extremo de PTFE con soportes de lecho de polietileno de porosidad de 20 µm para evitar que los finos del paquete de arena tapen la línea. Se requieren muestras de 275 g de arena (Thorsoil) aditiva de cerámica malla Thor's LiteProp 20/40 para empacar la columna. Se prepararon muestras de 100 g del fluido base con 1, 5 y 10 gptg. Se necesitan 70-75 g del

fluido para saturar completamente el paquete de apuntalante con fluido. El ensayo de rendimiento se llevó a cabo con un fluido base (solución de KCl al 7% en agua) sin ninguna ayuda de retorno de flujo, y un fluido base que contiene las formulaciones de la presente invención. Se usó una balanza de laboratorio para registrar el peso del fluido recogido de la columna de arena. Cada una de las concentraciones fue medida 3 veces y se informó el promedio. Una prueba se consideró completa cuando se observó un cambio mínimo en la recuperación del líquido (menos de 0,2 g en 15 minutos).

Los resultados de la Tabla 2 evalúan la mejora en la recuperación de fluidos con las ayudas de retorno de flujo a base de glucamida (los resultados se dan para las muestras 1-4). Los resultados muestran una mayor recuperación de fluido en comparación con aquellos en ausencia de aditivo que demuestra claramente un rendimiento superior de las formulaciones de la presente invención.

TABLA 2 Efecto de las ayudas de retorno de flujo en la recuperación de fluido en un paquete apuntalante (prueba de permeabilidad de recuperación)

Aditivo	Concentración de la ayuda de retorno de flujo [gptg]	Recuperación de fluido [%]
----------------	---	---

Ninguna	0	12.80 (agua potable)
	0	21.50 (solución de KCl al 3%)
Producto Químico A (US 7998911 B1, Ejemplo 1) (comp.)	1	30.00
	5	38.80
	10	45.00
Producto Químico B (US 8,220,546 B2, Muestra #9) (comp.)	1	28.00
	5	43.00
	10	79.00
Producto Químico C (US 7,380,606 B2) (comp.)	1	63.10
	5	79.00
	10	79.40
Muestra #1	1	79.60
	5	84.20
	10	86.70
Muestra #2	1	72.00
	5	81.00
	10	83.00
Muestra #3	1	75.00
	5	82.10
	10	85.70
Muestra #4	1	76.00
	5	82.20

	10	84.60
--	----	-------

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

El producto químico C de acuerdo con el documento U.S. 7380606 correspondía al ejemplo de la invención 3, en el que la glucamida se reemplazó con el tensoactivo preferido descrito en el documento U.S. 7380606, col. 3, renglones 3 a 5.

Ejemplo 3: Reducción de la tensión superficial e interfásial

Las mediciones de la tensión superficial se llevaron a cabo con un tensiómetro Krüss utilizando el método del anillo Du Noüy. Las mediciones de la tensión interfásial se llevan a cabo con un tensiómetro de volumen de gota LAUDA TVT 2 usando alcohol blanco de bajo contenido aromático (LAWS) como aceite de ensayo. La Tabla 3 muestra la tensión superficial del fluido base (solución en agua potable de KCl al 7%) sin ninguna ayuda de retorno de flujo, el fluido base contiene (1 gptg) de formulaciones de la presente invención. Además, la Tabla 3 muestra la tensión interfásial del fluido base (solución en agua potable de KCl al 7%) sin ninguna ayuda de retorno de flujo, el fluido base contiene (1 gptg) de las

formulaciones de la presente invención contra el aceite de ensayo bajo en alcoholes blancos aromáticos (LAWS). Los datos muestran claramente que las ayudas de retorno de flujo a base de glucamida de la presente invención proporcionan una gran reducción de la tensión superficial y la tensión interfasial. La capacidad de reducir la tensión superficial e interfasial es una propiedad clave para proporcionar una máxima reducción del atrapamiento de fase, un retorno rápido del fluido y una limpieza y una reducción del daño en el depósito.

TABLA 3 Efecto de 1 gptg de la ayuda de retorno de flujo en la tensión superficial y la tensión interfasial de LAWS en solución de KCl al 3% en peso.

Aditivo	Tensión Superficial [mN/m]	Tensión Interfasial [mN/m]
Ninguna	72.0	16.0
Producto Químico A (US 7998911 B1, Ejemplo 1)	28.1	1.4
Producto Químico B (US 8,220,546 B2, Muestra #9)	28.2	7.3
Producto Químico C (US 7,380,606 B2)	28.8	2.0

Muestra #1	25.3	0.2
Muestra #2	26.1	0.5
Muestra #3	26.3	0.3
Muestra #4	26.2	0.4

Ejemplo 4: Modificación del ángulo de contacto

Las formulaciones apropiadas para uso como ayudas de retorno de flujo necesitan modificar la humectabilidad de las superficies sólidas a más agua-humedad. Las mediciones de los ángulos de contacto proporcionan una buena herramienta para investigar la capacidad de modificar las propiedades interfaciales entre el sólido y el líquido. El cuarzo ha sido elegido como una superficie modelo para la piedra del depósito. Las mediciones del ángulo de contacto se registraron utilizando el goniómetro Krüss DSA 10 MK2. Todas las mediciones se realizaron con gotas de 20 μ l. Las mediciones de ángulo de contacto se tomaron cada segundo durante 30s. Se realizaron al menos tres mediciones y se informó el promedio de estas mediciones.

