

DOCTORA:
EDNA MARCELA RAMÍREZ OROZCO
DIRECTORA NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF. EXPEDIENTE No.: NC2019/0014400.
SOLICITUD PATENTE: NUEVAS COMPOSICIONES DE ÁCIDOS
MODIFICADOS COMO ALTERNATIVAS A
LOS ÁCIDOS CONVENCIONALES EN LA
INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS.
SOLICITANTE: FLUID ENERGY GROUP LTD.

RESPUESTA A REQUERIMIENTO OFICIAL **OFICIO NO. 16113** NOTIFICADO EL 19
DE OCTUBRE DE 2021.

CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, mayor de edad, domiciliada en Bogotá D.C.,
identificada con cedula No 40.017.374, en mi condición de apoderada de **FLUID
ENERGY GROUP LTD**, por el presente escrito y estando dentro del término legal
para hacerlo, doy respuesta al oficio arriba referenciado, de acuerdo con lo
siguiente:

En respuesta al oficio No. 16113, a continuación, encuentran:

- i. Respuesta a los puntos del requerimiento.
 - Respuesta punto por punto a los requerimientos del examinador.
- ii. Adjunto a este memorial se presentan los siguientes documentos
 - Capitulo descriptivo modificado.
 - Capitulo reivindicatorio modificado.
 - Nuevas figuras 6, 8 a 10.
 - Comprobante de modificaciones al capítulo reivindicatorio.
 - Comprobante de modificaciones al capítulo descriptivo.

1. **De la solicitud de patente.**

Título:

- Manifiesta el examinador que el título de la invención no se relaciona con el objeto de la solicitud contenido en la descripción y las reivindicaciones. Recomienda el examinador modificar el título de la invención por el siguiente:

COMPOSICIONES DE ÁCIDOS MINERALES Y ALCANOLAMINA COMO ALTERNATIVAS A LOS ÁCIDOS CONVENCIONALES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

El solicitante está de acuerdo con la segunda modificación planteada por el examinador por lo que solicita modificar el actual título de la invención por el título propuesto por el examinador.

Reivindicaciones:

- El examinador objeta el capítulo reivindicatorio porque el mismo menciona la expresión "*composición acuosa de ácido modificado*" la cual no es clara ya que en criterio del examinador la solicitud no enseña un método para modificar un ácido.

El solicitante quisiera manifestar su desacuerdo con la objeción realizada por el examinador. Para el solicitante es claro que la persona versada en la materia, al leer la descripción de la presente invención, entendería claramente lo que significa este término. A lo largo del capítulo descriptivo se encuentre el soporte técnico a dicho término, por ejemplo, en la sección "SUMARIO DE LA INVENCION" que establece el significado y las ventajas de los ácidos modificados y sus soluciones acuosas.

- El examinador objeta las reivindicaciones 1 a 6 porque dichas reivindicaciones contienen la expresión “no más de” la cual no es concisa, por cuanto el alcance de la solicitud no se encuentra debidamente limitado.

El solicitante ha modificado el pliego reivindicatorio eliminado la expresión objetada y ha definido rangos para las relaciones molares.

- El examinador objeta las reivindicaciones 2 y 11 porque dichas reivindicaciones tienen el mismo alcance cuando el ácido mineral seleccionado es HCl.

El solicitante ha eliminado la reivindicación 11 para evitar la duplicidad de alcance.

- El examinador objeta la concisión del capítulo reivindicatorio puesto que el mismo presenta 2 reivindicaciones independientes de producto (1 y 2).

El solicitante ha eliminado la antigua reivindicación 1 para evitar la falta de concisión.

- El examinador objeta las reivindicaciones 1, 2, 13 y 16 porque dichas reivindicaciones mencionan los siguientes términos que son genéricos e incluyen una cantidad indeterminada de posibles compuestos que no están comprendidos dentro del objeto de la solicitud, y que, dada la complejidad, no se permite determinar de forma precisa el alcance de lo que se quiere proteger.

Reivindicación 1 y 2

“ácido mineral” y “alcanolamina”

Reivindicación 13

“alcohol o derivado del mismo”

Reivindicación 16

“alcohol alquílinico”

El solicitante ha eliminado el término “ácido mineral” del pliego reivindicatorio. Sin embargo, con respecto a los otros términos objetados (alcanolamina, alcohol o derivado del mismo y alcohol alquínilico), para el solicitante es claro que la persona versada en la materia, al leer la descripción de la presente invención, comprendería claramente lo que significan estos términos. El apoyo para ellos se encuentra la definición de dichos compuestos en las páginas 13 (alcanolamina) y 14 (alcohol o derivado del mismo y alcohol alquínilico).

- El examinador objeta las reivindicaciones 10 y 12 presentan el mismo alcance.

El solicitante ha eliminado la antigua reivindicación 12.

Descripción:

- El examinador objeta la descripción porque presenta las unidades de medida “mils”, “lb/ft²” (Tabla 3 a 23) “psi” las cuales no corresponden a unidades del sistema métrico.

El solicitante ha modificado la descripción haciendo las respectivas correcciones solicitadas por el examinador.

- El examinador objeta la descripción porque la tabla 25 se refiere a un “Volumen de” pero está cortado y no permite entender la materia.

El solicitante ha modificado la descripción haciendo las respectivas correcciones solicitadas por el examinador.

Dibujos

- El examinador objeta las figuras 6 y 8 a 10 tienen las unidades de medida “Gal/ft” las cuales no corresponden al sistema internacional. Se recomienda corregir las figuras para ajustar las unidades al sistema internacional.

El solicitante adjunta, a este memorial de respuesta, nuevas figuras 6, 8 y 10 con las unidades en sistema internacional.

2. Determinación de Estado de la técnica:

Como resultado del examen de patentabilidad el examinador encontró los siguientes documentos relevante:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D3	D. Jayaperumal et. Al. “Anti-corrosion Methods and Materials”	“Inhibition effect of ethanolamines on oil well tubular material in hydrochloric acid”	1 de diciembre de 2000
D4	I. A Akpan y N.O. Offiong “Chemistry and Materials Research”	“Effect of Ethanolamine and Ethylamine on the Entropy Content of the Corrosion of Mild Steel in Tetraoxosulphate (VI) acid Solution”	2012

3. Examen de patentabilidad

Novedad:

El examinador inicia el examen de novedad realizando una comparación entre la reivindicación 1 de la presente invención (expediente NC2019/0014400) con la materia técnica revela en el D3 y D4. Como resultado de esta comparación el examinador manifiesta que la composición de la reivindicación 1 habían sido

divulgadas previamente en D3 y D4, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva.

Continúa el examinador manifestando que D3 enseña una composición que comprende 15% de HCl, lo cual equivale a 4.11×10^{-3} moles de HCl, y 2% de MEA, lo cual equivale a 3.27×10^{-4} moles de MEA. Al dividir las moles de HCl por las moles de MEA obtenemos una relación molar de 12,5:1 de HCL a MEA.

Así mismo manifiesta el examinador que D4 enseña una composición que comprende H_2SO_4 1M y ETA 0.1136 M, lo cual corresponde a una relación molar entre el ácido mineral (H_2SO_4) y la alcanolamina (ETA) de 8,8:1.

Continúa el examinador manifestando que las reivindicaciones 7, 8, 9 y 11 carecen de novedad frente a las enseñanzas de D3 (Tabla 1, Tabla 2, y Tabla 3) y D4.

Finaliza el examinador manifestando que la reivindicación 2 tampoco es novedosa a la luz de la materia técnica revelada en la Tabla 2 de D3.

El solicitante quisiera manifestar su desacuerdo con las objeciones realizadas por el examinador.

En respuesta a la objeción de novedad realizada por el examinador a la luz del documento D3, el Solicitante modificó la nueva reivindicación 1 limitando el alcance de las relaciones molares a un rango establecido de 3:1 a 10:1 HCl:alcanolamina.

Con respecto a las preocupaciones del examinador referente la falta de una característica de la composición que lo lleva a ser un resultado técnico con respecto a la limitación de la estabilidad de la temperatura. El solicitante quisiera señalar que las modificaciones realizadas anteriormente distinguen claramente la presente invención del estado de la técnica D3 sobre la base de que la relación reclamada la cual no se divulga ni sugiere en D3. Adicionalmente es importante

mentar que las pruebas de corrosión en D3, se llevan a cabo a temperatura ambiente y los resultados, en consecuencia, no son convincentes ya que el propósito de las composiciones reivindicadas en la presente invención es que las mismas se puedan usar a temperaturas que superan con creces la temperatura ambiente. En este sentido, las temperaturas a las que se ensayaron las composiciones reivindicadas oscilan entre 90°C y 150°C.

Adicionalmente, D3 no revela o sugiere ninguna enseñanza con respecto a la estabilidad térmica de la composición reivindicada. Dado que las pruebas que se presentan (en D3) se realizaron a temperatura ambiente, para el solicitante es claro entonces que la persona versada en la materia no llegaría a la composición reivindicada a la luz de las enseñanzas reveladas en D3.

El solicitante señala que las reivindicaciones modificadas ahora solo se refieren a composiciones de ácido modificadas que comprenden HCl como ácido. A la luz de estas modificaciones, D4 ya no anticiparía la novedad de ninguna de las reivindicaciones modificadas.

En consecuencia, todas las reivindicaciones que dependan directa o indirectamente de la reivindicación 1 se deben considerar novedosas a la luz de la novedad de la nueva reivindicación 1.

Nivel Inventivo:

El examinador inicia el examen de nivel inventivo realizando una comparación entre la reivindicación 3 de la presente invención (expediente NC2019/0014400) con la materia técnica revela en el D3 y D4.

Luego de esta comparación, el examinador manifiesta que D3 corresponde al estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 3, porque divulga *“la evaluación del efecto inhibidor de las etanolaminas en material tubular de pozo de acero grado N-80 en 15% de ácido clorhídrico a temperatura*

ambiente. La eficiencia de inhibición se incrementa con un incremento en la concentración de aminas. Se encontró que la monoetanolamina era más eficaz que las otras aminas". (Resumen, D3).

El examinador manifiesta que, la diferencia técnica entre la invención definida en la reivindicación 3 de la presente invención, con las características técnicas revelada en D3, radica en que D3 no se menciona una relación molar de no más de 10:1 entre el ácido y la alcanolamina.

Manifiesta el examinador que no se evidencia un efecto asociado al incluir una relación molar de no más de 10:1 entre el ácido y la alcanolamina. (tomado del oficio No. 16113).

El examinador plantea entonces que, el problema técnico se reduce al siguiente "¿Cómo modificar la composición conocida en D3 con el fin de obtener una composición alternativa?" (Tomado del oficio N.º 16113).

Manifiesta el examinador que, el incluir una relación molar de no más de 10:1 entre el ácido y la alcanolamina para obtener la composición reclamada, ya está divulgado en el D4. Para soportar este argumento el examinador cita la tabla 1 de D4.

Manifiesta el examiandor que *"los resultados de D4 sustentan un efecto técnico asociado con el uso de ácido sulfúrico y etanolamina en una proporción molar inferior a 10:1, el técnico medio se vería motivado por dichos resultados a probar relaciones molares diferentes, con el objeto de mantener la acidez de la composición al tiempo que se asegura la capacidad inhibidora de la corrosión proporcionada por la etanolamina"* (Tomado del oficio N.º 16113).

De acuerdo con el anterior análisis, manifiesta el examinador que, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada por las enseñanzas de D4 a

emplear relaciones molares menores a las de D3 para así llegar al objeto de la reivindicación 3. Por lo cual se considera obvia.

Por último, menciona el examinador que las reivindicaciones dependientes 4, 5, 6, 10, 12 – 22 no mencionan características técnicas que puedan aportar en forma alguna al nivel inventivo de la presente invención.

El solicitante quisiera manifestar su desacuerdo con los argumentos y el análisis realizado por el examinador y por tanto entrega los siguientes argumentos en defensa del nivel inventivo de la presente invención.

El solicitante quisiera manifestar que la reivindicación 1 se modificó y limito para definir de mejor manera la invención a reivindicar.

El solicitante quisiera manifestar que D3 utiliza un 2 % de inhibidor de corrosión en las pruebas realizadas a temperaturas de 30°C. Es importante tener en cuenta que no se conocen pozos que tengan una temperatura en el fondo del pozo de 30 °C, por lo que esta prueba no es útil ni representa las condiciones del pozo que se encuentran comúnmente en la industria del petróleo y el gas. El solicitante quisiera señalar que, por lo general, las temperaturas en el fondo de un pozo oscilan entre 70 y 150 °C.

Además, el Solicitante desea señalar que al revisar D3, el aumento de la eficiencia inhibidora entre 0,5 % y 2 % para cada uno de los compuestos probados (ver la tabla 1 de D3) solo produce aumentos marginales de la eficiencia inhibidora de la corrosión a 30 °C. A la luz de estos datos, el experto en la materia no se sentiría motivado a utilizar este tipo de inhibidor de corrosión para operaciones de petróleo y gas, ya que el 2 % ya es un contenido muy alto de inhibidor de corrosión y no proporciona un buen efecto de inhibición de la corrosión a condiciones de temperaturas extremadamente bajas, las cuales no son representativas de las condiciones de los yacimientos petrolíferos (como se mencionó anteriormente).

Con respecto a D4, los argumentos anteriormente mencionados son similarmente aplicables, en medida en que las pruebas, en D4, se realizaron a una temperatura de 25°C. Adicionalmente, el ácido utilizado en D4 fue H_2SO_4 en concentración de 1N. Los datos obtenidos de las pruebas, como se establece en la Tabla 2, proporcionan una eficiencia inhibitoria (IE) y una tasa de corrosión (CR) muy bajas, especialmente dado que la prueba se llevó a cabo a una temperatura de solo 25°C.

El solicitante también quisiera reiterar que las conclusiones de D4 fueron que la etilamina logró mejores resultados para IE y CR que la etanolamina, por lo que parece evidente que, para una persona versada en la materia, el uso de monoetanolamina no sería deseable como inhibidor de corrosión a la luz de los datos presentados en D4.

Con respecto al punto sobre la diferencia entre la materia técnica revelada en D4 con respecto a las proporciones de HCl y MEA, el solicitante quisiera señalar que D4 no revela enseñanzas sobre HCl sino sobre H_2SO_4 . Si bien se señala que la proporción de 2,27:1 (H_2SO_4 :MEA) afecta la novedad de una proporción de 3:1 lo que el examinador no apreciar, y lo que ni siquiera se revela en D4, es el poder de disolución de una composición de ácido modificada como el que se define en la presente invención (HCl:MEA). Si la cantidad de MEA es demasiado alta en comparación con la cantidad de ácido, el ácido modificado perderá la funcionalidad para la que fue diseñado. La presente invención ha estudiado cuidadosa y minuciosamente los ácidos modificados como se reivindica en el nuevo pliego reivindicatorio y, sobre la base del análisis de una serie de factores, ha llegado a la conclusión de que los ácidos modificados que contienen un ácido y una alcanolamina en una proporción molar que varía de 3:1 a 10:1 no solo era novedoso a la luz del estado de la técnica, sino también inventivo (no obvio). A saber, el Solicitante ha estudiado la corrosión de metales (tablas 3 a 23), poder de disolución (tablas 24 y 25), seguridad dérmica, pruebas de estabilidad, así como control de sulfuro de hierro (tabla 27). El solicitante afirma que ninguna de esta información puede obtenerse de D3 o D4, ni D3 y D4 proporcionan ninguna indicación de características favorables para su composición. De acuerdo con lo

anterior, para el Solicitante es claro que para la persona versada en la materia no podría haber llegado a las composiciones reivindicadas sobre la base de las enseñanzas de D3 y D4.

A la luz de estos resultados, el solicitante quisiera manifestar que el experto en la materia no estaría motivado, al leer D3 y/o D4, en desarrollar una composición ácida acuosa utilizada para operaciones petroleras que contenga HCl y una alcanolamina en las proporciones que se reivindican en el nuevo pliego reivindicatorio que se presenta junto a este memorial de respuesta.

Así, se solicita al examinador que, en base a estos argumentos, reconsidere las objeciones relativas a la novedad y el nivel inventivo de la presente invención.

