

P-11550
Descripción Modificada - RTA AO 15889
10 de enero de 2018

5

DESCRIPCIÓN

Campo de la Descripción

[0001] La descripción se relaciona con un fluido de tratamiento de pozo que contiene un polímero hidratable y un reticulador biodegradable de acetilacetato de circonio disuelto en alcohol bencílico y con métodos para utilizar los mismos.

Antecedentes de la Descripción

[0002] El éxito de las operaciones de tratamiento de pozos a menudo depende de optimizar la colocación de los fluidos de fondo de pozo. En el pasado, se ha centrado mucho interés en métodos para mejorar la colocación de fluidos de tratamiento de pozo de fondo de pozos utilizados en operaciones de fracturación hidráulica y estimulación con ácido. Ambas operaciones potencian la producción de hidrocarburos dentro de la formación.

[0003] Durante la estimulación con ácido, tal como por acidificación de matriz, se inyecta ácido o un material formador de ácido en la formación y el ácido reacciona con los minerales en la formación. Como resultado, se mejora la permeabilidad del agujero de pozo cercano mediante la apertura de canales o agujeros de gusano dentro de la formación. Los primeros intentos de optimizar la colocación de ácido en el fondo de pozo se enfocaron en la inyección de una simple solución ácida en el agujero de pozo. Sin embargo, donde la formación tratada contenía

secciones con diferentes permeabilidades, el ácido inyectado normalmente acidificaba la zona dentro de la formación, que tenía la más alta permeabilidad y el mayor grado de saturación de agua. Resultó un contraste de permeabilidad entre las áreas de alta permeabilidad (áreas tratadas) dentro de la formación y áreas de baja permeabilidad (áreas no tratadas).

[0004] Con el fin de proporcionar una distribución uniforme de fluido de tratamiento dentro de una zona tratada, se han desarrollado fluidos de divergencia química que aumentan la resistencia al flujo dentro de la formación y por lo tanto permiten el flujo de fluidos de tratamiento desde las secciones de mayor permeabilidad y/o saturadas con agua de la formación hasta las secciones de permeabilidad más baja o que llevan crudo.

[0005] En la fracturación hidráulica, el fluido de estimulación se inyecta en un agujero de pozo bajo alta presión. Una vez se excede el gradiente de fractura del reservorio natural, el fluido de fracturación inicia una fractura en la formación que generalmente sigue creciendo durante el bombeo. El diseño del tratamiento generalmente requiere que el fluido alcance una viscosidad máxima a medida que ingresa en la fractura.

[0006] La viscosidad de la mayoría de los fluidos de estimulación se genera utilizando agentes viscosificantes poliméricos hidratables. Los agentes de reticulación en estos fluidos aumentan la viscosidad del fluido y por lo tanto mejoran la estimulación del pozo tratado. Cuando se utiliza como un fluido de fracturación, el fluido gelificado puede incluir un agente de

apuntalamiento (es decir, agente apuntalante). El agente apuntalante permanece en la fractura producida para evitar el cierre completo de la fractura y para formar un canal conductor que se extiende desde el agujero de pozo en la formación que se está tratando una vez se recupera el fluido de estimulación.

[0007] Los agentes de reticulación convencionales en fluidos de estimulación contienen metales de transición tales como titanio, circonio, aluminio, hierro y antimonio, así como mezclas de los mismos. Dichos agentes de reticulación convencionales incluyen oxiclорuro de circonio, acetato de circonio, lactato de circonio, malato de circonio, citrato de circonio, lactato de titanio, malato de titanio, citrato de titanio y similares. Otros agentes de reticulación convencionales incluyen complejos de compuestos de metales de transición tales como complejos de circonio/trietanolamina.

[0008] Mientras que los agentes de reticulación convencionales permiten que se obtenga la viscosidad requerida, no son particularmente amigables con el medio ambiente. Subsiste la necesidad de un agente de reticulación que aumentaría efectivamente la viscosidad del agente de viscosidad polimérico, como un agente de reticulación convencional, pero que sea amigable con el medio ambiente que tenga uno o más de los atributos o capacidades descritas o mostradas en, o según pueda ser evidente a partir de, las otras partes de esta patente.

Resumen de la Descripción

[0009] En una realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico así como también un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

[00010] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación también contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido normalmente está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5.

[00011] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido también contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El fluido contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

[00012] En otra realización, se describe un fluido de tratamiento de pozo que contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido también contiene un polímero hidratable capaz de

gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El fluido contiene adicionalmente un agente de regulación básico de tal manera que el pH del fluido está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

5

[00013] En otra realización, se proporciona un método para estimular una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de tratamiento de pozo se bombea en el agujero de pozo, el fluido de tratamiento de pozo contiene un
10 reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de tratamiento de pozo contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

15

[00014] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo a una presión suficiente para iniciar o ampliar una
20 fractura, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio.

25

[00015] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de

acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido de fracturación normalmente está entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5.

[00016] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido de fracturación está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5.