La Tabla 4 muestra que las ayudas de retorno de flujo con base en la microemulsión de la presente invención proporcionan una disminución sustancial del ángulo de contacto en comparación con el agua sin aditivo. La capacidad de modificación del ángulo de contacto es un parámetro clave para proporcionar una fuerte reducción de la presión capilar y así eliminar los bloques de agua.

TABLA 4 Modificación del ángulo de contacto en la superficie de cuarzo para ayudas de retorno de flujo en solución de KCl al 3%

Aditivo	Concentración [gptg]	Ángulo de Contacto
Ninguno	-	41
Producto químico A (US 7998911 B1, Ejemplo 1)	1	33
	5	22
	10	21
Producto químico B (US 8,220,546 B2, Muestra #9)	1	29
	5	30
	10	29
Producto químico C (US 7,380,606 B2)	1	31
	5	25
	10	24
Muestra #1	1	28
	5	21
	10	5

Muestra #2	1	37
	5	28
	10	16
Muestra #3	1	35
	5	25
	10	21
Muestra #4	1	31
	5	24
	10	18

Ejemplo 5: Mediciones de adsorción QCM-D

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

Se realizaron mediciones de QCM-D con el fin de estudiar el comportamiento de adsorción de los sistemas de microemulsión de esta invención sobre superficies. Se realizaron experimentos en superficies de sílice y alúmina como modelos para

las superficies encontradas en depósitos reales. Todas las mediciones de QCM-D se realizaron en un sentido-Q E4. Mediante el instrumento E4 se puede determinar el cambio de frecuencia del sensor causado por la adsorción molecular en la superficie del sensor. Utilizando el software QTool, la señal del sensor puede convertirse en masa adsorbida y propiedades viscoelásticas de las capas moleculares que se acumulan en la superficie del sensor.

Las mediciones se realizaron a 22°C usando sensores de sílice y alúmina obtenidos de Q-Sense. Con el propósito de obtener una medida confiable se adoptó el siguiente protocolo de limpieza. Los sensores de cuarzo revestidos con sílice y alúmina se enjuagaron con exceso de agua desionizada. Después se pusieron en un soporte adecuado y se colocaron en una solución de limpieza de Hellmanex III al 3% en peso (adquirida en Hellma-Analytics) y se sonicaron en un baño de ultra-sonido durante 30 min. A continuación se enjuagan los cristales con agua desionizada y se secaron con aire a presión.

Se midieron dos concentraciones de 1 gptg y 5 gptg. Cada corrida consiste de 2 ciclos de adsorción/desorción (adsorción de la muestra seguida de lavado con agua desionizada = 1 ciclo). La solución se bombea a un caudal constante de 200 µl/min.

La Fig. 1 muestra que la ayuda de retorno de flujo a base de microemulsión de la presente invención se adsorbe fácilmente en ambas superficies ensayadas hasta

que se alcanza el equilibrio de adsorción/desorción para un umbral de 400-500 ng/cm². Tras el lavado con agua, la ayuda de retorno de flujo se desorbe completamente. Los datos muestran claramente que las ayudas de retorno a base de glucamida de la presente invención proporcionan la modificación superficial necesaria tras la aplicación, a la vez que ninguna retención del depósito es importante en la reducción del daño del depósito. Además, la reversibilidad completa de la adsorción es una característica clave dejando las propiedades de la roca del depósito sin cambios después de que el tratamiento se haya terminado para proporcionar la máxima producción de hidrocarburos.

Ejemplo 6 Comportamiento reológico de las formulaciones

Durante el proceso de fracturado hidráulico se aplican altas presiones que conducen a la aparición de altas velocidades de cizallamiento a las que se expone el fluido de fracturación. Esto a veces puede conducir a un cambio no deseado de propiedades o cambios de fase inducida por un alto esfuerzo cortante. Con el fin de sondear el comportamiento a altas velocidades de cizallamiento de las ayudas de retorno de flujo a base de la microemulsión de la presente invención se midieron las propiedades de flujo a 23°C con un viscosímetro de rotación Haake Rheostress 6000 con geometría de cilindro. Se colocaron 3,0 ml de muestra en la celda de medición y se examinó el comportamiento de flujo para velocidades de cizallamiento entre 10-1000 s⁻¹.

La Fig. 2 muestra el comportamiento reológico de los sistemas de microemulsión de esta invención para una velocidad de cizallamiento aplicada entre $10\text{-}1000\text{ s}^{-1}$. Las propiedades de flujo de las ayudas de retorno de flujo de esta invención permanecen sin cambios y se puede observar un comportamiento newtoniano para todo el intervalo de velocidad de cizallamiento. Esto demuestra que los sistemas de microemulsión de esta invención son estables a velocidades de cizallamiento que se producen bajo las altas presiones aplicadas durante los procesos de fracturamiento hidráulico. También para velocidades de cizallamiento altas, los sistemas de microemulsión de esta invención mantienen sus propiedades deseadas para la reducción máxima del atrapamiento de la fase, el retorno rápido del fluido y la limpieza y reducción del daño del depósito.