Por todo lo dicho, solicitamos que la Superintendencia de Industria y Comercio admita las modificaciones que se han facilitado, las cuales no amplían materia y subsanan las objeciones realizadas por el examinador. Asimismo, solicitamos que continúe el trámite con normalidad y se proceda con la concesión del Derecho sobre la Patente de la referencia.

Para efectos de notificaciones, recibiré estas vía internet al correo electrónico claudia.caro@ponsip.com, en la secretaría de esa Dirección y/o en la de la Delegatura de Propiedad Intelectual o en mi oficina de abogados de la Calle 94 A No 11A-32 Oficina 306 de la ciudad de Bogotá.

Agradezco su atención.



CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ

CC No 40.017.374 de Tunja

T.P. No 36.448 del C.S de la J.

Adjunto lo anunciado.

NUEVAS COMPOSICIONES DE ÁCIDOS MODIFICADOS COMO ALTERNATIVAS A LOS ÁCIDOS CONVENCIONALES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 Esta invención se refiere a composiciones para su uso en la realización de diversas aplicaciones en diversas industrias, que incluyen pero no se limitan a la industria del petróleo y gas, más específicamente se refiere al uso de alcanolaminas para crear una composición acuosa de ácidos modificados como alternativa a los ácidos minerales y orgánicos convencionales para su uso en una amplia gama de temperaturas y aplicaciones.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En la industria del petróleo y el gas, la estimulación con un ácido se realiza en un pozo para iniciar, aumentar o restaurar la producción. En algunos casos, un pozo inicialmente exhibe baja permeabilidad, y se emplea estimulación para comenzar la producción desde el yacimiento. En otros
15 casos, la estimulación o remediación se usa para reanimar aún más la permeabilidad y el flujo de un pozo ya existente que se ha vuelto poco productivo debido a problemas de incrustaciones, daños en el pozo o agotamiento del yacimiento.

La acidificación es un tipo de tratamiento de estimulación que se realiza por encima o por debajo de la presión de fractura del yacimiento en un esfuerzo por iniciar, restaurar o aumentar la
20 permeabilidad natural del yacimiento. La acidificación se logra mediante bombeo de ácido, predominantemente ácido clorhídrico, al pozo para disolver típicamente piedra caliza, dolomita y cemento de calcita entre los granos de sedimento insolubles en ácido de las rocas del yacimiento o para tratar la acumulación de incrustaciones.

Hay tres tipos principales de aplicaciones ácidas: acidificación matricial, fractura ácida y ruptura o
25 acidificación perforante (bombeada antes de una operación de fracturación con ácido o almohadilla de fractura no ácida para ayudar con la ruptura de la formación (reducir las presiones de fractura, aumentar las tasas de alimentación), así como también limpiar el cemento sobrante en el pozo o perforaciones. Se realiza un tratamiento ácido matricial cuando se bombea ácido en el pozo y en los poros de la formación del yacimiento por debajo de la presión de fractura de la formación. En esta
30 forma de estimulación, los ácidos disuelven la formación de sedimentos y/o de sólidos de lodo que inhiben la permeabilidad de la roca, agrandan los poros naturales del yacimiento (agujeros de gusano) y estimulan el flujo de hidrocarburos hacia el pozo para su recuperación. Si bien la

acidificación matricial se realiza a una presión lo suficientemente baja como para evitar la fractura ácida de la roca del yacimiento, la fractura implica bombear ácido al pozo a una presión muy alta, lo que fractura físicamente la roca del yacimiento y graba la porción reactiva ácida de la formación. Este tipo de tratamiento con ácido forma canales o fracturas grabadas con ácido a través de las cuales pueden fluir los hidrocarburos, además de formar una serie de agujeros de gusano. En algunos casos, se introduce un agente sustentante en el fluido que ayuda a abrir las fracturas, lo que mejora aún más el flujo de hidrocarburos hacia el pozo.

El tipo más común de ácido empleado en los pozos para estimular la producción o realizar trabajos de reparación es el ácido clorhídrico (HCl), que es útil para estimular los yacimientos de carbonato.

Algunos de los principales desafíos que enfrenta la industria del petróleo y el gas por el uso del ácido clorhídrico incluyen los siguientes: niveles extremadamente altos de corrosión (que se contrarresta con la adición de inhibidores de corrosión tipo ‘película’) que generalmente son tóxicos y perjudiciales para los seres humanos y la vida silvestre, el medio ambiente y el equipamiento). Las reacciones entre los ácidos minerales y varios tipos de metales pueden variar mucho, pero los metales más blandos, tales como el aluminio y el magnesio, son muy susceptibles a los efectos importantes que causan daños inmediatos. El ácido clorhídrico produce gas cloruro de hidrógeno que es tóxico (potencialmente mortal) y corrosivo para la piel, los ojos y los metales. A niveles superiores a 50 ppm (partes por millón) puede ser inmediatamente peligroso para la vida y la salud (IDHL). A niveles de 1300-2000 ppm, la muerte puede ocurrir en 2-3 minutos.

Los efectos ambientales inherentes (esterilidad orgánica, envenenamiento de la vida silvestre, etc.) de los ácidos en el caso de una liberación involuntaria o accidental en la superficie o el fondo del pozo en acuíferos u otras fuentes de agua son devastadores y pueden causar una reducción significativa del pH de los mismos y pueden aumentar sustancialmente la toxicidad y potencialmente podría causar un sacrificio masivo de especies acuáticas y envenenamiento potencial de seres humanos o ganado y vida silvestre expuestos a/o que beben el agua. Una liberación involuntaria en la superficie puede provocar además la liberación de gas cloruro de hidrógeno, lo que potencialmente pone en peligro la salud humana y animal. Este es un evento común en sitios de gran almacenamiento cuando los tanques se fracturan o tienen fugas o durante accidentes de tránsito con camiones que manejan HCl. Típicamente, si está cerca del público, deben evacuarse grandes áreas después del evento y debe implementarse un plan de evacuación de emergencia integral y costoso antes de la aprobación de dichas áreas de almacenamiento. Debido a su naturaleza ácida, el cloruro de hidrógeno gaseoso también es corrosivo, particularmente en presencia de humedad.

La incapacidad de los ácidos minerales con aditivos comunes para el control de la corrosión y sus mezclas para biodegradarse naturalmente resulta en costos de limpieza y recuperación de altos precios para el operador en caso de que ocurra una liberación involuntaria. Además, los humos tóxicos producidos por ácidos minerales y algunos orgánicos son perjudiciales para los seres humanos/animales y son altamente corrosivos y/o producen vapores potencialmente explosivos, tóxicos y/o corrosivos. Los requisitos de transporte y almacenamiento de ácidos son restrictivos y complicados. También, los peligros que rodean la exposición del personal que maneja la mezcla de dichos productos peligrosos restringen su uso/implementación en áreas de alto riesgo, tales como dentro de los límites de la ciudad y áreas ambientalmente sensibles como la costa

5 Otra preocupación es el potencial de incidentes de exposición en lugares debido a los altos niveles de corrosión, incluso a temperatura ambiente, de ácidos que causan posibles fallas en los tanques de almacenamiento y/o fallas en los equipos de despliegue, es decir, tuberías en espiral o fallas de hierro a alta presión causadas por altas tasas de corrosión (picaduras, grietas, poros y fallas mayores). Otras preocupaciones incluyen: fallas en el equipo del fondo del pozo debido a la corrosión, lo que hace
15 que el operador tenga que ejecutar una reparación y reemplazar las bombas, tubos, cables, obturadores, etc del fondo del pozo; resistencia o nivel de calidad inconsistente de ácidos minerales y orgánicos; posibles problemas de suministro basados en los niveles de producción industrial; altos niveles de corrosión en los equipos de bombeo de superficie que resultan en costosos niveles de reparación y mantenimiento para operadores y compañías de servicios; el requerimiento de equipos
20 especializados diseñados específicamente para bombear ácidos lo que incrementa en gran medida los gastos de capital de operadores y compañías de servicios; y la imposibilidad de obtener un producto terminado localmente o muy cerca de su uso final; dificultades de transporte y almacenamiento en el sitio.

Típicamente, los ácidos se producen en áreas industriales de países ubicados a cierta distancia de las
25 áreas productoras de petróleo y gas, pueden requerirse además hasta 10 aditivos para controlar diversos aspectos de las propiedades de los ácidos, lo que adiciona complicaciones en la logística de manipulación y envío. Es muy ventajoso tener una alternativa que requiera aditivos mínimos.

Las tasas extremadamente altas de corrosión y reacción con el aumento de la temperatura hacen que los ácidos minerales convencionales se gasten/reaccionen o se “neutralicen” antes de lograr el efecto
30 deseado, tal como penetrar profundamente en una formación de petróleo o gas para aumentar el agujero de gusano o la “ruta” grabada eficazmente para permitir que el producto de petróleo fluya libremente en el pozo. Como otro ejemplo, el ácido clorhídrico puede utilizarse en un intento de

liberar la tubería de perforación atascada en algunas situaciones. Antes de llegar a la profundidad requerida para disolver la formación que ha provocado que el conducto/la tubería se atasque, muchos ácidos se gastan o se neutralizan en la formación más cercana a la superficie debido al aumento de la temperatura del fondo del pozo y en gran medida al aumento de la tasa de reacción, por lo que es

5 ventajoso tener una alternativa que gaste o reaccione de manera más metódica que permita que el lodo se trate con una solución que aún esté activa, que permita que el conducto/la tubería se libere. Cuando se usan para tratar problemas de incrustaciones en los equipos de superficie debido a la precipitación mineral de agua producida o inyectada, los ácidos convencionales se exponen a dispositivos humanos y mecánicos, así como también a equipos costosos que causan un mayor riesgo

10 y costo para el operador en caso de problemas relacionados con la corrosión. Cuando se mezclan con bases o fluidos de pH más alto o incluso agua, los ácidos fuertes crearán una gran cantidad de energía térmica (reacción exotérmica) lo que provoca posibles problemas de seguridad y daños del equipamiento, los ácidos típicamente deben mezclarse con agua dulce (debido a su intolerancia de agua altamente salina, que provoca la precipitación potencial de minerales) a la concentración

15 deseada que requiere que las compañías mezclen previamente fuera del sitio en lugar de mezclar en el sitio con agua marina o producida, lo que aumenta los costos asociados con el transporte. Los ácidos minerales convencionales usados en una situación de control de pH pueden provocar una degradación rápida de ciertos polímeros/aditivos que requieren un aumento de las cargas o productos químicos para contrarrestar estos efectos negativos. Muchas áreas de operaciones en alta mar tienen

20 reglas regulatorias muy estrictas con respecto al transporte/manejo y despliegue de ácidos que provocan una mayor responsabilidad y costos para el operador. Cuando se usa un ácido para decapar tuberías o conductos, debe prestarse mucha atención al proceso debido a los altos niveles de corrosión, a medida que aumentan las temperaturas, los aditivos típicos usados para controlar los niveles de corrosión en los sistemas ácidos comienzan a degradarse muy rápidamente (debido a

25 inhibidores de “decapado” en el acero o por desvío en aplicaciones de altas tasas) lo que provoca que los ácidos se vuelvan muy corrosivos y que resulta en daño de los equipos/tubulares del fondo de pozo. Los ácidos convencionales pueden ser dañinos para muchos elastómeros y/o sellos que se encuentran en la industria del petróleo y el gas, como los que se encuentran en los preventivos de soplado (BOP)/herramientas de fondo de pozo/obturadores/bombas sumergibles/sellos, etc. Además

30 tener que lidiar con el ácido gastado durante el proceso de retrolavado es muy costoso, ya que estos ácidos típicamente aún tienen un pH bajo y se mantienen tóxicos y corrosivos. Es ventajoso tener una mezcla ácida que pueda exportarse a las instalaciones de producción a través de tuberías que,

una vez gastadas o aplicadas, es mucho más alta que la del HCl gastado, lo que reduce los costos/tarifas de evacuación. Además, los ácidos minerales típicamente precipitarán el hierro y/o los minerales solubilizados durante la operación a medida que el pH del ácido gastado aumente lo que provoca desbalance en la instalación y pérdida de producción. Es ventajoso tener un ácido fuerte que mantenga estos minerales y metales solubilizados en solución incluso cuando el pH aumente drásticamente cerca o por encima de un estado neutral, lo que reduce en gran medida la necesidad de eliminar los ácidos gastados y permite que se procesen y traten en una manera más económica. Los ácidos se usan en el desempeño de muchas operaciones en la industria del petróleo y el gas y se consideran necesarios para lograr la producción deseada de varios pozos de petróleo y equipamiento asociado, mantener sus respectivos sistemas y ayudar en ciertas funciones operativas de perforación, reparación y finalización (es decir, liberación tubería atascada, tratamientos de torta de filtro, tratamientos de estimulación y de incrustaciones). Los peligros asociados con el uso de ácidos minerales son expansivos y, por lo tanto, es deseable mitigarlos a través de controles, ya sean de ingeniería química o mecánica.

Eliminar o incluso simplemente reducir los efectos negativos de los ácidos fuertes mientras se mantiene su utilidad es una lucha y un riesgo para la industria. A medida que aumenta la demanda pública y del gobierno por el uso de productos menos peligrosos, las compañías buscan alternativas que realicen la función requerida sin todos o la mayoría de los inconvenientes asociados con el uso de ácidos convencionales.

Si bien algunos ácidos modificados han superado algunos problemas derivados del uso de ácidos fuertes, su reactividad se convierte en una preocupación para el usuario que, en algunos casos, necesitaría un ácido de acción rápida tal como un ácido mineral convencional como HCl al 15%, comúnmente utilizado como un ácido de tratamiento perforante. El equilibrio cuidadoso de una mayor seguridad (es decir, menos humos o presión de vapor menos corrosivo para el metal y el tejido dérmico, problemas de transporte) mientras se mantiene un tiempo de reacción rápido es un desafío para los operadores.

Existe una gama de técnicas de fracturación hidráulica y pueden aplicarse varios enfoques diferentes dentro de un área específica. Los programas de fracturación hidráulica y la composición del fluido de fractura varían basado en los requisitos de ingeniería específicos de la formación, la mineralogía del pozo, la porosidad y la permeabilidad y la localización. Sin embargo, las técnicas de fracturación a base de agua típicamente requieren las siguientes cuatro etapas: la etapa de ácido perforante o de ruptura; la etapa de relleno; la etapa del agente sustentante; y la etapa de descarga. En la etapa

perforante, que comúnmente se conoce como etapa perforante ácida, los operadores típicamente usan de 10% a 15% de ácido clorhídrico, lo más preferido es 15% de ácido clorhídrico debido a la naturaleza altamente reactiva del ácido que reduce el tiempo requerido para iniciar la tasa de alimentación preferida. El propósito de un ácido perforante es limpiar los desechos que están presentes en las perforaciones del pozo y ayuda a iniciar la siguiente etapa del tratamiento de fracturas a presiones más bajas, lo que proporciona una vía clara para que los fluidos de fractura accedan a la formación. En la segunda etapa, la etapa de relleno, se inyecta fluido en el pozo para romper o fracturar la formación e iniciar la fracturación hidráulica de la formación objetivo. No se usa agente sustentante durante esta etapa. En la tercera etapa, la etapa de agente sustentante, se inyecta una mezcla de agua y agente sustentante (más comúnmente arena natural o agente sustentante sintético de alta resistencia) en el pozo. El agente sustentante se transporta por el fluido gelificado o viscoso (denominado además fluido de fracturación) en la formación y se deposita. El agente sustentante permanece en la formación para mantener abiertas las fracturas mientras se reduce la presión y se elimina el fluido y el exceso de agente sustentante de la formación. El agente sustentante que queda en la formación permite que la formación mantenga su nueva permeabilidad incrementada. Por último, la etapa de descarga implica la inyección de un gran volumen de agua dulce para bombear por el pozo para descargar el exceso de agente sustentante sobrante que aún podría residir dentro del pozo.