[00017] En otra realización, se proporciona un método para fracturar una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido de fracturación se bombea en el agujero de pozo, el fluido de fracturación contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido de fracturación contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de

regulación básico de tal manera que el pH del fluido de fracturación está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0.

5 [00018] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por un agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo. El fluido de fracturación contiene adicionalmente un
10 polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F (310,93 K).

15

[00019] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo.
20 El fluido de fracturación contiene adicionalmente un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación de ácido de tal manera que el pH del fluido de
25 fracturación está entre desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 6,5. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F (310,93 K).

[00020] En otra realización, se describe un método para fracturar una formación subterránea penetrada por agujero de pozo en donde un fluido que contiene acetilacetato de circonio disuelto en una mezcla de alcohol bencílico se bombea en el agujero de pozo.

5 El fluido de fracturación contiene adicionalmente un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. Adicionalmente, el fluido de fracturación contiene adicionalmente un agente de regulación básico de tal manera que el pH del fluido de
10 fracturación está entre desde aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 11,0. La presencia del acetilacetato de circonio en el fluido retarda la reticulación del polímero hidratable hasta que la temperatura dentro del pozo es por lo menos 100° F (310.93 K).

15

[00021] En otra realización, se describe un método para estimular una formación subterránea penetrada por un pozo con un fluido de tratamiento de pozo, en donde el fluido de tratamiento de pozo contiene un reticulador de acetilacetato de circonio disuelto
20 en un disolvente de alcohol bencílico. El fluido contiene un polímero hidratable capaz de gelificación en la presencia de un agente de reticulación de acetilacetato de circonio. El pH del fluido está entre desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 6,5. Después de bombear un fluido de tratamiento de pozo de la
25 primera etapa en un pozo que penetra la formación subterránea, luego se bombea el fluido de tratamiento de pozo de las etapas posteriores. El flujo del fluido en las etapas posteriores se desvía desde una porción de alta permeabilidad o dañada de la

formación hasta una porción de baja permeabilidad o no dañada de la formación.

[00022] En consecuencia, la presente descripción incluye
5 características y ventajas que se consideran permiten el avance en la fracturación de una formación subterránea. Las características y ventajas de la presente descripción se han descrito anteriormente y las características y beneficios adicionales serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en
10 la técnica luego de la consideración de la siguiente descripción detallada de diversas realizaciones y haciendo referencia a los dibujos acompañantes.

Breve Descripción de los Dibujos

15 [00023] Las siguientes figuras hacen parte de la presente especificación, se incluyen para demostrar ciertos aspectos de las diversas realizaciones de esta descripción y se les hace referencia en la descripción detallada aquí:

20 [00024] La Figura 1 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable de la descripción y carboximetil guar en donde el fluido se regula a un pH de aproximadamente 10 y adicionalmente contrasta un fluido regulado de la técnica anterior que contiene un reticulador no
25 biodegradable.

[00025] La Figura 2 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la

descripción y carboximetil guar en donde los fluidos se regulan a condiciones de pH básicas así como también ácidas.

[00026] La Figura 3 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción y carboximetilhidroxipropil guar en donde los fluidos se regulan a condiciones de pH básicas, así como también ácidas.

[00027] La Figura 4 es una gráfica de la viscosidad aparente de fluidos que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción y un polímero hidratable de un copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA) y fosfonato de vinilo en donde los fluidos se regulan a un pH de 5,5.

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00028] Las características y ventajas de la presente descripción y las características y beneficios adicionales serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica luego de consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones de ejemplo de la presente descripción y en referencia a las figuras acompañantes. Se debe entender que la descripción aquí y los dibujos acompañantes, que son realizaciones de ejemplo, no están destinados a limitar las reivindicaciones de esta patente o cualquier patente o solicitud de patente que reivindique la prioridad de la misma. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Se pueden hacer muchos cambios a

las realizaciones y los detalles particulares descritos aquí sin apartarse de dicho espíritu y alcance.

[00029] Como se utiliza aquí y a lo largo de varias porciones (y
5 encabezados) de esta solicitud de patente, no se pretende que los términos "descripción", "presente descripción" y variaciones de las mismas signifiquen cada posible realización abarcada por esta descripción cualquiera de las reivindicaciones. También, el término "que comprende" como se utiliza aquí y en las
10 reivindicaciones adjuntas se utiliza en una forma abierta, y por lo tanto se debe interpretar en el sentido de "que incluye, pero no limitado a...". El término "copolímero" como se utiliza aquí comprenderá un polímero derivado de dos o más monómeros y deberá incluir terpolímeros. Adicionalmente, la referencia en el
15 presente documento y en las reivindicaciones adjuntas a componentes no limita necesariamente la presente descripción o reivindicaciones adjuntas a uno solo de dichos componentes o aspectos, sino que se debe interpretar en general, en el sentido de uno o más, según sea adecuado.

20

[00030] Como una realización de la presente descripción, se proporciona una composición de fluido de tratamiento de pozo, en donde el agente de reticulación es acetilacetato de circonio. El agente de reticulación es biodegradable en agua dulce y agua
25 salada. El agente de reticulación se disuelve en un disolvente amigable con el medio ambiente y se puede utilizar en fluidos de pH bajo, así como también en pH alto utilizando diversos polímeros hidratables capaces de gelificación en su presencia.