Varias operaciones en la industria petrolera exponen los fluidos a temperaturas muy altas (algunas de hasta y por encima de 190°C), las composiciones usadas en estas diversas operaciones deben soportar altas temperaturas sin perder su efectividad general. Además estas composiciones deben poder aplicarse en operaciones en un amplio intervalo de temperaturas sin afectar o corroer o al menos mínimamente el equipo con el que entra en contacto en comparación con un ácido mineral convencional cuyo efecto de corrosión a temperaturas ultra altas son muy difíciles y caras de controlar.

Muchos países que bordean las aguas donde se realizan rutinariamente perforaciones y producción en alta mar han puesto en vigor una serie de regulaciones y parámetros operativos destinados a minimizar el impacto de la exposición ambiental y humana. Estas regulaciones/procedimientos incluyen la prohibición y/o regulación de ciertos productos químicos que pueden ser dañinos para la vida marina y/o el medio ambiente. Para superar estas regulaciones muy restrictivas, muchas compañías petroleras emplean programas de contención muy costosos para el manejo de ciertos

productos químicos, tal como los ácidos, que tienen una amplia gama de usos en la industria de la exploración y producción de petróleo y gas.

Los ácidos usados convencionalmente en varias operaciones de petróleo y gas pueden exponerse a temperaturas de hasta 190°C o más. A estas temperaturas, su reactividad y propiedades corrosivas aumentan exponencialmente y, como tal, su eficacia económica disminuye considerablemente. La corrosión es una de las principales preocupaciones a altas temperaturas y es difícil y costoso de controlar con química adicional, si es que se puede controlar del todo. En algunas situaciones, debe utilizarse un procedimiento mecánico en lugar de una solución química debido a restricciones de temperatura o sistemas de ácidos exóticos muy caros que no están ampliamente disponibles en el mercado.

Los ácidos modificados y sintéticos desarrollados y actualmente patentados, tal como los que contienen componentes principales de urea y ácido clorhídrico, tienen como objetivo aumentar la seguridad del personal, reducir los efectos de corrosión, ralentizar la tasa de reacción y reducir la toxicidad del HCl. Sin embargo, se ha encontrado que a temperaturas superiores a 90-100°C el componente de urea en un ácido sintético o modificado que contiene dicho compuesto tiende a descomponerse en última instancia y producir amoníaco y dióxido de carbono como un subproducto de la descomposición. El componente de amoníaco neutralizará el componente ácido del HCl y hará que el producto no sea reactivo o neutro. Además, existe el riesgo de daños en el pozo y/o en la formación debido a la precipitación mineral no controlada previamente solubilizada debido al aumento en el pH causado principalmente por la formación de amoníaco durante la fase de descomposición.

El documento US 20160032176 A1 describe métodos para tratar pozos subterráneos en los que la formación productora es un carbonato que comprende preparar un fluido de tratamiento que comprende cualquiera de: (a) una solución acuosa de un polímero que reacciona con un catión multivalente; (b) una solución que comprende un ácido graso y una etanolamina; (c) una solución ácida acuosa de uno o más compuestos cuyas sales de calcio son insolubles; o (d) una solución acuosa que comprende urea o derivados de alcano de la misma o ambos y polivinilpirrolidona (PVP). Se establece que el fluido de tratamiento se coloca en el pozo de manera que la solución contacte la formación de carbonato a una presión inferior a la presión de fracturación. Además, se establece que el fluido de tratamiento puede reaccionar con la formación de carbonato, mediante deposición así de una película sobre la superficie de formación o parte de la superficie de formación. Después se coloca

una solución ácida en el pozo de manera que el ácido contacte la formación de carbonato a una presión inferior a la presión de fracturación.

A pesar de la técnica anterior y a la luz de los desafíos sustanciales provocados por el uso de ácidos en operaciones de petróleo y gas a altas temperaturas, aún existe una necesidad crítica de encontrar

5 una alternativa a los ácidos sintéticos o acomplejados/modificados conocidos que se mantendrán estables por encima de las temperaturas de 90-100°C a la vez que proporcionen la seguridad y menores efectos de corrosión de un ácido modificado y tengan un rendimiento comparable al de un ácido convencional como el HCl. Los inventores han descubierto de manera sorprendente e inesperada que al combinar una alcanolamina con ácido clorhídrico en relaciones apropiadas, puede
10 obtenerse una alternativa más segura a este popular ácido mineral convencional (HCl), al tiempo que se mantienen sustancialmente las propiedades de rendimiento del ácido, cuya utilidad por consiguiente se mantiene en operaciones de petróleo y gas y que es de precio competitivo y amplia disponibilidad.

En consecuencia, todavía existe la necesidad de composiciones de ácidos fuertes más seguras y
15 técnicamente más avanzadas para su uso en diversas aplicaciones y temperaturas de la industria petrolera y que puedan disminuir/minimizar o eliminar una serie de peligros asociados y/o problemas operativos, tales como altas tasas de corrosión y/o seguridad pero no necesariamente limitado a los mismos.

Se descubrió que las composiciones de acuerdo con la presente invención exhiben estabilidad para
20 operaciones a temperatura elevada (por encima de 90°C y hasta 190°C) y, por lo tanto, las hacen útiles en la industria del petróleo y el gas para todas las aplicaciones donde se requiere un ácido y proporciona a los operadores la capacidad de tratar las terminaciones a altas temperaturas y las operaciones de mantenimiento/producción con una tecnología que proporciona un nivel de seguridad, ventajas técnicas y baja corrosión, cuya combinación es rara o desconocida en la industria
25 hasta ahora. La composición de acuerdo con la presente invención puede usarse idealmente en operaciones de campos petroleros, que incluyen pero sin limitarse a: ácido perforante de ruptura, operaciones de fracturación ácida, tratamientos de pozos de evacuación por inyección, tratamientos de incrustaciones por inyección cíclica de vapor (CSS) a alta temperatura, tratamientos de incrustaciones por drenaje gravitacional asistido con vapor (SAGD), tratamientos de incrustaciones
30 de equipos de superficie y subterráneos y de tuberías e instalaciones, tratamientos de costra de lodo, decapado de tubos o metales, operaciones de acidificación matricial, estimulaciones, fracturación, impregnación, inyección forzada con cemento, control de pH de fluidos, operaciones de tuberías

atascadas y lavados, impregnaciones e inyección forzada con ácidos de tuberías en espiral. El uso más preferido de una composición de acuerdo con la presente invención es para ácido perforante, trabajo de recuperación y tratamientos a escala SAGD y con vapor cíclico a alta temperatura.

5 SUMARIO DE LA INVENCION

Las composiciones de acuerdo con la presente invención se han desarrollado para la industria del petróleo y el gas y sus aplicaciones asociadas, al abordar los problemas de corrosión, logística y manipulación, exposición humana y ambiental, tasas de reacción, niveles de toxicidad, tendencias de biodegradación y compatibilidades de formación/fluidos y compatibilidades operativas de instalaciones y/o producción y tratamiento de aguas.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición ácida modificada que pueda usarse en una amplia gama de aplicaciones en la industria del petróleo y el gas y que exhiba propiedades ventajosas sobre las composiciones conocidas. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición ácida modificada que comprende: un ácido fuerte y una alcanolamina en una relación molar de no más de 15:1; preferentemente en una relación molar no mayor de 10:1, con mayor preferencia en una relación molar no mayor de 8:1; aún con mayor preferencia en una relación molar de no más de 5:1; aún con mayor preferencia en una relación molar de no más de 4.1:1; y aún con mayor preferencia en una relación molar de no más de 3:1. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición ácida modificada que comprende: un ácido fuerte y una alcanolamina en una relación molar que varía de 3:1 a 15:1, preferentemente de 3:1 a 10:1; con mayor preferencia de 4:1 a 8:1, además preferentemente de 5:1 a 6.5:1.

Las modalidades preferidas de la presente invención proporcionan una composición ácida modificada que, con el uso apropiado, da como resultado una tasa de corrosión muy baja en equipamiento y herramientas de fondo de pozo de los tubulares de la industria del petróleo y gas.

De acuerdo con un método preferido de la presente invención, se proporciona una composición ácida modificada para uso en la industria del petróleo que es biodegradable. De acuerdo con un método preferido de la presente invención, se proporciona una composición ácida modificada para uso en la industria del petróleo que proporcionará una estabilidad térmica a temperaturas por encima de 90°C y hasta 190°C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que suministra protección contra la corrosión en un límite aceptable de campo petrolero a temperaturas que varían hasta 190°C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición
5 acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que tiene una reactividad exotérmica mínima durante el proceso de dilución o tras la dilución con agua.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que es compatible con los aditivos ácidos existentes en la industria.

10 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en operaciones de la industria del petróleo que es inmediatamente reactiva al contacto/aplicación con sales o formaciones a base de calcio.

De acuerdo con un método preferido de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que da como resultado menos
15 erosión involuntaria cerca del pozo o disolución facial debido a una donación de protones de hidrógeno más controlada. Esto, a su vez, da como resultado una penetración más profunda y óptima de la formación y propiedades de perforación de gusanos, una mayor permeabilidad y reduce el potencial de comunicación zonal durante un tratamiento de aplicación de aislamiento mecánico de 'agujero abierto' típico. Cuando un ácido altamente reactivo, como el ácido clorhídrico, se despliega
20 en un pozo que tiene obturadores de orificios abiertos para el aislamiento (sin revestimiento), existe el potencial de causar una pérdida de resistencia a la compresión cercana al pozo, lo que resulta en la comunicación entre zonas o secciones de interés, así como también la producción potencial de arena y la migración de finos. Además, los ácidos minerales convencionales comúnmente utilizados, como el ácido clorhídrico, pueden causar problemas de estabilidad en el pozo, debido a su naturaleza
25 altamente reactiva, lo que resulta en un gran potencial de aumento de las fuerzas de compresión y, por lo tanto, en un trabajo de recuperación potencialmente costoso debido al colapso de los tubulares de producción comprimidos o colapsados. Es ventajoso tener un ácido modificado con una barrera de energía de activación aumentada o un coeficiente de difusión de protones más controlado.

Por consiguiente, una modalidad preferida de la presente invención superaría al menos varios de los
30 inconvenientes encontrados en el uso de composiciones ácidas convencionales de la técnica anterior relacionadas con la industria de petróleo y gas.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria minera para los usos seleccionados del grupo que consiste en: tratar las incrustaciones y ajustar los niveles de pH en los sistemas de fluidos. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria de tratamiento de agua, cuyo uso se selecciona del grupo que consiste en: ajustar el pH y neutralizar el efluente alcalino. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria de fertilizantes/jardinería ornamental para ajustar el nivel de pH de un suelo. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además para regenerar lechos de intercambio iónico. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria de la construcción, cuyo uso se selecciona del grupo que consiste en: grabar el hormigón y limpiar el hormigón de equipos y edificios. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria de generación eléctrica, cuyo uso se selecciona del grupo que consiste en: descalcificar tuberías y equipos relacionados y descalcificar instalaciones. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse en la industria alimentaria y láctea, cuyo uso se selecciona del grupo que consiste en: fabricar proteínas, fabricar almidón, desmineralizar el suero, fabricar caseína y regenerar resinas de intercambio iónico. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria de piscinas para disminuir el pH de los fluidos. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria manufacturera para realizar una operación seleccionada del grupo que consiste en: decapar el acero y limpieza de metales. De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, la composición ácida modificada puede usarse además en la industria minorista como un aditivo de limpieza de pH bajo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La invención puede entenderse más completamente teniendo en cuenta la siguiente descripción de diversas modalidades de la invención en relación con la figura adjunta, en la que:

La figura 1 es una representación gráfica de la tasa de gasto de diversas concentraciones de una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención frente a dos concentraciones de una composición de control;

La figura 2 es una representación gráfica de la tasa de gasto/reacción de diversas concentraciones de una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención frente a dos concentraciones de una composición de control;

5 La figura 3 es una exploración por CT de varios agujeros de gusano obtenidos en función de la inyección de ácido (flujo ácido) en una formación;

La figura 4 es una representación gráfica de los resultados de las pruebas de relación de eficiencia de los agujeros de gusano mediante el uso de una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención;

10 Las figuras 5A, 5B, 5C, 5D y 5E son imágenes de los agujeros de gusano obtenidos durante la prueba de relación de eficiencia de agujeros de gusano mediante el uso de una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención;

La figura 6 es una representación gráfica de la evolución del factor de daño sobre el volumen de inyección para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%);

15 La figura 7 es una representación gráfica del índice de productividad estimulada a lo largo del tiempo para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%);

La figura 8 es una representación gráfica de la longitud de penetración del agujero de gusano sobre el volumen total de inyección para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%);

La figura 9 es una representación gráfica de la comparación del índice de productividad a factor de daño 0 para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%); y

20 La figura 10 es una representación gráfica de la comparación del índice de productividad a factor de daño 10 para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

25 La descripción que sigue, y las modalidades descritas en ella, se proporcionan a modo de ilustración de un ejemplo, o ejemplos, de modalidades particulares de los principios de la presente invención. Estos ejemplos se proporcionan con fines de explicación, y no de limitación, de esos principios y de la invención.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención se proporciona una composición ácida modificada o sintética que comprende:

30 - un ácido fuerte y una alcanolamina en una relación molar de no más de 15:1; preferentemente en una relación molar no mayor de 10:1, con mayor preferencia en una relación molar no mayor de 8:1; aún con mayor preferencia en una relación molar de no más de 5:1; incluso aún con mayor

preferencia en una relación molar de no más de 4.1:1; e incluso aún con mayor preferencia en una relación molar de no menos de 3:1.

Preferentemente, los componentes principales en términos de volumen y porcentaje en peso de la composición de la presente invención comprenden una alcanolamina y un ácido fuerte, tal como HCl, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico. Una alcanolamina de acuerdo con la presente invención contiene al menos un grupo amino, $-NH_2$, y un grupo de alcohol, $-OH$. Las alcanolaminas preferidas de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina. Más preferidas son monoetanolamina, dietanolamina. Lo más preferido es la monoetanolamina. Cuando se añade al ácido clorhídrico, se forma un aducto de ácido/base de Lewis donde el grupo amino primario actúa como una base de Lewis y el protón del HCl como ácido de Lewis. El aducto formado reduce en gran medida los efectos peligrosos del ácido clorhídrico por sí solo, tales como el efecto de presión de emisión de gases/vapor, la higroscopicidad y la naturaleza altamente corrosiva. Además se contemplan diversos ácidos orgánicos de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención.

La relación molar de los dos componentes principales puede ajustarse o determinarse en dependencia de la aplicación prevista y la capacidad de solubilización deseada. Si bien puede usarse una relación molar de HCl:MEA de 1:1, los resultados se optimizan significativamente cuando se trabaja por encima de una relación de 2:1 y preferentemente por encima de una relación de 3:1. De acuerdo con una modalidad preferida donde el ácido fuerte es HCl, puede aumentarse la relación del componente de HCl para aumentar la capacidad de solubilización de la composición al tiempo que se proporciona al menos una de las siguientes ventajas: ventajas de salud; seguridad; ambiental; y operativa sobre el ácido clorhídrico.

Mientras que una alcanolamina tal como la monoetanolamina es un compuesto conocido por el experto en la técnica, este último sabe que dicho compuesto no debe mezclarse con un ácido fuerte como el HCl. De hecho, el experto en la técnica notará, después de la revisión de la hoja de datos de seguridad DOW para monoetanolamina LFG 85, que indica que debe evitarse el contacto de este compuesto con ácidos fuertes.

Pueden incorporarse diversos inhibidores de la corrosión en una composición preferida de la presente invención que comprende un ácido fuerte y una alcanolamina para reducir la corrosión en el acero que está en contacto con la composición de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición puede comprender además compuestos orgánicos que pueden actuar como inhibidores de la corrosión seleccionados del grupo que consiste

en: alcoholes acetilénicos, aldehídos aromáticos o alifáticos (por ejemplo, aldehídos α,β -insaturados), alquilfenonas, aminas, amidas, heterociclos que contienen nitrógeno (por ejemplo, a base de imidazolina), sales de iminio, triazoles, piridina y sus derivados o sales, derivados de quinolina, derivados de tiourea, tiosemicarbazidas, tiocianatos, sales de amina cuaternaria y productos de condensación de carbonilos y aminas. Los intensificadores que pueden incorporarse en las composiciones de acuerdo con la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en: ácido fórmico, yoduro de potasio, óxido de antimonio, yoduro de cobre, yoduro de sodio, yoduro de litio, cloruro de aluminio, óxido de bismuto, cloruro de calcio, cloruro de magnesio y combinaciones de los mismos. Preferentemente, se usa un compuesto de yoduro tal como yoduro de potasio.