[00031] Como tal, los fluidos descritos en este documento proporcionan una alternativa ecológica a los fluidos de tratamiento que contienen agentes de reticulación convencionales. La viscosidad de los fluidos que tienen acetilacetato de circonio biodegradable como agente de reticulación es sustancialmente la misma que la viscosidad de los fluidos que contienen agentes de reticulación no biodegradables convencionales.

10 [00032] Los fluidos descritos aquí son particularmente efectivos para uso para estimular un pozo, que incluye un pozo de gas, pozo de crudo, pozo de agua, etc. En una realización, los fluidos de tratamiento de pozo descritos aquí se utilizan durante una operación de fracturación hidráulica o durante una operación de acidificación. En esta última, los fluidos son capaces de ser desviados desde la porción de alta permeabilidad o dañada de la formación hasta porción de baja permeabilidad o no dañada de la formación.

20 [00033] Los fluidos descritos aquí adicionalmente pueden ser fluidos espumados especialmente donde se desea que se utilicen para pozos de baja de presión o en las zonas sensibles al agua.

[00034] En una realización, el acetilacetato de circonio se disuelve en alcohol bencílico. En otra realización, el disolvente puede ser una mezcla de alcohol bencílico y 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol. Cuando de utiliza la mezcla, la cantidad de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4(il) -metanol en la mezcla puede ser desde 10 hasta 90 por ciento en volumen, más normalmente desde

aproximadamente 40 hasta aproximadamente 60 por ciento en volumen.

[00035] Normalmente, la cantidad de reticulador de
5 acetilacetato de circonio disuelto en el solvente de alcohol bencílico (o mezcla de disolvente) es desde 6 hasta 20 por ciento en peso, más normalmente desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12 por ciento en peso. La cantidad de agente de reticulación (disuelto en el alcohol bencílico o mezcla de
10 alcohol bencílico) es generalmente desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 150 libras por 1.000 galones (0,1797 a 17,97 kg/m³) de fluido de fracturación acuoso.

[00036] La cantidad de agente de reticulación presente en el
15 fluido acuoso es aquella cantidad requerida para efectuar gelación o viscosificación del fluido a o cerca de la temperatura de fondo de pozo del área objetivo. Normalmente, la cantidad de polímero hidratable empleada está entre desde aproximadamente 15 (6,80 kg) hasta aproximadamente 50 (22,68 kg), preferiblemente
20 desde aproximadamente 20 (9,07 kg) hasta aproximadamente 30 (13,61 kg), libras por 1.000 galones (3,78 m³) de agua en el fluido.

[00037] El polímero hidratable para uso en el fluido descrito
25 aquí puede ser un polímero sintético o natural y puede contener uno o más grupos funcionales, tales como un grupo hidroxilo, carboxilo, sulfato, sulfonato, amino o amido. Los polímeros sintéticos y naturales preferidos incluyen polisacáridos y derivados de los mismos, alcoholes alcohol polivinílicos,

poliacrilatos (que incluyen (met) acrilatos), polipirrolidona, poliacrilamida (que incluyen (met) acrilamidas), así como sulfonato de 2-acrilamido-2-metilpropano y mezclas de los mismos.

5 [00038] Los polisacáridos y derivados adecuados incluyen aquellos que contienen una o más unidades de monosacáridos de galactosa, fructosa, manosa, glucósido, glucosa, xilosa, arabinosa, ácido glucurónico y sulfato de piranosilo. Estos incluyen gomas de guar no derivadas y derivadas, goma de algarroba, goma karaya, tara,
10 xantano, succinoglicano, escleroglucano y carragenina. Estos polisacáridos incluyen gomas guar y derivados, almidones y gomas de galactomanano.

[00039] En una realización preferida, el polímero hidratable es
15 un guar no derivatizada o guar derivatizada, tal como una guar hidroxialquilatado (como hidroxipropil guar), un carboxialquil guar (como carboximetil guar) o un carboxialquilhdroxialquil guar como carboximetilhidroxipropilo). Se prefieren carboximetil guar, hidroxipropil guar, hidroxietil guar, hidroxibutil guar y
20 carboximetilhidroxipropil guar. A menudo se prefiere el CMHPG debido a su facilidad de hidratación, disponibilidad y tolerancia al agua dura.

[00040] En una realización, el polímero hidratable es guar
25 hidroxialquilatada que tiene un peso molecular de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 millones. El grado de sustitución (DS) de guar carboxilatada puede estar entre desde aproximadamente 0,08 hasta aproximadamente 0,18 y el contenido de hidroxipropilo de la

guar hidroxialquilatada puede estar entre desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6.

[00041] Adicionalmente, el polisacárido puede ser un derivado
 5 celulósico tal como una hidroxialquil celulosa o
 alquilhidroxialquil celulosa, derivados de carboxialquil celulosa
 tales como hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa,
 hidroxibutil celulosa, hidroxietilmetil celulosa,
 hidroxipropilmetil celulosa, hidroxibutilmetil celulosa,
 10 metilhidroxietil celulosa, metilhidroxipropil celulosa,
 etilhidroxietil celulosa, carboxietilcelulosa,
 carboximetilcelulosa y carboximetilhidroxietil celulosa.

[00042] Los polímeros sintéticos adecuados son aquellos
 15 copolímeros derivados de por lo menos un monómero de una unidad
 de acrilamida y un grupo de sal de amonio cuaternario y,
 opcionalmente, un acrilato y/o un monómero heterocíclico de
 nitrógeno. La relación molar de la unidad de acrilamida y sal de
 amonio cuaternario en el copolímero está generalmente entre
 20 aproximadamente 1: 5 a aproximadamente 5: 1.

[00043] Ejemplos de sal de amonio cuaternario utilizada incluyen
 aquellas obtenidas por cationización un monómero que contiene
 amino terciario tal como (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo,
 25 (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-
 dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo,
 (met)archilamida de N,N-dimetilaminoetilo, (met)archilamida de
 N,N-dietilaminoetilo, (met)archilamida de N,N-
 dimetilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminopropilo,

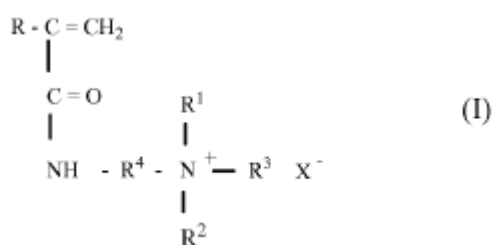
p-dimetilaminometilestireno, p-dimetilaminoetilestireno, p-dietilaminometilestireno o p-dietilaminoetilestireno con un agente de cationización, por ejemplo, un grupo alquilo halogenado tal como cloruro de metilo, bromuro de metilo o yoduro de metilo, un ácido dialquilsulfúrico tal como ácido dimetilsulfúrico, una sal de ácido mineral de amina terciaria agregada a epiclorhidrina, tal como N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-N,N,N-trimetilamonio, una sal inorgánica tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o un ácido carboxílico tal como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico.

[00044] Adicionalmente se incluyen otras sales de ialquildialil amonio, sales de polivinil bencil trialquil amonio, sales poliepiclorhidrina cuaternaria de con trialquil aminas, sales de polimetacrilamidoalquiltrialquil amonio, sales de polimetacriloiloxialquiltrialquil amonio, y sales de polimetacriloiloxialquil dialquil hidroxialquil amonio en donde el alquilo es preferiblemente un grupo alquilo C₁-C₃. Estos incluyen sales de polivinil bencil trimetil amonio, sales de poliepiclorohidrina cuaternizada con trimetil amina, sales de polimetacrilamidopropiltrimetil amonio, sales de polimetacriloiloxietiltrimetil amonio, cloruro de poliacrilamidopropiltrimonio y sal de polimetacriloiloxietil dimetil hidroxietil amonio.

[00045] Las sales de amonio cuaternario preferidas incluyen sales de dimetildialilamonio, tales como cloruro de dimetildialilamonio, y derivados de acrilamida o ácido acrílico

tal como cloruro de acrilamidoetiltrimetilamonio, sal de amonio cuaternario de acrilamida/cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo, poli(sal de amonio de cloruro de acrilamida/dimetilaminoetil metacrilato de metilo), poli(cloruro de acrilamida/dialildimetil amonio), poli(sal de amonio cuaternario de cloruro de dimetilaminoetil acrilato de metilo), y poli(sal de amonio cuaternario de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de metilo).

[00046] En otra realización especialmente preferida, la sal de amonio cuaternaria es de la fórmula:



en donde R es metilo o hidrógeno; R⁴ es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, opcionalmente sustituido con halógeno, hidroxilo o grupos alcoxi (preferiblemente etoxi y metoxi); aún más preferiblemente R⁴ es -CH₂CH₂CH₂-; X es halógeno, preferiblemente cloro; y R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente del grupo que consiste de grupos alquilo y alcoxi, preferiblemente los grupos metilo, etilo, metoxi y etoxi, aún más preferiblemente R¹, R² y R³ son cada uno metilo.

[00047] Adecuadas para uso como la unidad "acrilamida" son acrilamida, (met)acrilamida, diacetona acrilamida, y N-metilolacrilamida.

[00048] En una realización alternativa, el copolímero para uso en la descripción es un terpolímero de un ácido acrílico, una acrilamida y sal de amonio cuaternario. Adecuado como uso para el acrilato son ácido acrílico, ácido (met) acrílico, así como una
5 sal de ácido acrílico o ácido (met) acrílico. Dichas sales incluyen sales de metales alcalinos, como sales de sodio. La relación molar del ácido acrílico o una sal del mismo (cuando está presente) y la acrilamida normalmente esta entre aproximadamente 2: 1 a aproximadamente 1: 3, preferiblemente 1:
10 1.