10 Pueden añadirse opcionalmente otros aditivos a una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención. Una lista no limitante de tales aditivos comunes incluye agentes de control de hierro (por ejemplo, agentes reductores), tensioactivos humectantes en agua, no emulsionantes, desemulsionantes, agentes espumantes, agentes antisuciedad, estabilizadores de arcilla y/o finos, inhibidores de incrustaciones, solventes mutuos, reductor de fricción.

15 Pueden usarse como inhibidores de la corrosión los alcoholes y sus derivados, tales como los alcoholes y derivados de alquino y, preferentemente, el alcohol propargílico y sus derivados. El propio alcohol propargílico se usa tradicionalmente como un inhibidor de la corrosión que funciona bien a bajas concentraciones. Sin embargo, es un producto químico muy tóxico/inflamable para manejar como concentrado, por lo que debe tenerse cuidado cuando se expone al concentrado. En la
20 composición de acuerdo con la presente invención, se prefiere usar 2-propin-1-ol, acomplejado con metiloxirano, ya que este es un derivado mucho más seguro de manejar. Basocorr[®] PP es un ejemplo de tal compuesto.

Los yoduros o yoduros metálicos tales como el yoduro de potasio, el yoduro de sodio, el yoduro cuproso y el yoduro de litio pueden usarse potencialmente como intensificadores de inhibidores de la corrosión junto con la composición de acuerdo con modalidades preferidas de la presente invención. De hecho, el yoduro de potasio es un yoduro metálico usado tradicionalmente como intensificador de inhibidores de la corrosión, sin embargo, es costoso, pero funciona extremadamente bien. No está regulado y es seguro de manejar. El yoduro o yodato está presente preferentemente en un porcentaje en peso que varía de 0.1 a 5% en peso, con mayor preferencia de 0.2 a 3% en peso,
25 incluso aún con mayor preferencia de 0.25 a 2% en peso.

Ejemplo 1 - Proceso para preparar una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la invención

La monoetanolamina (MEA) y el ácido clorhídrico se usan como reactivos iniciales. Para obtener una relación molar de 4.1:1 de MEA con HCl, primero deben mezclarse 165 g de MEA con 835 g de agua. Esto forma la solución de monoetanolamina. Posteriormente, se toman 370 ml de la solución de monoetanolamina previamente preparada y se mezclan con 350 ml de HCl ac. al 36% (22 Baume).

- 5 En el caso de que se usen aditivos, se añaden después de mezclar bien la solución de MEA y el HCl. Por ejemplo, puede añadirse yoduro de potasio en este punto, así como también cualquier otro componente deseado para optimizar el rendimiento de la composición de acuerdo con la presente invención. La circulación se mantiene hasta que todos los productos se hayan solubilizados. Ahora pueden añadirse productos adicionales según sea necesario.
- 10 La composición resultante del Ejemplo 1 es un líquido transparente (ligeramente amarillo) que tiene una vida útil de más de 1 año. Tiene una temperatura de punto de ebullición de aproximadamente 100°C. Tiene una gravedad específica de 1.1 ± 0.02 . Es completamente soluble en agua y su pH es inferior a 1. Se determinó que el punto de congelación era inferior a -35°C.

- El componente orgánico en la composición es biodegradable. La composición se clasifica como un
- 15 irritante leve de acuerdo con las clasificaciones para las pruebas cutáneas. La composición es sustancialmente de menor emisión de gases en comparación con HCl al 15%. Las pruebas de toxicidad se calcularon mediante el uso de información sustituta y la LD₅₀ se determinó que era mayor que - 1300 mg/kg.

Tabla 1 - Contenido de modalidades preferidas de composiciones de los Ejemplos 1, 2 y 3

Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
MEA:HCl	MEA-HCl	MEA-HCl
Relación molar 1:4.1	Relación molar 1:6.4	Relación molar 1:9.9
165 g de MEA	165 g de MEA	165 g de MEA
835 g de agua	835 g de agua	835 g de agua
=> mezcla de MEA	=> mezcla de MEA	=> mezcla de MEA
370 ml de la mezcla MEA + 350ml HCl 22Baume	370 ml de la mezcla MEA + 550ml HCl 22 Baume	370 ml de la mezcla MEA + 850ml HCl 22 Baume

- 20 El contenido de HCl en la composición del Ejemplo 1 corresponde al contenido de HCl en una composición de HCl al 15%. De manera similar, el Ejemplo 2 corresponde al contenido de HCl en

una composición de HCl al 20%. Además, el Ejemplo 3 corresponde al contenido de HCl en una composición de HCl al 25%.

Tabla 2 - Propiedades de las composiciones preparadas de acuerdo con las modalidades preferidas de la presente invención

	MEA:HCl Relación molar 1:4.1 100 %	MEA:HCl Relación molar 1:6.4 100 %	MEA:HCl Relación molar 1:9.9 100 %
Apariencia	Transparente, amarillo claro	Transparente, amarillo claro	Transparente, amarillo claro
Gravedad Específica a 23°C	1.1	1.121	1.135
Salinidad, %	31.20%	36.80%	40.00
Olor	levemente intenso	intenso	intenso
Punto de ebullición	100°C	100°C	100°C
Punto de congelación	-35°C	-35°C	-35°C
Fuerza ácida, ml de NaOH 1N	4.9	6.3	7.5
pH	-0.11	-0.41	-0.73

5

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición que comprende una alcanolamina y un ácido fuerte puede comprender además un paquete de inhibición de la corrosión que comprende en sí mismo un terpeno; un aldehído α , β -insaturado sin grupo metilo en la posición alfa; al menos un tensioactivo anfótero; y un solvente. Preferentemente, puede usarse el

10 aldehído α , β -insaturado sin grupo metilo en la posición alfa, los ejemplos de tales aldehídos incluyen, pero sin limitarse a, citral y cinamaldehído (y derivados de los mismos). Estos componentes están presentes preferentemente en una cantidad que varía de 0.025 a 0.5% en la composición ácida modificada final.

En otras modalidades preferidas de la presente invención, el 2-propin-1-ol, acomplejado con

15 metiloxirano puede estar presente en un intervalo de 0.05 - 5.0% en peso/peso, preferentemente está

presente en una cantidad que varía de 0.1 a 3% en peso, aún con mayor preferencia de 0.5 a 2.0% en peso/peso e incluso aún con mayor preferencia de 0.75 a 1.5% en peso/peso. Como sustituto del yoduro de potasio, se podría usar yoduro de sodio, yoduro de cobre y yoduro de litio. Sin embargo, el yoduro de potasio es el más preferido.

- 5 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el paquete de corrosión puede comprender compuestos de terpeno. Los terpenos considerados por los inventores para lograr resultados deseables de inhibición de la corrosión comprenden: monoterpenos (acíclicos); terpenos monocíclicos; y beta-ionona. Los compuestos ilustrativos pero no limitantes de algunas de las subclases de terpenos enumeradas anteriormente comprenden: para monoterpenos: citral (mezcla de
10 geranial y neral); citronelal; geraniol; y ocimeno; para terpenos monocíclicos: alfa-terpineno; carvona; p-cimeno. Con mayor preferencia, los terpenos se seleccionan del grupo que consiste en: citral; ionona; ocimeno; y cimeno.

Es preferible que el paquete de inhibición de la corrosión comprenda un tensioactivo que sea ecológico. Con mayor preferencia, el tensioactivo es capaz de resistir la exposición a temperaturas
15 de hasta al menos 220°C durante un período de 2 a 4 horas en un ambiente cerrado sin sufrir degradación.

Preferentemente, los tensioactivos que son anfóteros están presentes en el paquete de inhibición de la corrosión. Preferentemente, el tensioactivo anfótero se selecciona del grupo que consiste en: un tensioactivo de sultaína; un tensioactivo de betaína; y combinaciones de los mismos. Con mayor
20 preferencia, el tensioactivo de sultaína y el tensioactivo de betaína se seleccionan del grupo que consiste en: un tensioactivo de amido betaína; un tensioactivo de amido sultaína; y combinaciones de los mismos. Incluso aún con mayor preferencia, el tensioactivo de amido betaína se selecciona del grupo que consiste en: una amido betaína que comprende una cola hidrófoba de C₈ a C₁₆. Con la máxima preferencia, la amido betaína que comprende una cola hidrófoba de C₈ a C₁₆ es
25 cocamidobetaína.

Además preferentemente, el paquete de inhibición de la corrosión comprende además un tensioactivo aniónico. Preferentemente, el tensioactivo aniónico es un tensioactivo carboxílico. Con mayor preferencia, el tensioactivo carboxílico es un tensioactivo dicarboxílico. Aún con mayor preferencia, el tensioactivo dicarboxílico comprende una cola hidrófoba que varía de C₈ a C₁₆. Con
30 la máxima preferencia, el tensioactivo dicarboxílico es lauriminodipropionato de sodio.

Algunas modalidades preferidas usan un paquete de inhibición de la corrosión que comprende cocamidopropil betaína y β-alanina, N-(2-carboxietil)-N-dodecil-, sal de sodio (1:1).

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, cuando se prepara una composición ácida que comprende un paquete de inhibición de la corrosión, pueden añadirse yoduros metálicos o yodatos tales como yoduro de potasio, yoduro de sodio, yoduro de cuproso y yoduro de litio como intensificador del inhibidor de la corrosión. El yoduro o yodato está presente preferentemente en un porcentaje en peso/volumen que varía de 0.1 a 1.5%, con mayor preferencia de 0.25 a 1.25%, incluso aún con mayor preferencia de 1% en peso/volumen de la composición ácida. Con la máxima preferencia, el yoduro usado es yoduro de potasio.

Preferentemente, el terpeno está presente en una cantidad que varía de 2% a 25% en volumen del volumen total del paquete de inhibición de la corrosión.

De acuerdo con una modalidad preferida, cuando está presente, el alcohol propargílico o derivado del mismo está presente en una cantidad que varía de 20% a 55% en volumen del volumen total del paquete de inhibición de la corrosión.

Preferentemente, al menos un tensioactivo está presente en una cantidad que varía de 2% a 20% en volumen del volumen total del paquete de inhibición de la corrosión.

Preferentemente, el solvente está presente en una cantidad que varía de 10% a 45% en volumen del volumen total del paquete de inhibición de la corrosión.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el paquete de corrosión comprende: 2-propin-1-ol, comp. con metiloxirano; β -alanina, N-(2-carboxietil)-N-dodecil-, sal de sodio (1:1); cocamidopropil betaína; ($\pm$) -3,7-dimetil-2,6-octadienal (Citral); e isopropanol. Con mayor preferencia, la composición comprende 38.5% de 2-Propin-1-ol, comp. con metiloxirano; 5% de β -alanina, N-(2-carboxietil)-N-dodecil-, sal de sodio (1:1); 5% de cocamidopropil betaína; 20% de ($\pm$)-3,7-dimetil-2,6-octadienal (Citral); y 31.5% de isopropanol (todos los porcentajes son porcentajes en volumen).

Cuando se usa con una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el citral está presente en una concentración que varía de 5 a 30% en volumen del volumen total del paquete de inhibición de la corrosión; el cinamaldehído puede estar presente en una concentración que varía de 5 a 30% en volumen; y la cocamidobetaína puede estar presente en una concentración que varía de 2.5 a 15% en volumen. En dependencia de varios factores, tales como la temperatura, el ácido, el metal, etc., las cargas preferidas del paquete inhibidor de la corrosión dentro de las composiciones ácidas pueden variar entre 0.1 y 7.5% vol/vol. Con mayor preferencia, entre 0.1 y 5% vol/vol. Diversas pruebas de biodegradación, toxicidad y bioacumulación realizadas han indicado que la mayoría de las composiciones que usan esos componentes se han identificado como

que satisfacen los requisitos para su inclusión en una clasificación de Amarillo para uso en alta mar en el Mar del Norte (Noruega).

Prueba de corrosión

Las composiciones de acuerdo con las modalidades preferidas de la presente invención se expusieron a pruebas de corrosión. En la mayoría de los casos, se añadieron paquetes de corrosión a los diversos fluidos ácidos. El % del componente del paquete de corrosión indica su % dentro de la composición combinada final (ácido + inhibidor de la corrosión). Los resultados de las pruebas de corrosión se informan en las **Tablas 3** a la **25**. Los controles usados fueron composiciones de HCl. Se expusieron cupones de diversos grados de acero a las diversas composiciones enumeradas durante varios períodos de tiempo a temperaturas variables. Un resultado preferible es aquel en el que el número de corrosión en kg/m² está en o por debajo de 0,002107. Con mayor preferencia, ese número está en o por debajo de 0,000843.

Tabla 3- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl sin aditivo - tiempo de ejecución de 6 horas en cupones de acero 1018 a una temperatura de 110°C que tiene un área superficial de 41.4 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Temp °C	Paquete de Corrosión	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	Tiempo de ejecución (horas)	mm/año	kg/m ²
HCl al 15%	110	ninguno	74.143	48.421	25.722	6	1154.079	0,05364436
Ejemplo 1 diluido al 50%	110	ninguno	74.181	62.579	11.603	6	520.576	0,024188423

Tabla 4- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución que varía entre 2 y 6 horas en cupones de acero L-80 a varias temperaturas que tienen un área superficial de 28.0774 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Temp	Paquete de	Pérdida de peso	Tiempo de ejecución	mm/año	kg/m2
Ejemplo	130	CI-5 al	0.194	6	12.808	0,000590
Ejemplo	130	CI-5 al	0.276	6	18.246	0,000843
Ejemplo	150	CI-5 al	0.243	4	24.144	0,000759
Ejemplo	150	CI-5 al	0.231	4	22.953	0,000716
Ejemplo	200	CI-5 al	0.355	2	70.496	0,001096
Ejemplo	110	CI-5 al	0.077	6	5.081	0,000253

La dilución del fluido se realiza con el uso de la composición de concentrado (Ejemplo 1) y mediante dilución con agua corriente hasta la mitad de la concentración original.

CI-1A se refiere a yoduro de potasio; CI-5 se refiere a un paquete de inhibidor de la corrosión patentado que comprende un terpeno; un cinamaldehído o un derivado del mismo; al menos un tensioactivo anfótero; y un solvente.

Tabla 5- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl y DEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución que varía entre 2 y 6 horas en cupones de acero a varias temperatura de 110°C que tienen un área superficial de 28.0774 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Ace ro	Fluido	Paquet e de	Peso Inicial	Peso final	Pérdida de peso	Tiempo de ejecución (hr)	mm/a ño	kg/ m2
N80	Ejempl	CI-5 al	61.2451	61.137	0.108	6	7.152	0,000337
L80	DEA:	CI-5 al	60.5502	60.383	0.167	4	16.55	0,000506
N80	DEA:	CI-5 al	60.3421	60.236	0.106	4	10.52	0,000337

Tabla 6- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 6 horas en cupones de acero 1018 a una temperatura de 90°C que tiene un área superficial de 41.4 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Paquete de Corrosión	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	mm/año	kg/m2
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.75% CI- 1A al 0.25%	74.1448	74.0485	0.096	4.321	0,000211

DEA:HCl 1:4.1 al 50%	CI-5 al 0.75% CI- 1A al 0.25%	74.224	74.1375	0.087	3.881	0,000169
Ejemplo 1 diluido al 50%	Ninguna	74.1723	65.8583	8.314	373.026	0,017320
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.25% CI- 1A al 0.15%	74.0726	73.4539	0.619	27.759	0,001306
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.50% CI- 1A al 0.15%	74.1381	73.744	0.394	17.682	0,000801
Ejemplo 2 diluido al 50%	Ninguna	74.0655	61.9836	12.082	542.081	0,025200
Ejemplo 2 diluido al 50%	CI-5 al 0.25% CI- 1A al 0.15%	74.1492	71.8392	2.310	103.643	0,004804
Ejemplo 2 diluido al 50%	CI-5 al 0.50% CI- 1A al 0.15%	74.1115	73.6647	0.447	20.047	0,000927
Ejemplo 3 diluido al 50%	Ninguna	74.1601	59.278	14.882	667.718	0,031015

Ejemplo 3 diluido al 50%	CI-5 al 0.25% CI-1A al 0.15%	74.153	70.3044	3.849	172.676	0,008007
Ejemplo 3 diluido al 50%	CI-5 al 0.50% CI-1A al 0.15%	74.1107	73.3095	0.801	35.948	0,001686

Tabla 7- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 6 horas en cupones de acero L80 a una temperatura de 120°C que tiene un área superficial de 41.4 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Paquete de Corrosión	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	mm/año	kg/m2
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.50%	59.8578	59.564	0.294	13.182	0,000632
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 1.0% CI-1A al 0.75%	60.2693	59.9396	0.330	14.793	0,000674
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 1.25% CI-1A al 0.75%	60.4076	59.5108	0.897	40.237	0,001854

5

Tabla 8- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 6 horas en cupones de acero 1018 a una temperatura de 90°C que tiene un área superficial de 41.4 cm² (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Paquete de Corrosión	Peso Inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)	mm/año	kg/m2
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.60% CI-1A al 0.25%	74.0052	73.7828	0.222	9.978	0,004635
Ejemplo 1 diluido al 50%	CI-5 al 0.50%, CI-1A al 0.25%	74.1151	73.823	0.292	13.106	0,000590
Ejemplo 2 diluido al 50%	CI-5 al 0.60% CI-1A al 0.25%	74.0215	73.8259	0.196	8.776	0,000421
Ejemplo 2 diluido al 50%	CI-5 al 0.50% CI-1A al 0.25%	74.063	73.7148	0.348	15.623	0,000716
Ejemplo 3 diluido al 50%	CI-5 al 0.60% CI-1A al 0.25%	74.0873	73.5028	0.585	26.225	0,001222
Ejemplo 3 diluido al 50%	CI-5 al 0.50% CI-1A al 0.25%	74.0916	73.51	0.582	26.095	0,001222

Tabla 9- Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos – tiempos de ejecución variables en diversos cupones de acero a diversas temperaturas (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Temp °C	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m2
N80	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	90	6	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025%	28.0774	6.106	0,000295
J55	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	90	6	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025%	28.922	3.513	0,000169
P110	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	90	4	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025%	28.922	9.258	0,000295
QT900	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	90	6	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025%	34.31	2.382	0,000126
N80	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.050%	28.0774	10.069	0,000464
J55	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.050%	28.922	3.674	0,000169

P110	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	110	4	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.050%	28.922	17.81 3	0,000548
QT9 00	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.050%	34.31	8.635	0,000421
1018	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.050%	33.22	7.974	0,000379
L80	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	90	6	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	28.0774	7.066	0,000337
L80	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	120	6	CI-5 al 0.6% CI-1A al 0.025% NE-1* al 0.1%	28.0774	45.05 3	0,002107
L80	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	120	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05% NE-1 al 0.1%	28.0774	20.28 4	0,000927

P110	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	120	6	CI-5 al 0.925% CI-1A al 0.0625% NE-1 al 0.1%	28.922	35.52 3	0,001686
P110	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	120	6	CI-5 al 1.25% CI-1A al 0.095% NE-1 al 0.1%	28.922	21.18 8	0,001011

Tabla 10 - Comparación de pruebas de corrosión de diversas composiciones de MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempos de ejecución variables en diversos cupones de acero a diversas temperaturas (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Temp °C	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	mm/año	kg/m ²
P110	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	90	72	CI-5 al 1% CI-1A al 0.1%	28.922	1.693	0,000 969
P110	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	90	72	CI-5 al 2% CI-1A al 0.2%	28.922	0.936	0,000 548
P110	Ejemplo 2 (diluc	90	72	CI-5 al 3% CI-1A al 0.3%	28.922	0.888	0,000 506

	ión al 50%)						
P11 0	Ejem plo 2 (diluc ión al 50%)	90	168	CI-5 al 2% CI-1A al 0.2%	28.922	0.967	0,001 306
P11 0	Ejem plo 2 (diluc ión al 50%)	90	168	CI-5 al 3% CI-1A al 0.3%	28.922	0.849	0,001 138
N80	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	60	6	CI-5 al 0.25%	28.0774	3.129	0,000 126
J55	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	60	6	CI-5 al 0.25%	28.922	2.029	0,000 084
1018	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	60	6	CI-5 al 0.25%	33.22	10.95 9	0,000 506
J55	Ejem plo 1 (diluc	130	6	CI-5 al 1.75% CI-1A al 0.125%	28.922	13.08 9	0,000 590

	ión al 50%)						
1018	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	130	6	CI-5 al 1.75% CI-1A al 0.125%	33.22	34.84 1	0,001 601
N80	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	130	6	CI-5 al 2.25% CI-1A al 0.175%	28.0774	42.46 6	0,001 981
1018	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	130	6	CI-5 al 2.25% CI-1A al 0.175%	33.22	32.75 0	0,001 517
N80	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	150	4	CI-5 al 2.25% CI-1A al 0.225%	28.0774	38.06 6	0,001 180
N80	Ejem plo 1 (diluc ión al 50%)	150	4	CI-5 al 2.50% CI-1A al 0.275%	28.0774	26.88 3	0,000 843

Tabla 11 - Ensayo de corrosión de la composición del Ejemplo 1 (diluido al 50%) con el uso de diversas concentraciones de los mismos aditivos – tiempos de ejecución variables en cupones de

acero L80 a una temperatura de 150°C o 170°C (densidad de cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón de 28.0774 cm²)

Fluido	Temp °C	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Mm/año	kg/m2
Ejemplo 1 (dilución al 50%)	150	4	CI-5 al 2.0% CI- 1A al 0.25%	19.113	0,000590
Ejemplo 1 (dilución al 50%)	150	4	CI-5 al 2.5% CI- 1A al 0.25%	14.062	0,000421
Ejemplo 1 (dilución al 50%)	170	3	CI-5 al 7.5% CI- 1A al 0.75%	68.326	0,001601

5 Tabla 12 - Comparación de pruebas de corrosión de diversas composiciones de MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempos de ejecución variables en cupones de acero L80 a una temperatura de 120°C (densidad del cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón 28.0774 cm²)

Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Mm/año	kg/m2
Ejemplo 1 (dilución al 50%)	3	CI-5 al 0.5% CI- 1A al 0.25%	12.504	0,000295

Ejemplo 1 (dilución al 50%)	3	CI-5 al 0.75% CI- 1A al 0.5%	14.171	0,000337
Ejemplo 2 (dilución al 33% de la solución de reserva)	3	CI-5 al 0.5% CI- 1A al 0.25%	20.257	0,000464
Ejemplo 2 (dilución al 33% de la solución de reserva)	3	CI-5 al 0.75% CI- 1A al 0.5%	11.048	0,000253
Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	3	CI-5 al 0.5% CI- 1A al 0.25%	12.768	0,000295
Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	4	CI-5 al 0.5% CI- 1A al 0.25%	13.823	0,000421
Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	5	CI-5 al 0.5% CI- 1A al 0.25%	30.755	0,001180

Ejemplo 1 (dilución al 50%)	4	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.25%	14.389	0,000464
Ejemplo 1 (dilución al 50%)	5	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.25%	25.007	0,000969

Tabla 13 - Comparación de pruebas de corrosión de diversas composiciones de MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempos de ejecución variables en diversos cupones de acero a una temperatura de 90°C (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m ²
L80	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	72	CI-5 al 1.5% CI-1A al 0.15%	28.0774	1.509	0,000843
P110	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	72	CI-5 al 1.5% CI-1A al 0.15%	28.922	1.059	0,000590
P110	Ejemplo 1 (dilución al 50%)	72	CI-5 al 2.0% CI-1A al 0.2%	28.922	0.987	0,000548

L80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	28.0774	7.079	0,000337
N80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	28.0774	4.446	0,000211
J55	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	28.922	4.309	0,000211
P110	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	28.922	5.446	0,000253
QT-900	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	34.31	2.393	0,000126
1018 CS	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025%	33.22	25.413	0,001180

Tabla 14 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos
5 - durante un tiempo de ejecución de 6 horas en diversos cupones de acero a una temperatura de 110°C (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m2
L80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.0774	11.644	0,000548
N80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.0774	11.696	0,000548
J55	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.922	3.751	0,000169
P110	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.922	6.333	0,000295
QT-900	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	34.31	4.201	0,000211
1018CS	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	33.22	4.960	0,000211
L80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 1.0% CI-1A al 0.075%	28.0774	15.653	0,000716

N80	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 1.0% CI-1A al 0.075%	28.0774	13.106	0,000590
P110	Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 1.0% CI-1A al 0.075%	28.922	7.553	0,000337

Tabla 15 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos – tiempos de ejecución variables en diversos cupones de acero a diversas temperaturas (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Temp °C	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m ²
1018 CS	Ejemplo 1 (dilución al 10% de la solución de reserva)	40	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	0.995	0,000042
1018 CS	Ejemplo 1 (dilución)	40	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	0.962	0,000042

	al 25% de la soluc ión de reser va)						
1018 CS	Ejem plo 1 (dilu ción al 33% de la soluc ión de reser va)	40	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	1.00 1	0,000 042
1018 CS	Ejem plo 1 (dilu ción al 10% de la soluc ión de	70	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	3.28 8	0,000 169

	reserva)						
1018 CS	Ejemplo 1 (dilución al 25% de la solución de reserva)	70	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	3.131	0,000126
1018 CS	Ejemplo 1 (dilución al 33% de la solución de reserva)	70	6	CI-5 al 0.5% CI-1A al 0.025% NE-1 al 0.1%	33.22	3.551	0,000169
L80	Ejemplo 1 (dilución	150	4	CI-5 al 3% CI-1A al 0.3%	28.0774	35.139	0,001096

	al 50%)						
J55	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-6 al 1.5% CI-1A al 0.15%	28.922	5.78 0	0,000 253
J55	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	28.922	7.97 0	0,000 379
L80	Ejem plo 1 (dilu ción al	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	28.0774	18.1 40	0,000 843

	90% de la soluc ión de reser va)						
N80	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	28.0774	29.7 77	0,001 391
P110	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	28.922	26.3 90	0,001 222

QT-900	Ejemplo 1 (dilución al 90% de la solución de reserva)	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	34.31	16.853	0,000801
1018 CS	Ejemplo 1 (dilución al 90% de la solución de reserva)	110	6	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	33.22	19.805	0,000927
L80-CR13	Ejemplo 1 (dilución al 90% de la	110	3	CI-6 al 1.25% CI-1A al 0.1%	8.47	7.281	0,000169

	solución de reserva)						
J55	Ejemplo 1 (dilución al 90% de la solución de reserva)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.922	3.436	0,000169
L80	Ejemplo 1 (dilución al 90% de la solución de reserva)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.0774	5.114	0,000253
N80	Ejemplo 1	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.0774	4.525	0,000211

	(dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)						
P110	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	28.922	4.80 4	0,000 211
QT- 900	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	34.31	4.19 6	0,000 211

	de reser va)						
QT- 800	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	34.31	3.43 2	0,000 169
1018 CS	Ejem plo 1 (dilu ción al 90% de la soluc ión de reser va)	110	6	CI-5 al 0.75% CI-1A al 0.05%	33.22	6.86 6	0,000 337

CI-6: es un inhibidor de corrosión patentado que comprende citral y cinamaldehído. CI-4A: alcohol propargílico con metiloxirano

Tabla 16 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos – tiempos de ejecución variables en diversos cupones de acero a una temperatura de 120°C (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm²)	Mm/año	kg/m2
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5 CNE al 0.90%	28.922	20.012	0,000927
QT-900	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5 CNE al 0.90%	34.31	32.608	0,001517
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5 CNE al 1.0%	28.922	22.241	0,001054

P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5 CNE al 1.25%	28.922	15.305	0,000716
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5 CNE al 1.5%	28.922	20.006	0,000927
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	2	CI-5 CNE al 1.25%	28.922	5.626	0,000084
QT- 1300	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución	2	CI-5 CNE al 1.25%	29.7	13.959	0,000211

	de reserva)					
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	3	CI-5 CNE al 1.25%	28.922	7.450	0,000169
QT- 1300	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	3	CI-5 CNE al 1.25%	29.7	13.296	0,000295
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	4	CI-5CNE al 1.25%	28.922	10.905	0,000337

CI-5CNE se refiere a un paquete de corrosión que contiene CI-5, KI y un no emulsionante.

Tabla 17 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos
- tiempo de ejecución de 6 horas en diversos cupones de acero a una temperatura de 90°C (densidad
5 del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m ²
P110	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	34.839	5.465	0,000253
QT-100	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	30.129	6.202	0,000295
QT-1300	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	32.064	8.359	0,000379
P110	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	34.839	5.636	0,000253
QT-100	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	30.129	7.028	0,000337
QT-1300	Ejemplo 2 (diluido al 20% de la solución de reserva)	CI-5CNE al 0.5%	32.064	8.701	0,000421

Tabla 18 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 4 horas en cupones de acero L80 a una temperatura de 150°C (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Fluido	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m ²
Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3%	31.806	34.593	0,001054
Ejemplo 2 (dilución al 50%)	CI-5 al 2.5% CI-1A al 0.25%	31.806	40.016	0,001222

Tabla 19 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos
- diversos tiempos de ejecución en cupones de acero L80 a una temperatura de 150°C (densidad del cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón 31.806 cm²)

Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Mm/año	kg/m2
Ejemplo 3 (Dilución al 50%)	4	CI-5 al 2.5% CI-1A al 0.25%	36.967	0,001138
Ejemplo 3 (Dilución al 50%)	4	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3%	33.227	0,001011
Ejemplo 3 (Dilución al 50%)	4	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3% 6-3 al 1.0%	24.353	0,000759
Ejemplo 3 (Dilución al 50%)	4	CI-5 al 2.75% CI-1A al 0.25% 6-3 al 1.0%	26.595	0,000801
Ejemplo 3 (Dilución al 50%)	4	CI-5 al 2.75% CI-1A al 0.25% 6-3 al 2.0%	42.486	0,001306
Ejemplo 3 (dilución al 50%)	5	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3% 6-3 al 1.0%	33.996	0,001306

Tabla 20 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - diversos tiempos de ejecución en diversos cupones de acero a una temperatura de 120°C (densidad del cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón 31.806 cm²)

Cupón	Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	Mm/año	kg/m ²
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5CNE al 0.90%	28.922	20.012	0,000 927
QT-900	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5CNE al 0.90%	34.31	32.608	0,001 517
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5CNE al 1.0%	28.922	22.241	0,001 054
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5CNE al 1.25%	28.922	15.305	0,000 716
P110	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	6	CI-5CNE al 1.5%	28.922	20.006	0,000 927

	20% de la solución de reserva)					
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	2	CI-5CNE al 1.25%	28.922	5.626	0,000 084
QT-1300	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	2	CI-5CNE al 1.25%	29.7	13.959	0,000 211
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	3	CI-5CNE al 1.25%	28.922	7.450	0,000 169
QT-1300	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	3	CI-5CNE al 1.25%	29.7	13.296	0,000 295
QT-100	Ejemplo 1 (diluido al 20% de la solución de reserva)	4	CI-5CNE al 1.25%	28.922	10.905	0,000 337

Tabla 21 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 6 horas en diversos cupones de acero a una temperatura de 90°C (densidad del cupón de 7.86g/cc)

Cupón	Fluido	Paquete de Corrosión	Área superficial (cm ²)	mm/año	kg/m2
P110	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	34.839	5.465	0,000253
QT-100	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	30.129	6.202	0,000295
QT-1300	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	32.064	8.359	0,000379
P110	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	34.839	5.636	0,000253
QT-100	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	30.129	7.028	0,000337
QT-1300	Ejemplo 2 (diluido al 20%)	CI-5CNE al 0.5%	32.064	8.701	0,000421

CI5-CNE es el inhibidor de corrosión CI-5 combinado con yoduro de potasio disuelto en el mismo y con un no emulsionante

Tabla 22 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - tiempo de ejecución de 4 horas en cupones de acero L80 a una temperatura de 150°C (densidad del cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón 31.806 cm²)

Cupón	Fluido	Paquete de Corrosión	mm/año	kg/m2
L80	Ejemplo 2 (diluido al 50%)	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3%	34.593	0,001054
L80	Ejemplo 2 (diluido al 50%)	CI-5 al 2.5% CI-1A al 0.25%	40.016	0,001222

Tabla 23 - Comparación de pruebas de corrosión entre MEA-HCl con el uso de diversos aditivos - diversos tiempos de ejecución en cupones de acero L80 a una temperatura de 150°C (densidad del cupón de 7.86g/cc) (área superficial del cupón 31.806 cm²)

Fluido	Tiempo de ejecución (horas)	Paquete de Corrosión	Mm/año	kg/m2
Ejemplo 3 (diluido al 50%)	4	CI-5 al 2.5% CI-1A al 0.25%	36.967	0,001138
Ejemplo 3 (diluido al 50%)	4	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3%	33.227	0,001011
Ejemplo 3 (diluido al 50%)	4	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3% 6-3 al 1.0%	24.353	0,000759
Ejemplo 3 (diluido al 50%)	4	CI-5 al 2.75% CI-1A al 0.25% 6-3 al 1.0%	26.595	0,000801

Ejemplo 3 (diluido al 50%)	4	CI-5 al 2.75% CI-1A al 0.25% 6-3 al 2.0%	42.486	0,001306
Ejemplo 3 (diluido al 50%)	5	CI-5 al 3.0% CI-1A al 0.3% 6-3 al 1.0%	33.996	0,001306

Con respecto al impacto de la corrosión de la composición en el acero típico de grado de campo petrolero, se estableció que estaba claramente por debajo de los límites de corrosión aceptables establecidos por la industria para ciertas aplicaciones, tal como aplicaciones perforantes o tratamientos de incrustaciones a baja temperatura.