[00049] En aún otra realización alternativa, el copolímero para uso en la descripción es un terpolímero de acrilamida, sal de amonio cuaternario y un compuesto heterocíclico de nitrógeno. Los
15 compuestos heterocíclicos de nitrógeno adecuados incluyen N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol y N-vinilpiridina. El terpolímero puede contener además un acrilato. Cuando está presente, la relación molar del compuesto heterocíclico de
20 nitrógeno y la acrilamida normalmente está entre aproximadamente 90: 10 a aproximadamente 10:90. En una realización preferida, el terpolímero comprende monómeros en las relaciones molares de 10 a 90 (acrilamida), 5 a 80 (sal de amonio cuaternario) y de 5 a 80 (compuesto heterocíclico de nitrógeno) (en donde la suma molar de
25 acrilamida, sal de amonio cuaternario y compuesto heterocíclico de nitrógeno es 100).

[00050] Otros ejemplos no limitativos de polímeros hidratables sintéticos útiles incluyen alcohol de polivinilo, poli 2-amino-2-

metílico del ácido propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que contienen acrilamida, terpolímeros que contienen acrilamida, un acrilato, y una tercera especie.

5

[00050] Otros ejemplos no limitantes de polímeros hidratables sintéticos útiles incluyen alcohol polivinílico, ácido poli 2-amino-2-metil propano sulfónico, poliacrilamida, poliacrilamida parcialmente hidrolizada y copolímeros que contienen acrilamida, terpolímeros que contienen acrilamida, acrilato, y una tercera especie. Como se define aquí, la poliacrilamida (PA) es un polímero de acrilamida que tiene sustancialmente menor de 1% de los grupos de acrilamida en la forma de grupos carboxilato. La poliacrilamida (PHPA) parcialmente hidrolizada es un polímero que

10 tiene por lo menos 1%, pero no 100%, de los grupos acrilamida en la forma de grupos carboxilato.

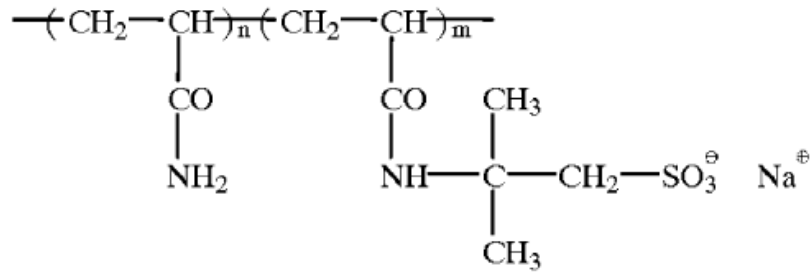
15

[00051] En un modo preferido, el polímero sintético es un polímero de emulsión tal como copolímeros de ácido

20 acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), tal como copolímeros de AMPS y acrilamida, copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA), copolímero fosfinatado maleico (PHOS/MA) o sal de sodio de terpolímeros de ácido polimaleico/ácido acrílico/sulfonato de acrilamido-metil propano

25 (PMA/AMPS) así como también sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

[00052] Se prefieren especialmente los copolímeros preferidos son de la fórmula:



en donde m es 2 a 5 y n es 4 a 8. En una realización, dichos copolímeros en emulsión comprenden una dispersión de polímero en una fase de hidrocarburo. En otra realización, el polímero de emulsión comprende partículas de microemulsión. En aún otra realización, el polímero de emulsión comprende una dispersión de polímero líquida. En todavía otra realización, el polímero en emulsión tiene una composición general de aproximadamente 20 a 50% de ácido acrilamidometilpropano sulfónico (AMPS), aproximadamente 2 a 5% de ácido acrílico, y aproximadamente 45 a 78% de acrilamida. Más preferiblemente, el polímero comprende aproximadamente 35 a 50% de AMPS.

[00053] Un copolímero preferido para uso en la descripción se establece en la Patente Estadounidense No. 8,022,015, incorporada aquí mediante referencia. Dichos copolímeros incluyen aquellos derivados desde aproximadamente acrilamida, ácido acrilamido metilpropanosulfónico y fosfonato de vinilo que incluyen aquellos que contienen desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% en peso de acrilamida, aproximadamente 9 a aproximadamente 80% en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20% en peso de fosfonato de vinilo; alternativamente, desde aproximadamente 30 a aproximadamente 80% en peso de acrilamida, aproximadamente 25 a aproximadamente 60%

en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 0.2 a aproximadamente 10% en peso de fosfonato de vinilo; alternativamente, desde aproximadamente 40 a aproximadamente 70% en peso de acrilamida, aproximadamente 30 a 5 aproximadamente 40% en peso de ácido acrilamidometilpropanosulfónico, y aproximadamente 1 a aproximadamente 3% en peso de fosfonato de vinilo; o alternativamente, aproximadamente 50% en peso de acrilamida, aproximadamente 30% en peso de ácido 10 acrilamidometilpropanosulfónico, aproximadamente 2% en peso de fosfonato de vinilo, y el resto de copolímeros de acrilamida y ácido acrilamidometilpropanosulfónico.

[00054] El acetil acetato de circonio disuelto en el disolvente 15 descrito aquí adicionalmente se puede regular a un rango de pH deseado para hacer fluidos ácidos, así como también básicos. El pH del fluido puede estar entre desde aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 11,5. Como tal, los fluidos que contienen el agente de reticulación se puede regular con agentes de regulación 20 ácidos, así como también básicos.

[00055] En general, cualquier regulador de pH capaz de mantener un pH ácido o básico del fluido de tratamiento de pozo dentro del rango de pH deseado se puede utilizar como un componente del 25 fluido. Los reguladores de pH adecuados serán evidentes para aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, reguladores de pH de ejemplo para mantener un fluido ácido pueden ser ácidos orgánicos débiles y sales asociados, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido acético glacial, acetato de sodio, ácido

fórmico y sus combinaciones. Los reguladores de pH adecuados para el mantenimiento de un fluido básico puede ser hidróxido de potasio, carbonato de potasio o una mezcla de los mismos.

- 5 [00056] El regulador de pH se puede utilizar en una concentración que varía de aproximadamente 1 galón ($0,0038 \text{ m}^3$) por 1.000 galones de líquido ($3,78 \text{ m}^3$) a aproximadamente 3 ($0,003 \text{ m}^3$) litros por 1.000 litros de fluido (1 m^3).
- 10 [00057] En una realización, el regulador de pH mantiene un pH entre aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5, normalmente entre aproximadamente 4,5 a aproximadamente 5,5. Un fluido de pH bajo regulado es a menudo de gran beneficio en la descomposición de la estructura polimérica del polímero hidratable. Como tal, el
- 15 fluido de bajo pH es de gran beneficio durante limpieza. Adicionalmente, los fluidos de bajo pH regulados son normalmente más preferidos con formaciones de arenisca de baja permeabilidad ya que provocan menos daño a la permeabilidad en dichas formaciones. Adicionalmente, a menudo se prefieren más con
- 20 depósitos bajo presión y pozos con problemas graves de arcilla, ya que impiden de manera efectiva la hinchazón de arcilla y la migración de arcilla. La hinchazón y migración de arcilla puede dañar la conductividad de la fractura. Adicionalmente, son más preferidos en aquellos casos en donde el nitrógeno o el dióxido
- 25 de carbono se utilizan con el fluido de fracturación.

[00058] En otra realización, el regulador de pH puede mantener el pH del fluido para que esté entre aproximadamente 8,0 a aproximadamente 11,0, normalmente entre aproximadamente 9,0 a

aproximadamente 10,5. Dichos fluidos son particularmente deseables cuando se utilizan enzimas rompedoras. Por ejemplo, los catalizadores enzimáticos son a menudo solo efectivos en medio básico. Este es especialmente el caso en donde el polímero 5 hidratable es una goma de galactomanano.

[00059] Adicionalmente al polímero hidratable, también pueden ser útil el agente de reticulación y regulación o agentes de ajuste de pH, varios aditivos en los fluidos descritos aquí. Los 10 aditivos utilizados en la industria del crudo y gas y conocidos en la técnica, que incluyen pero no se limitan a, inhibidores de corrosión, no-emulsionantes, agentes de control de hierro, aditivos de retardo, tirantes de limo, aditivos de contraflujo, estabilizador de arcilla, tensoactivos, interruptores de gel, 15 agentes formadores de complejos, biocidas, agente reductor de tensión superficial, inhibidores de incrustaciones, inhibidores de hidratos de gas, ácidos o mezclas de los mismos. Otros aditivos adecuados útiles en la presente descripción serán evidentes para aquellos expertos en la técnica y se deben 20 considerar dentro del alcance de la presente descripción.

[00060] El fluido de tratamiento de pozo descrito aquí es particularmente efectivo como un fluido de fracturación en donde el fluido se bombea en un agujero de pozo que penetra en una 25 formación subterránea con el fin de iniciar o ampliar una fractura. El fluido de fracturación se inyecta a una velocidad suficiente para fracturar la formación y colocar agente apuntalante en la fractura.

[00061] Como un fluido de fracturación, el tratamiento de pozo puede contener adicionalmente un agente apuntalante. agentes apuntalantes incluyen aquellos conocidos convencionalmente en la técnica, que incluyen perlas de arena de cuarzo, perlas de vidrio, gránulos de aluminio, cerámicas, perlas de plástico y partículas ultra ligeras (ULW), tales como cáscaras molidas o trituradas de frutos secos como nuez, coco, pacanas, almendras, nuez de marfil, nuez de Brasil, etc.; cáscaras de semillas molidas y trituradas (que incluyen huesos de frutas) de semillas de frutas como ciruela, oliva, melocotón, cereza, albaricoque, etc.; cáscaras de semillas molidas y trituradas de otras plantas como maíz (por ejemplo, mazorcas de maíz o granos de maíz), etc.; materiales de madera procesada, tales como aquellos derivados de maderas como el roble, nogal americano, nogal, álamo, caoba, etc., que incluyen dichas maderas que se han procesado mediante trituración, astillado, u otra forma de formación de partículas, procesamiento, etc. Adicionalmente el agente apuntalante puede incluir cerámicas porosas o partículas poliméricas orgánicas. El material en partículas poroso se puede tratar con un material penetrante no poroso, la capa de recubrimiento o capa de acristalamiento. También se pueden utilizar mezclas de dichos agentes apuntalantes.