Las pruebas de corrosión realizadas ayudan a determinar el impacto del uso de dicha composición ácida modificada de acuerdo con la presente invención en comparación con el estándar de la industria (mezclas de HCl o cualquier otra mezcla de ácidos minerales u orgánicos) cuando se exponen a una variedad de temperaturas y grados de acero.

- 10 Los resultados obtenidos para la composición que contiene solo HCl se usaron como línea de base para comparar las otras composiciones. Los resultados de la Tabla 3 muestran que una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención muestra una mejora sustancial (más de dos veces mejor) en comparación con una solución de HCl al 15% cuando se expone a cupones de acero 1018 a una temperatura de 110°C por un período de 6 horas.
- 15 Además, las composiciones de acuerdo con las modalidades preferidas de la presente invención permitirán al usuario final utilizar una alternativa a los ácidos convencionales que tienen las ventajas de rendimiento del fondo del pozo, las ventajas de transporte y/o almacenamiento, así como también las ventajas para la salud, la seguridad y el medio ambiente. La mejora en el control de la corrosión es una ventaja de la presente invención frente al uso de HCl a temperaturas superiores a 90°C. La
- 20 reducción de la corrosividad de la piel, la naturaleza de gasto controlada y la alta tolerancia a las sales son otras ventajas que dependen de las modalidades preferidas de las composiciones de acuerdo con la presente invención.

Prueba de disolución

Para evaluar la efectividad del ácido modificado de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se llevaron a cabo pruebas de disolución para estudiar el poder de disolución de diversas composiciones tras la exposición al carbonato de calcio (Tabla 24) y a dolomita (Tabla 25). Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 23°C y se compararon con la eficacia de una solución de HCl al 15% y HCl al 28%. Los resultados se informan en las Tablas 24 y 25 más abajo.

Tabla 24 – Resultados de disolución para diversas composiciones ácidas y solubilidad total

Fluido	Peso inicial	Peso final	Pérdida de peso / g	Solubilidad del ácido %	Total Solubilidad - kg/m ³
HCl 15%	20.0142	9.3023	10.7119	53.52	214
HCl 15%	25.0018	15.4885	9.5133	38.05	190
HCl 28%	20.0032	0.9922	19.011	95.04	380
HCl 28%	25.0024	3.84442	21.15798	84.62	423
MEA:HCl 1:5,8	15.0432	3.5958	11.4474	76.10	229
MEA:HCl 1:3.5	15.0434	5.9654	9.078	60.35	182
MEA:HCl 1:3.8	15.0422	5.0306	10.0116	66.56	200
MEA:HCl 1:4.1	15.0134	4.1962	10.8172	72.05	216
MEA:HCl 1:4.7	15.0513	3.5523	11.499	76.40	230
MEA:HCl 1:6.4	15.0328	1.4028	13.63	90.67	273
MEA:HCl 1:7	15.00576	0.2064	14.79936	98.62	296
MEA:HCl 1:9,9	18.5574	6.4458	18.5594	74.22	371
DEA:HCl 1:3.5	15.0222	5.6072	9.415	62.67	188
DEA:HCl 1:4.1	15.0356	4.0526	10.983	73.05	220

Tabla 25 – Prueba de solubilidad del ácido con dolomita triturada (a 23°C) con el uso de un volumen de 50 ml de composición

Fluido	Peso Final	Peso Pérdida de	Inicial Peso / g	Volumen de del ácido %	Total Solubilidad - kg/m ³
Ejemplo 1	15.032	5.5323	9.4997	63.20	190
Ejemplo 2	20.0028	6.8672	13.1356	65.67	263
Ejemplo 3	25.0089	8.8639	16.145	64.56	323
Ejemplo 1 diluido al	10.0318	5.198	4.8338	48.18	97
Ejemplo 2 diluido al	15.0263	8.4886	6.5377	43.51	131
Ejemplo 3 diluido al	20.0024	11.8339	8.1685	40.84	163

tasa de gasto

Se realizaron pruebas para evaluar la reactividad de las composiciones de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención.

5 Determinación de la tasa de reacción del ácido sintético a 60°C

Una cantidad predeterminada de ácido sintético se calentó a 60°C en un baño de agua. Después se colocó la solución sobre una balanza y se sumergió una baldosa de carbonato de calcio previamente pesada, en la solución calentada. El peso se registró en cada intervalo de 1 minuto durante 30 minutos. A partir del peso registrado, se calculó el porcentaje de pérdida de peso y se trazó en función del tiempo.

En base a los datos obtenidos, las dos concentraciones variables de la misma composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención tuvieron tasas de gasto comparables en comparación con dos concentraciones de una composición ácida de control (HCl al 15% y al 28%). La representación gráfica de la prueba se ilustra en las Figuras 1 y 2.

15 Aunque esta invención exhibe una tasa de reacción más metódica en comparación con el HCl al 15%, es más reactivo que la mayoría de los ácidos modificados, complejos o sintéticos típicos en concentraciones de 33% al 90%, lo que llega muy cerca de la tasa de reacción de un HCl al 15% a una dilución de 90% (90% de ácido – 10% de agua). Tener un sistema de ácido modificado más seguro que reacciona sustancialmente más rápido que otros sistemas más seguros de ácido modificado es ventajoso en una aplicación perforante donde el propósito del ácido es limpiar el
20 cemento residual de las perforaciones y ayudar a reducir la presión de ruptura o federada durante las primeras etapas de un tratamiento de estimulación (frac o matricial). Es ventajoso tener un sistema ácido que pueda almacenarse en el lugar como un concentrado (lo que proporciona un alto nivel de seguridad incluso en forma de concentrado) que después pueda desplegarse y diluirse o mezclarse a
25 la concentración deseada sobre la marcha. Cuando se encuentran áreas difíciles del tratamiento del pozo (altas presiones de ruptura), puede aumentarse la concentración, mediante reducción de esta manera del tiempo que toma lograr la tasa de inyección deseada del siguiente sistema de fluido.

Prueba de estabilidad

Las pruebas se llevaron a cabo con el uso de una celda de envejecimiento a presión con un
30 revestimiento de Teflón para evaluar la estabilidad de la composición del Ejemplo 1 a diversas temperaturas. Las pruebas se realizaron a una presión de 2757.9 kPa. Los resultados de las pruebas se informan en la Tabla 26 más abajo.

Tabla 26 - Prueba de estabilidad con el uso de una celda de envejecimiento a presión con revestimiento de teflón

Fluido	Temp (°C)	Presión (kPa)	Duración de la prueba (horas)	pH antes de gastar	pH después de gastar	pH después del tratamiento térmico	Solubilidad antes (kg/m ³)	Precipitación
Ejemplo 1 diluido al 50%	150	2757.9	16	0.2	2.5	2.2	110	NO
Ejemplo 1 diluido al 50%	175	2757.9	16	0.15	2.4	2.3	110	NO
Ejemplo 1 diluido al 50%	190	2757.9	18	0.17	2.6	2.5	110	NO
Ejemplo 1 diluido al 50%	200	2757.9	24	0.08	2.5	5.2	110	Material orgánico marrón leve

Prueba dérmica

- 5 El objetivo de este estudio fue evaluar la irritación dérmica y la corrosividad de la composición del Ejemplo 1. después de una sola aplicación en la piel de composiciones de MEA-HCl con una relación molar de 1:4.1.

La superficie de prueba (piel humana ubicada en el dorso de la mano) se expuso a una composición de MEA-HCl con una relación molar de 1:4.1. La observación visual de las áreas expuestas se realizó a intervalos de tiempo de 15, 30, 45 y 60 minutos. La superficie se lavó después de la exposición y los resultados se registraron como observaciones visuales de la superficie de la piel.

Las observaciones registradas muestran que no hubo ampollas ni efecto de enrojecimiento en la piel expuesta durante y después de la exposición de la composición analizada.

Prueba dérmica (prueba del conejo)

Se realizó un estudio de corrosión cutánea/irritación dérmica en conejos albinos mediante el uso de una composición del Ejemplo 1 para determinar el potencial de corrosión cutánea del material de prueba.

El animal original se trató con 0.5 mL de material de prueba sin diluir para permitir tiempos de observación predeterminados de los sitios tratados para detectar irritación y defectos dérmicos. El primer sitio dosificado se lavó y se observó 3 minutos después. Se dosificó un segundo sitio y se envolvió durante 1 hora, después se lavó; se observaron ambos sitios de prueba primero y segundo. Un tercer sitio dosificado se envolvió durante 4 horas. Una hora después de desenvolver y lavar el tercer sitio, se observaron los tres sitios de prueba para detectar signos de irritación y/o corrosión en la piel. Según los resultados del primer animal dosificado, cada uno de los dos animales adicionales se dosificó en un solo sitio de prueba intacto de 4 horas. Las observaciones de todos los animales para detectar irritación y defectos dérmicos se realizaron a ~ 1, 24, 48 y 72 horas y (solo en el animal original) a 7, 10 y 14 días después de la dosis de 4 horas no envuelta.

La destrucción del tejido (necrosis) no se observó en ningún animal dentro del período de evaluación de la corrosión de la piel. El material de prueba se considera no corrosivo según los criterios DOT cuando se aplica a la piel intacta de conejos albinos.

Se observó irritación dérmica en dos animales en el segmento de irritación primaria de la piel de la prueba. Se obtuvo un Índice de irritación primaria (PII) de 1.3 basado en observaciones de 1, 24, 48 y 72 horas (solo en el sitio de exposición de 4 horas) para irritación, y ese valor se usó para asignar una calificación descriptiva de levemente irritante.

Control de incrustaciones de sulfuro de hierro

Una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención se probó por su capacidad para disolver sulfuro de hierro. Los resultados de rendimiento se registraron en la **Tabla 27** más abajo.

Tabla 27 - Prueba de solubilidad en ácido con sulfuro de hierro (a 23°C)

Fluido	Solubilidad Ácido	Peso Final (g)	Peso Pérdida de	Pérdida de Peso	Solubilidad del ácido (%)	Solubilidad del ácido (kg/m ³)
--------	----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	---------------------------------	--

	(ml)		(g)	(g)		
Ejemplo 1	50	10.0002	1.5195	8.4807	84.81	170
Ejemplo 2	50	15.0019	3.2539	11.748	78.31	235
Ejemplo 3	50	15.0048	1.0725	13.9323	92.85	279

Los resultados anteriores ilustran otro uso valioso de una composición de acuerdo con modalidades preferidas de la presente invención al solubilizar sulfuro de hierro, una incrustación de campos petroleros comúnmente encontrada.

5 Compatibilidad con elastómeros

Cuando los elementos de sellado comunes usados en la industria del petróleo y el gas entran en contacto con composiciones ácidas, tienden a degradarse o al menos muestran signos de daño. Varios elementos de sellado comunes a las actividades en esta industria fueron expuestos a una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención para evaluar el impacto de esta última en su integridad. Más específicamente, el endurecimiento y el secado y la pérdida de integridad mecánica de los elementos de sellado pueden tener consecuencias sustanciales en la eficiencia de ciertos procesos ya que las rupturas requieren el reemplazo de elementos de sellado defectuosos. Se llevaron a cabo pruebas para evaluar el impacto de la exposición de la composición del Ejemplo 1 a varios elastómeros. Las pruebas de elastómero a largo plazo (exposición de 72 horas) en el producto concentrado del Ejemplo 1 a 70°C y 28,000 kPa mostraron poca o ninguna degradación de varios elastómeros, que incluyen los elementos de sellado estilo Nitrile® 70, Viton® 75, Aflas® 80, los resultados se informan en la **Tabla 28**. Esto indica que la composición del Ejemplo 1 es compatible con varios elastómeros que se encuentran típicamente en la industria del petróleo y el gas.

Tabla 28 – Datos de compatibilidad de elastómeros para una composición 100% del Ejemplo 1 – 3 días a 70°C

Elastómero	Peso antes / g	Peso después / g	Cambio de peso / g	Grosor antes / mm	Grosor después / mm
Viton V75 240	0.3454	0.3556	-0.0102	3.47	3.55

Nitrilo N70 240	0.2353	0.2437	-0.0084	3.53	3.5
EPDM E70 126	0.114	0.1195	-0.0055	2.58	2.65

Pruebas de agujeros de gusanos

5 Numerosos estudios del proceso de agujeros de gusanos en la acidificación de carbonatos han demostrado que el patrón de disolución creado por el ácido que fluye puede caracterizarse como uno de los tres tipos (1) de disolución compacta, en la que la mayor parte del ácido se gasta cerca de la superficie de la roca; (2) agujero de gusano, en el que la disolución avanza más rápidamente en las puntas de un pequeño número de microcanales altamente conductivos, es decir, agujeros de gusano, que en las paredes circundantes; y (3) disolución uniforme.

10 El patrón de disolución que se crea depende de la velocidad intersticial, que se define como la velocidad del ácido que fluye a través del medio poroso. La velocidad intersticial está relacionada con la tasa de inyección ($\text{velocidad intersticial} = \text{tasa de inyección} / (\text{área de baja porosidad})$). Los patrones de disolución compactos se crean a tasas de inyección relativamente bajas, los patrones de agujeros de gusano se crean a velocidades intermedias y los patrones de disolución uniformes a velocidades altas.

15 Esta velocidad intersticial en la punta del agujero de gusano controla la propagación del agujero de gusano. La tasa de inyección de ácido óptima se calcula después en base a una correlación de flujo semiempírica. A una tasa de inyección óptima, para un volumen dado, el ácido penetra más en la formación, lo que resulta en el resultado más eficiente de la estimulación ácida. Las estructuras de agujeros de gusano cambian de diámetro grande a baja velocidad intersticial a agujeros de gusano delgados en condiciones óptimas de velocidad, a patrones más ramificados a alta velocidad intersticial.

20 La industria ha aceptado bien que la velocidad intersticial produzca un modo de agujeros de gusano si la velocidad intersticial óptima, a la que, para un volumen dado, el ácido penetra más en la formación, lo que resulta en el resultado más eficiente de la estimulación ácida. Las estructuras de agujeros de gusano cambian de diámetro grande a baja velocidad intersticial a agujeros de gusano delgados en condiciones óptimas, a patrones más ramificados a alta velocidad intersticial. La Figura 3 muestra un ejemplo que ilustra tres patrones de agujeros de gusano.

25 Esta serie de estudio de pruebas experimentales examinó la composición del Ejemplo 1 (diluido a una concentración de 90%). Esta composición está diseñada como un ácido sintético acuoso de bajo riesgo/baja corrosión mejorado mediante la adición de productos químicos de campos petroleros

patentados para reemplazar las mezclas estándar de HCl, especialmente para temperaturas de alta a ultra alta.

El sistema ácido de acuerdo con la presente invención se comparó con HCl al 15% en las mismas condiciones de prueba. La curva de eficiencia del agujero de gusano (volumen de poro en la ruptura frente a la velocidad intersticial) se determinó para ambos sistemas ácidos para comparación. Se concluyó que la composición probada tiene un volumen de poro óptimo similar en la ruptura a aproximadamente un valor de 11% más bajo y aproximadamente 18% más bajo de la velocidad intersticial óptima en comparación con el HCl.

Parámetros de prueba

Se realizaron dos series de experimentos de acidificación matricial para evaluar el rendimiento de la composición del Ejemplo 1 frente a HCl al 15%. Los experimentos utilizaron una concentración de 90% de la composición del Ejemplo 1 que comprende 0.3% en volumen de inhibidor de la corrosión comercial común, y el otro conjunto de experimentos utilizó una solución de HCl al 15% con 0.3% en volumen de un inhibidor de la corrosión. Los experimentos se realizaron mediante la utilización de núcleos de piedra caliza de Indiana.

Todos los núcleos tenían 1.5 pulgadas de diámetro y 8 pulgadas de longitud. La porosidad promedio de las muestras de núcleo fue de 14% y la permeabilidad promedio fue de 13 mD. La contrapresión utilizada en estos experimentos fue de 13789.51 kPa. La temperatura de prueba fue de 180°F (82°C). Los núcleos de piedra caliza se seleccionaron ya que ayudan a simular la geología que se encuentra con mayor frecuencia en los campos petroleros de América del Norte.

Procedimiento de ensayo

El aparato de acidificación matricial consiste en un sistema de bombeo, un sistema de acumulación, una celda de contención de núcleo, un sistema de mantenimiento de presión, un sistema de calentamiento y un sistema de adquisición de datos. Se usó una bomba de jeringa Teledyne Isco® para inyectar agua y ácido a tasas constantes. Se usó un regulador de contrapresión para mantener la presión mínima deseada del sistema a 13789.51 kPa.

La presión de confinamiento se ajustó a 2757.9 – 3447.38 kPa más alta que la presión de inyección para evitar fugas de fluido. Se usaron dos cintas calefactoras para calentar el soporte del núcleo y el fluido de inyección para las pruebas de alta temperatura. Durante el experimento, el sistema se presurizó primero mediante inyección de agua, una vez que el flujo alcanzó un estado estable; la permeabilidad se calculó a partir del diferencial de presión medido a través de la celda de contención del núcleo. El sistema se calentó después a la temperatura del experimento. Cuando el sistema

completo; el fluido, la celda de contención del núcleo y el núcleo alcanzaron la temperatura objetivo, se detuvo la inyección de agua y comenzó la inyección de ácido.

La inyección se detuvo cuando los agujeros de gusano rompieron el núcleo y se registró el tiempo de inyección de ácido para el cálculo del volumen de poros. Para cada condición experimental, se realizaron 4-6 pruebas individuales con los mismos parámetros de temperatura y presión. La única condición que cambió fue la tasa de inyección. La tasa varió en un intervalo hasta que se identificó la condición óptima. El modelo de Buijse y Glasbergen (2005) se utilizó para generar la relación de eficiencia del agujero de gusano mediante ajuste de los datos experimentales obtenidos.

Propiedades del Núcleo

Los núcleos utilizados para las pruebas tenían 1.5 pulgadas de diámetro y 8 pulgadas de largo. Las muestras de piedra caliza de Indiana se obtuvieron de una muestra de farallón para garantizar propiedades lineales.

Resultados experimentales

Los resultados experimentales para HCl se enumeran en la Tabla 29 más abajo. Los resultados experimentales para la composición del Ejemplo 1 (a una concentración del 90%) se enumeran en la Tabla 30.

Tabla 29 - Experimento de Agujeros de gusano - Resultados experimentales para HCl

Núcleo#	Tasa de inyección de ácido (ml/min)	Velocidad intersticial (cm/min)	Volumen de poros en la ruptura
IC2	10	6.39	0.52
IC1	8	4.53	0.60
IC3	7	4.97	0.60
IC5	5	3.47	0.51
IC6	3	2.10	0.47
IC16	2	1.56	0.64
IC18	0.8	0.62	2.93

Tabla 30 - Experimento de Agujeros de gusano - Resultados experimentales para la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%)

Núcleo#	Tasa de inyección de ácido (ml/min)	Velocidad intersticial (cm/min)	Volumen de poros en la ruptura
IC111	10	6.37	0.63
IC108	5	3.01	0.46
IC112	3	1.92	0.49
IC5109	2	1.2	0.57
ICA16	1	0.57	2.11

La condición óptima para dos conjuntos de experimentos con la ecuación de Buijse y Glasbergen se enumeran en la Tabla 31.

La figura 4 es una representación gráfica de los resultados de las pruebas de relación de eficiencia de los agujeros de gusano mediante el uso de una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención. Los datos obtenidos y graficados correlacionan la ruptura del volumen de poros en función de la velocidad intersticial. Se considera que el punto más bajo de cada curva proporciona la condición óptima para cada composición ácida.

Las exploraciones de CT para ambas composiciones del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) se muestran en las Figuras 5A, B, C, D y E. Las imágenes de exploración CT para el núcleo LDA16 (Figura 5A), IC108 (Figura 5D), IC109 (Figura 5B), IC111 (Figura 5E) e IC112 (Figura 5C). Las imágenes se organizan desde la velocidad intersticial más baja (0.57 cm/min) hasta la velocidad intersticial más alta (6.37 cm/min). El comportamiento del agujero de gusano sigue el patrón convencional: a baja velocidad intersticial, los agujeros de gusano son más ramificados y a alta velocidad intersticial, los agujeros de gusano son más uniformes y rectos.

Tabla 31 - Condición óptima obtenida de los resultados experimentales del experimento de agujeros de gusano # 1

Condición óptima		
	HCl	Ejemplo 1 (conc. al 90%)
PV _{bt-óptimo}	0.46	0.41
V _{i-opt}	1.97	1.62
PV _{bt-diferencia óptima}		11%
V _{i-diferencia óptima}		18%

De acuerdo con la teoría de eficiencia óptima del agujero de gusano, se supone que el diámetro del agujero de gusano aumenta cuando la velocidad de inyección disminuye y la estimulación comienza a perder eficiencia a bajas tasas de inyección. Esto no se observa durante este estudio con la utilización de la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%). A una tasa de inyección

5 baja (0.8 ml/min (0.5 cm/min)) el núcleo de HCl desarrolló un agujero de gusano de gran diámetro y la velocidad de propagación del agujero de gusano es lenta. La prueba se detuvo porque la manga para confinar la presión se rompió por disolución compacta exhibida con HCl. En contraste, la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) mostró un diámetro de agujero de gusano similar a la tasa de inyección más óptima (tasa de inyección más alta). A 1.2 cm/min, los agujeros

10 de gusano creados por la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) eran mucho más pequeños (deseado) que los creados por la composición de HCl al 15%. Esto muestra que la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) según una modalidad preferida de la presente invención tiene una mayor eficiencia de estimulación en general en comparación con el HCl, especialmente a una tasa de inyección más baja.

15 Observaciones preliminares de las pruebas de eficiencia de agujeros de gusano: la velocidad intersticial óptima para la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) es inferior a la de HCl al 15%, lo que proporciona una ventaja sobre la prueba del sistema ácido de HCl. Esta característica ayuda a reducir los requisitos de altas tasas de inyección típicamente utilizadas en las operaciones de campo para lograr cualquier nivel de eficiencia con respecto al rendimiento de

20 eliminación de agujeros de gusano; el volumen de poro óptimo para la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) es similar (óptimo) a la de HCl al 15%. Con otros ácidos retardados, tienden a tener una velocidad intersticial óptima más baja. La mayoría de ellos, si no todos, tienen un mayor volumen de poro óptimo de ruptura debido a las tasas de reacción más bajas. La composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) no exhibe un PV incrementado_{bt, opt}; y

25 tiene un potencial ventajoso en comparación con el de HCl al 15% desde una perspectiva de rendimiento del agujero de gusano. El beneficio es más pronunciado a baja velocidad intersticial. Para aplicaciones limitadas por la tasa de inyección, la composición de acuerdo con la presente invención puede reducir el volumen de ácido requerido de 2-4 veces con el mismo resultado de estimulación.

30 Rendimiento de Agujeros de gusano

Para comparar el rendimiento de agujeros de gusano de la composición del Ejemplo 1 (con una concentración de 90%) y una composición de HCl al 15%, se realizó un trabajo de modelado a dos valores de velocidad intersticial.

Para comparar su rendimiento, v_i se modelaron cerca de la condición óptima del Ejemplo 1 y en una condición inferior. La Tabla 32 contiene los valores correspondientes de PV_{bt} en v_i seleccionada.

Tabla 32- Condiciones de modelado para la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%) y HCl al 15%

Condiciones de modelado			
		HCl	Ejemplo 1 (conc. al 90%)
Caso 1	$v_{i,1}$	1.6	1.6
	$PV_{bt,1}$	0.49	0.41
Caso 2	$v_{i,2}$	0.6	0.6
	$PV_{bt,2}$	3.23	2.11

El trabajo de modelado siguió el modelo Buijse-Glasbergen de propagación de agujeros de gusano.

La ecuación es la siguiente:

$$v_{wh} = \left(\frac{v_i}{PV_{bt,n}} \right) \times \left(\frac{v_i}{v_{i,n}} \right)^{-\gamma} \times \left\{ 1 - \exp \left[-4 \left(\frac{v_i}{v_{i,n}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (1)$$

Para cada uno de los casos, los valores de $PV_{bt,n}$ y $v_{i,n}$ se variaron para evaluar el rendimiento del ácido mediante la comparación de los valores v_{wh} . La longitud del agujero de gusano en cada etapa de tiempo se calculó simplemente mediante cálculo de cuánto ha aumentado el agujero de gusano al multiplicar la velocidad de la punta del agujero de gusano al paso de tiempo (en este caso 0.1 min) y sumar la longitud del agujero de gusano en el paso de tiempo anterior.

$$r_{wh} = r_{wi} + v_{wh} * 0.1 \quad (2)$$

El faactor de daño se calculó con la fórmula simplificada de Hawkins.

$$s = -\ln \left(\frac{r_{wh}}{r_w} \right) \quad (3)$$

El índice de productividad general se calculó con la fórmula 4 más abajo:

$$J_D = \frac{1}{\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) + s} \quad (4)$$

Después, la productividad de cada ácido se comparó con los valores de J_D en factor de daño general de 0 y de 10.

$$\frac{J_D}{J_{Ds}} = \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)}{\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right) + s} \quad (5)$$

donde el término factor de daño tendrá el valor 0 o 10. Después, esta relación se graficó con el volumen de ácido usado. En aras del cálculo, se asumió la tasa de inyección de 2 bpm, la porosidad de 14%, el espesor del pozo de 304,8 metros, el radio inicial del pozo de 0,12192 metros, el radio del depósito de 908,304 metros, la presión del pozo de 20684,27 kPa, la presión del depósito de 34473,79 kPa, la permeabilidad de 30 mD, la viscosidad del fluido de 1 cp y un factor de volumen de formación de 1.117.

Las figuras 6 a 10 son los gráficos generados con estas condiciones. Las cuatro curvas representan el rendimiento de ambas composiciones a dos velocidades intersticiales diferentes (la composición de HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%) Tanto a 0.6 como a 1.6 cm/min). La figura 6 es una representación gráfica de la evolución del factor de daño sobre el volumen de inyección para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%). La figura 7 es una representación gráfica del índice de productividad estimulada a lo largo del tiempo para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%). La figura 8 es una representación gráfica de la longitud de penetración del agujero de gusano sobre el volumen total de inyección para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%). La figura 9 es una representación gráfica de la comparación del índice de productividad a factor de daño 0 para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%). La figura 10 es una representación gráfica de la comparación del índice de productividad a factor de daño 10 para HCl (15%) y la composición del Ejemplo 1 (conc. al 90%). Como puede verse en las Figuras 6 a 10, la composición del Ejemplo 1 (a una concentración de 90%) muestra un rendimiento claramente superior a baja velocidad intersticial en comparación con una composición de HCl al 15%. Esto significa que si la operación de estimulación ácida tiene una limitación para la velocidad de bombeo por debajo de la velocidad intersticial óptima de HCl al 15%, la composición del ejemplo 1 (al 90% de concentración) tiene una ventaja definitiva en comparación con la de HCl al 15%.

Pruebas ambientales.

Se llevaron a cabo una serie de pruebas para evaluar el impacto ambiental de la monoetanoamina.

Se envió una solución de reserva de monoetanolamina pura al 98-99% para su análisis. La solución se diluyó cuando fue necesario.

Determinación de toxicidad letal aguda para copépodos marinos (*Copépoda*; *Crustáceos*) (ISO 14669 (1999) Calidad del agua)

Este estudio se encargó de determinar la toxicidad en fase acuática de monoetanolamina para el copépodo marino *Acartia tonsa*. La prueba de toxicidad LC50 de *A. tonsa* se realizó de acuerdo con el plan de estudio, excepto por las siguientes desviaciones e interferencias, pero cumplió con todos los demás criterios de validez relevantes. En la prueba definitiva, la temperatura del agua de dilución estuvo por debajo de los límites aceptables en un máximo de 0.7°C, el pH estuvo por debajo de los límites aceptables en un máximo de 0.01 unidades. No se esperaba que estas desviaciones tuvieran un impacto en la prueba ya que no había muertes de control.

En la prueba de detección de intervalo, la composición de monoetanolamina exhibió un valor de LC₅₀ de 48 h de 550 mg/l (fracción acomodada en agua (WAF)) para el copépodo marino *A. tonsa* en la fase acuosa. El resultado se basó en concentraciones nominales y se calculó por interpolación lineal dentro del conjunto de análisis estadístico CETIS. Se observó <10% de mortalidad de control a lo largo de la prueba de detección de intervalo. En la prueba definitiva, la composición de monoetanolamina exhibió un valor de LC₅₀ de 48 h de 434 mg/l en agua de mar (fracción acomodada en agua (WAF)) para el copépodo marino *A. tonsa* en la fase acuosa. El resultado se basó en concentraciones nominales y se calculó por interpolación lineal dentro del conjunto de análisis estadístico CETIS. Se observó <10% de mortalidad de control a lo largo de la prueba de definitiva.

Directrices OSPARCOM (2006) Parte A. Un bioensayo de sedimentos con un anfípodo *Corophium* sp.

Este estudio se encargó de determinar la toxicidad de la fase de sedimento de la composición de monoetanolamina para el anfípodo intermareal *Corophium volutator*. La prueba de toxicidad LC50 de *C. volutator* se realizó de acuerdo con el plan de estudio y el cumplimiento de todos los criterios de validez relevantes. El pH a las réplicas de 10,000mg/kg (peso nominal) mostró un pH mucho más alto en comparación con el intervalo normal requerido de 7.5-8.5, esto es un efecto directo del material de prueba en sí. La composición de monoetanolamina exhibió un valor de LC₅₀ de 10 días de 6.660 mg/kg (a través de sedimento seco) al anfípodo marino *C. volutator* en la fase de sedimento. El resultado se basa en concentraciones nominales y se calculó por interpolación lineal dentro del conjunto de análisis estadístico CETIS.