[00062] Cuando está presente, la cantidad de agente de apuntalante en el fluido de tratamiento de pozo normalmente está entre aproximadamente 0,5 (0,23 kg) a aproximadamente 12,0 (5,44 kg), preferiblemente entre aproximadamente 1 (0,45 kg) a aproximadamente 8,0 libras de agente apuntalante (3,63 kg) por galón (0,0038 m³) de fluido de tratamiento de pozo.

[00063] Adicionalmente a su utilización como fluidos de fracturación, los fluidos descritos aquí que tienen un pH de entre aproximadamente 3,5 a aproximadamente 6,5 se pueden utilizar adicionalmente como un fluido de acidificación en la estimulación de una formación subterránea penetrada por un pozo donde las etapas del fluido se pueden desviar en zonas productivas de una formación que tiene diversas permeabilidades. El fluido es capaz de ser desviado desde una zona de alta permeabilidad hasta una zona de baja permeabilidad de una formación subterránea. Debido a que conductividad es la permeabilidad multiplicada por la geometría de la inyección, esto es sinónimo a la afirmación de que el fluido de tratamiento de pozo descrito aquí es capaz de ser desviado desde una fractura primaria altamente conductora hasta las fracturas secundarias menos conductoras. Adicionalmente, debido a que la conductividad es una función que se relaciona con la resistencia al flujo de entrada, la referencia a una fractura conductora como se utiliza aquí se considera sinónimo de un área de depósito conductoa.

[00064] Cuando se utiliza como un desviador, el fluido se puede bombear directamente a la zona de alta permeabilidad de la formación de pozo. La mayoría del fluido de divergencia entrará en la zona de alta permeabilidad o no dañada y formará un "tapón" temporal o "píldora viscosa" del aumento de la viscosidad del fluido, mientras que la zona de permeabilidad más baja tiene poca invasión. Esta "píldora viscosa" temporal provoca un aumento de presión y desvía el fluido a una porción de menor permeabilidad de la formación.

[00065] Normalmente los fluidos encuentran alto corte mientras que se bombea a través del tubo que penetra en el agujero de pozo. Por lo tanto, es deseable que el fluido tenga un mecanismo de retardo de reticulación con el fin de minimizar la fricción, es decir, no tener que bombear un fluido altamente viscoso a la luz de los requisitos de alta potencia resultantes. Adicionalmente, un retraso en la reticulación a través de un entorno de agujero de pozo de alto corte minimiza la degradación de corte y la pérdida de viscosidad del fluido. Desafortunadamente, es muy difícil controlar el retraso de los fluidos de pH bajo, en particular después de la adición de dióxido de carbono. Los fluidos definidos aquí por lo tanto ofrecen una ventaja sobre los fluidos de la técnica anterior ya que el agente de reticulación proporciona un mecanismo de retardo para interactuar con el polímero hidratable.

[00066] El agente de reticulación descrito aquí se puede combinar con los otros componentes del fluido en un proceso por tandas realizado en la localización del pozo utilizando recipientes de mezcla o se pueden mezclar en tanda lejos de la localización del pozo y transportar a la localización del pozo. En una realización preferida, el fluido se prepara sobre la marcha utilizando métodos de mezclado continuo en la localización del pozo.

[00067] Todos los porcentajes establecidos en los ejemplos se dan en términos de unidades de peso excepto cuando se indica lo contrario.

EJEMPLOS

[00068] Ejemplo 1. Se prepararon fluidos acuosos que comprendían de 2,5 galones por mil (gpt) ($2,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) o 3,75 gpt ($3,75 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico, 7,5 gpt ($7,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de una lechada de 4 libras por galón (ppg) ($479,31 \text{ kg/m}^3$) de carboximetil guar (CMG) en aceite mineral, 3 gpt ($3 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de estabilizador en gel de tiosulfato de sodio, 1 gpt ($1 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de BF-9L (BF-9L es una solución tampón que comprende 30-60% de carbonato de potasio y 10-30% de hidróxido de potasio), un regulador de alto pH comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated y 1 gpt ($1 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de un estabilizador de arcilla, disponible comercialmente como CLAYTREAT 3C™ de Baker Hughes Incorporated; en donde CLAYTREAT 3C™ es una solución acuosa de un compuesto de amonio cuaternario y polímeros. En una comparación 1,5 gpt ($1,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de XLW-14, un agente de reticulación de circonato/trietanolamina descrito en la Patente Estadounidense No. 4,534,870 y disponible de Baker Hughes Incorporated, se utilizó en lugar del reticulador presente, acetilacetato de circonio en alcohol bencílico. El pH de cada uno de los fluidos fue de aproximadamente 10,0.

[00069] Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó presión de nitrógeno (300 psi - 2,07 MPa) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente. Luego, el Fann50 se estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 1.

[00070] La Figura 1 ilustra que los fluidos regulados de un pH de aproximadamente 10 y que contienen el reticulador biodegradable definido en la descripción proporciona viscosidad comparable como los fluidos de pH similar que contienen los agentes de reticulación no biodegradables de la técnica anterior.

[00071] Ejemplo 2. Se prepararon tres fluidos regulados que comprenden un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico y 7,5 gpt ($7,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de una lechada de 4 libras por galón (ppg) ($479,31 \text{ kg/m}^3$), carboximetil guar (CMG) en aceite mineral. 0,5 gpt ($0,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de BF-9L se agregó a dos de las soluciones y se reticuló con un 1,5 ($1,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) y 2 gpt ($2 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de solución de reticulación que resulta en un pH regulado de aproximadamente 10,0 y 9,5, respectivamente. Utilizando 2 gpt ($2 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de BF-10L, un agente regulador de una mezcla de ácido acético y ácido acético glacial, comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated. El tercer fluido se reticuló con 1,5 gpt ($1,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de agente de reticulación que resulta en un pH regulado de aproximadamente 5,0. El acetilacetato de circonio (IV) en el fluido regulado a un pH de 5,0 se disolvió en una mezcla v/v 50:50 de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1, 3-dioxolam-4-metanol.

[00072] Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó presión de nitrógeno (300 psi- $2,07 \text{ MPa}$) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 200° F ($366,48 \text{ K}$). A continuación, el Fann50 se estableció para determinar la

viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 2.

- 5 [00073] La Figura 2 ilustra que el reticulador biodegradable definido en la descripción proporciona la viscosidad requerida para fluidos de fracturación regulados a condiciones de pH básicas, así como también ácidas.
- 10 [00074] Ejemplo 3. Se prepararon tres fluidos regulados que comprendían un 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) en alcohol bencílico y 7,5 gpt ($7,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de una lechada de 4 libras por galón (ppg) ($479,31 \text{ kg/m}^3$) carboximetilhidroxipropil guar (CMHPG) en aceite mineral. Se
- 15 agregaron 0,5 gpt ($0,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de BF-9L a dos de las soluciones y se reticularon con una solución de reticulador 1,5 ($1,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) y 2 gpt ($2 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) que resulta pH regulado de aproximadamente 10,0 y 9,5, respectivamente. Utilizando 2 gpt ($2 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de BF-10L, un agente regulador de una mezcla de ácido
- 20 acético y ácido acético glacial, comercialmente disponible de Baker Hughes Incorporated. El tercer fluido se reticuló con 2 gpt ($2 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) del reticulador que resulta en un pH regulado de aproximadamente 5,5 utilizando BF-10L, un agente regulador de una mezcla de ácido acético y ácido acético glacial, comercialmente
- 25 disponible de Baker Hughes Incorporated. Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó presión de nitrógeno ($300 \text{ psi} - 2,07 \text{ MPa}$) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 200° F ($366,48 \text{ K}$). A continuación, el Fann50 se

estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran en la Figura 3.

- 5 [00075] La Figura 3 ilustra que el reticulador biodegradable definido en la descripción proporciona la viscosidad requerida para los fluidos de fracturación regulados a condiciones de pH básicas, así como también ácidas.
- 10 Ejemplo 4. Se prepararon fluidos acuosos que comprendían 1,5 gpt ($1,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de 10% en peso de solución de acetilacetato de circonio (IV) disuelto en una mezcla 50:50 v/v de alcohol bencílico: 2,2-dimetil-1, 3-dioxolam-4 metanol. El fluido también contenía 17,5 gpt ($17,5 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de una emulsión inversa de un
- 15 copolímero de sulfonato de acrilamido-metil propano/ácido acrílico (AMPS/AA) y fosfonato de vinilo, descrito en la Patente Estadounidense No. 8,022,015, así como también 1 gpt ($1 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de tensoactivo (disponible comercialmente como PSA-65L de Baker Hughes Incorporated) y se reguló a un pH de 5,5 con BF-10L.
- 20 Uno de los fluidos también contenía 4 gpt ($4 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de estabilizador en gel de tiosulfato de sodio.

Los fluidos luego se colocaron en una taza de sujeción especial adherida a un modelo viscosímetro Fann50 50C. Luego se aplicó

25 presión de nitrógeno (300 psi - 2,07 MPa) en la taza que luego se redujo en un baño de aceite caliente a 350° F ($449,82 \text{ K}$). A continuación, el Fann50 se estableció para determinar la viscosidad del fluido de prueba a una velocidad de corte de 100 sec^{-1} . Las mediciones de la viscosidad de los fluidos se ilustran

en la Figura 4 que ilustra el fluido por ser una alternativa aceptable para reticuladores no biodegradables convencionales en los fluidos de fracturación.

5 [00076] Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de ejemplo de la descripción, muchas variaciones, modificaciones y/o cambios en los fluidos o los métodos de la presente descripción son posibles y dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y se pueden realizar y utilizar por un experto común en
10 la técnica sin apartarse del espíritu o enseñanzas de la descripción y el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por lo tanto, toda la materia en expuesta aquí o mostrada en los dibujos adjuntos se debe interpretar como ilustrativa, y el alcance de la descripción y las reivindicaciones adjuntas no se debe limitar a
15 las realizaciones descritas y mostradas aquí.