ISO 10253 (2016) Calidad del agua - Prueba de inhibición del crecimiento de algas marinas con *Skeletonema* sp.

Este estudio se encargó de determinar la toxicidad en fase acuática de monoetanolamina para el alga

marina unicelular marino *Skeletonema* sp. La prueba de toxicidad EC(r)50 de *Skeletonema* sp. se realizó de acuerdo con el plan de estudio y el cumplimiento de todos los criterios de validez relevantes. Son los resultados de esta prueba los que han sido informados. Las observaciones mostraron que el pH para una reserva de 1000mg/l resultó en un cambio físico, la reserva pasó de turbio a claro, por lo tanto, se usaron las reservas no ajustadas para la prueba de búsqueda de intervalo y la prueba definitiva, aparte de la reserva de 100mg/l, no hubo cambio físico observado.

En la prueba de detección de intervalo, la composición de monoetanolamina exhibió un valor de EC(r)50 de 72 h de 509 mg/l (WAF) para el fitoplancton marino *Skeletonema* sp. en la fase acuosa. El resultado se basa en concentraciones nominales y se calculó por interpolación lineal dentro del conjunto de análisis estadístico CETIS. En la prueba definitiva, la monoetanolamina exhibió un valor de EC(r)50 de 72 h de 199.7 mg/l (WAF) para el fitoplancton marino *Skeletonema* sp. en la fase acuosa. El resultado se basa en concentraciones nominales y se calculó por interpolación lineal dentro del conjunto de análisis estadístico CETIS.

Evaluación de la degradabilidad aeróbica de la composición del Ejemplo 1 en agua de mar (método OECD 306)

Este estudio se encargó de determinar la degradabilidad aeróbica de la composición de monoetanolamina en agua de mar. La prueba se realizó de acuerdo con el plan de estudio y cumplió con todos los criterios de validez relevantes. No hubo desviaciones en esta prueba. El valor de ThOD_{NO3} se determinó a partir de la fórmula química del compuesto probado. Había componentes que contenían nitrógeno presente, por lo tanto se supuso la nitrificación completa.

La degradación del blanco de oxígeno estaba dentro de los límites formales de aceptabilidad. El material de referencia soluble, benzoato de sodio, se degradó en más de 60% en los primeros 14 días, lo que indica que el agua de mar usada en la prueba contenía una población satisfactoria de bacterias viables. Los datos de agua de mar recopilados confirman que el recuento microbiano del agua de mar usada en esta prueba estuvo dentro de los límites aceptables.

De acuerdo con los datos de biodegradación, que tiene en cuenta la nitrificación, la composición de monoetanolamina se biodegrada en un 71% durante 28 días. El material de prueba pareció biodegradarse rápidamente durante los primeros 7 días, la tasa disminuyó entre los días 14 y 21. Sin embargo, durante los últimos 7 días, la tasa aumentó para alcanzar una biodegradación máxima de 71% en el último día del estudio de 28 días.

La directriz 306 de la OCDE establece que el material de prueba puede considerarse inhibidor de las bacterias (a la concentración usada) si la BOD de la mezcla de materiales de referencia y prueba es

menor que la suma de BOD de las soluciones separadas de las dos sustancias. Dentro de esta prueba, la composición mostró un bajo porcentaje de inhibición de 12% en 28 días.

Evaluación de la toxicidad de la composición del Ejemplo 1 para los peces marinos *Cyprinodon variegatus* (Prueba de límite OSPAR)

- 5 Este estudio se encargó de determinar la toxicidad acuática (prueba de límite de 96 h) de la composición de monoetanolamina para los peces marinos. *Cyprinodon variegatus*.

La prueba límite de 96 h para peces se realizó de acuerdo con el plan de estudio y el cumplimiento de todos los criterios de validez relevantes. No hubo interferencias en esta prueba. Las condiciones de exposición de la prueba estaban dentro de los límites formales e informales de aceptabilidad, excepto por la excepción que se indica más abajo. Se utilizaron diez peces en los tanques de prueba y de control, sin observarse mortalidad de control. El pH no se ajustó ya que el ajuste del pH causó un cambio físico en la reserva del material de prueba en un estudio aliado; la evaluación de la toxicidad (LC50 de 48h) de la composición probada para el copépodo marino *Acartia tonsa* (2356-1).

- 15 La concentración de prueba se derivó del valor de EC/LC50 del material de prueba entre las especies de prueba de toxicidad aguda más sensibles *Skeletonema* sp. y *A. tonsa*. De estudios aliados, las especies de algas *Skeletonema* sp. se observó que era más sensible con un valor EC50 de 199.7mg/l. Después de 96 horas de exposición a la composición de monoetanolamina, no se observaron muertes en los peces marinos *C. variegatus*. Por lo tanto, puede concluirse que la composición no exhibió ningún efecto a 199.7 mg/l después de 96 h de exposición (fracción acomodada en agua) para los peces marinos *C. variegatus* en la fase de agua.

Usos de las composiciones de acuerdo con las modalidades preferidas de la presente invención

- La Tabla 33 enumera una serie de usos potenciales (o aplicaciones) de las composiciones de acuerdo con la presente invención tras la dilución de la misma que varía de aproximadamente 1 a 90% de dilución, que incluyen, pero no se limitan a: tratamientos de inyección/evacuación; inyección forzada matricial de ácido, impregnaciones o tonterías; fracturación ácida, lavados ácidos; perforaciones fracturantes (ruptura); tratamientos de incrustaciones de tuberías, roturas de cemento o limpieza por perforación; control de pH; y aplicaciones de descalcificación, tratamientos de incrustaciones con vapor cíclico a alta temperatura (hasta 190°C) y tratamientos de incrustaciones por drenaje gravitacional asistido con vapor (SAGD) (hasta 190°C).

Los métodos de uso generalmente comprenden las siguientes etapas: proporcionar una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente; exponer una superficie (tal como una

- superficie metálica) a la composición acuosa de ácido modificado; dejar que la composición acuosa de ácido modificado tenga un período de tiempo suficiente para actuar sobre dicha superficie; y opcionalmente, eliminar la composición ácida cuando se ha determinado que el tiempo de exposición es suficiente para que la operación se complete o esté suficientemente completa. Otro método de uso
- 5 comprende: inyectar la composición acuosa de ácido modificado en un pozo y dejar tiempo suficiente para que la composición acuosa de ácido modificado realice su función deseada, eliminar posteriormente la composición ácida del pozo para detener la exposición al ácido. Aún otro método de uso comprende: exponer la composición acuosa de ácido modificado a un cuerpo de fluido (típicamente agua) que requiere una disminución en el pH y permitir un tiempo de exposición
- 10 suficiente para que la composición acuosa de ácido modificado reduzca el pH al nivel deseado.

Tabla 33 - Aplicaciones para las que pueden usarse composiciones de acuerdo con la presente invención, así como intervalos de dilución propuestos

Aplicación	Dilución	Beneficios
Inyección/Evacuación	10% - 75%	Compatible con solventes mutuos y mezclas de
Inyección forzada & Impregnaciones - Bombeo forzado - Anular	33% - 75%	Facilidad de almacenamiento y manipulación, rentable en comparación con los estímulos ácidos convencionales. Posibilidad de dejar el equipo de bombeo en el pozo.
Fractales ácidos / tratamientos matriciales	50% - 90%	Disminución del envío y almacenamiento en comparación con el ácido convencional, sin problemas de separación de la mezcla, la tasa de gasto integral fomenta una penetración de formación más profunda.
Perforaciones Frac (rupturas)	33% - 90%	Capaz de ajustar las concentraciones sobre la marcha. Disminución de envío y almacenamiento en el lugar.
Rupturas de cemento	20% - 90%	Se recomiendan concentraciones más altas debido a temperaturas más bajas y una solubilidad reducida del cemento envejecido.
Control de pH	0.1% - 1.0%	Se usa en una variedad de aplicaciones para ajustar el nivel de pH de los sistemas basados en agua.

Descalcificación del revestimiento, petróleo pesado	1% - 25%	Inyección/descalcificación continua de revestimientos ranurados, típicamente a temperaturas muy altas.
---	----------	--

Las principales ventajas del uso de la composición de ácido modificado incluyeron: la reducción de las cargas totales de ácido que se transportan, y la cantidad requerida de tanques al entregar el producto concentrado en el lugar y diluirlo con fluidos disponibles en el lugar, o cerca del lugar (con o agua de producción de salinidad baja a alta). Otra ventaja de una modalidad preferida de la presente invención incluye la disminución de la carga de inhibidor de la corrosión. Otras ventajas de las modalidades preferidas de la composición de acuerdo con la presente invención incluyen: eficiencias operativas que conducen a la eliminación de tener que hacer circular periódicamente depósitos de ácido HCl debido a la separación de aditivos químicos para el control de la corrosión; corrosión reducida a los tubulares del fondo de pozo; protección de temperatura contra la corrosión hasta 190°C, menos interrupciones en las instalaciones debido a la precipitación de hierro o metales en el proceso de tratamiento del aceite y la precipitación de carbonato solubilizado a niveles de pH más bajos, la estabilidad térmica de un ácido modificado y la exposición reducida al ácido de HCl peligroso para el personal y el medio ambiente al tener un bajo riesgo, bajo ácido fumante (presión de vapor más baja) que tiene baja o ninguna corrosividad dérmica.

Una composición de ácido modificado de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, puede usarse para tratar la formación de incrustaciones en operaciones SAGD o CSS (corriente cíclica) a altas temperaturas (hasta 190°C) mientras se alcanzan los límites de corrosión aceptables dependientes del tiempo establecidos por la industria (típicamente de dos a tres horas a temperaturas elevadas). Esto también elimina la necesidad de detener las operaciones SAGD o CSS para un “enfriamiento antes de un tratamiento de incrustaciones y dicho ácido modificado se inyecta en dicho pozo para tratar la formación de incrustaciones dentro de dicho pozo a altas temperaturas, lo que reduce en gran medida el tiempo de inactividad y la pérdida ingresos para el operador.

Aunque la invención anterior se ha descrito con algunos detalles para propósitos de claridad y comprensión, se apreciará por los expertos en las técnicas relevantes, una vez que se han familiarizado con esta descripción que varios cambios en forma y detalle pueden hacerse sin apartarse del alcance verdadero de la invención en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de ácido modificado que comprende:
 - ácido clorhídrico y una alcanolamina en una relación molar que se encuentra en el
5 rango de entre 3:1 a 10:1, donde el pH de la composición es menor a 1 y la
composición es estable a temperaturas de hasta 190°C.
2. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el
ácido clorhídrico y la alcanolamina están presentes en una relación molar que se encuentra en el
10 rango de 3:1 a 7.0:1.
3. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el
ácido clorhídrico y la alcanolamina están presentes en una relación molar que se encuentra en el
rango de 3:1 a 4.1:1.
15
4. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 3, en donde la alcanolamina se selecciona del grupo que consiste en:
monoetanolamina; dietanolamina; trietanolamina y sus combinaciones.
- 20 5. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 4, en donde la alcanolamina es monoetanolamina.
6. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 4, en donde la alcanolamina es dietanolamina.
25
7. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un yoduro o yodato metálico.
8. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con una cualquiera de las
30 reivindicaciones 1 a 7, que comprende además un alcohol o derivado del mismo.

9. La composición acuosa de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el yoduro o yodato metálico se selecciona del grupo que consiste en: yoduro cuproso; yoduro de potasio; yoduro de sodio; yoduro de litio y sus combinaciones.
- 5 10. La composición de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el yoduro o yodato metálico es yoduro de potasio.
11. La composición de ácido modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el alcohol o derivado del mismo es un alcohol alquínico o derivado del mismo.
- 10 12. La composición de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el alcohol alquínico o derivado del mismo es alcohol propargílico o un derivado del mismo.
13. La composición de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el alcohol 15 alquínico o derivado del mismo está presente en una concentración que varía de 0.01 a 5% p/p.
14. La composición de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el alcohol alquínico o derivado del mismo está presente en una concentración de 0.2% p/p.
- 20 15. La composición de ácido modificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en donde el yoduro metálico está presente en una concentración que varía de 0.1 a 2% en peso del peso total de la composición.
- 25 16. La composición de ácido modificado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 que comprende además un inhibidor de la corrosión que comprende un aldehído α,β -insaturado sin grupo metilo en la posición alfa.
- 30 17. La composición de ácido modificado de acuerdo con la reivindicación 16, donde el aldehído α,β -insaturado sin grupo metilo en la posición alfa se selecciona del grupo que consiste en: citral y cinamaldehído.

FIGURAS

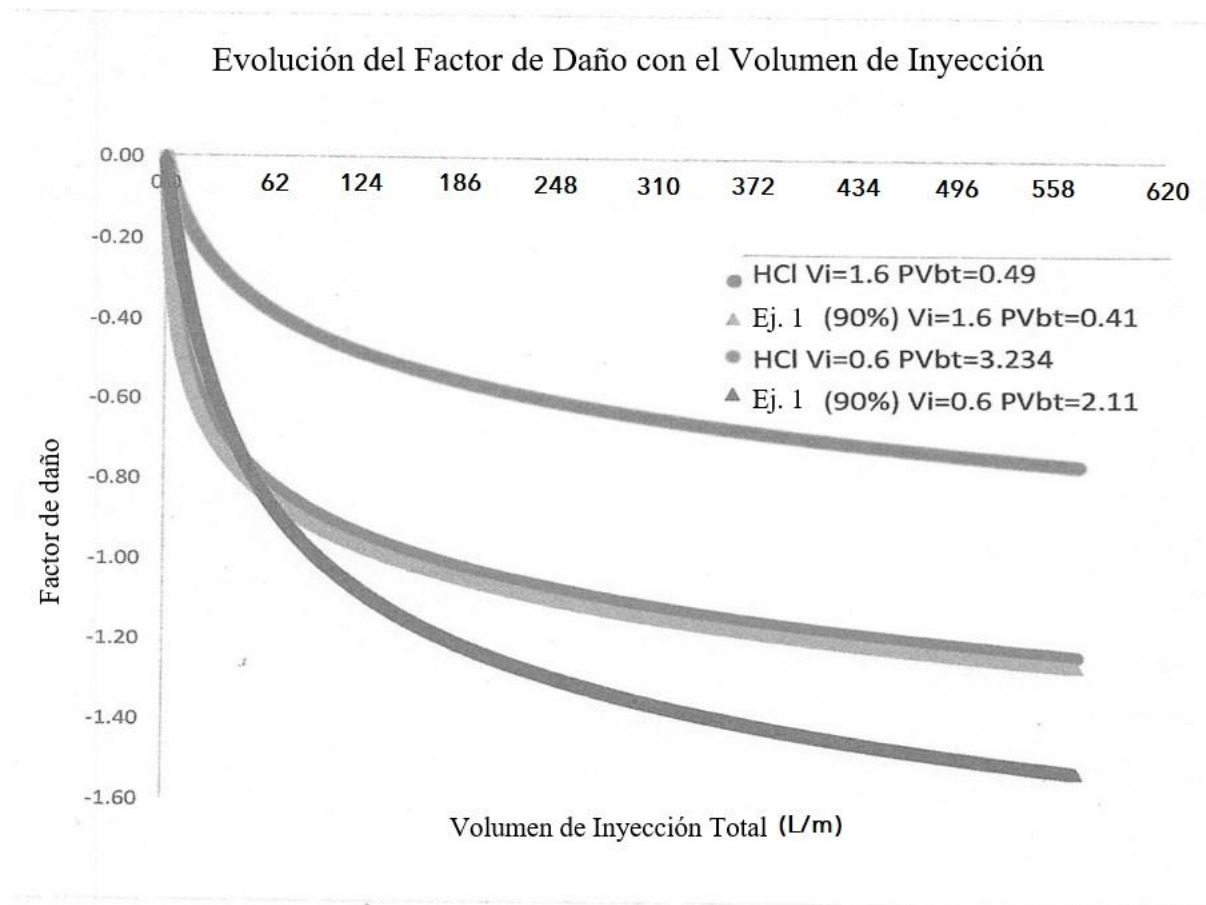


Figura 6

Volumen de Inyección Total vs Longitud de Penetración de Agujeros de Gusano

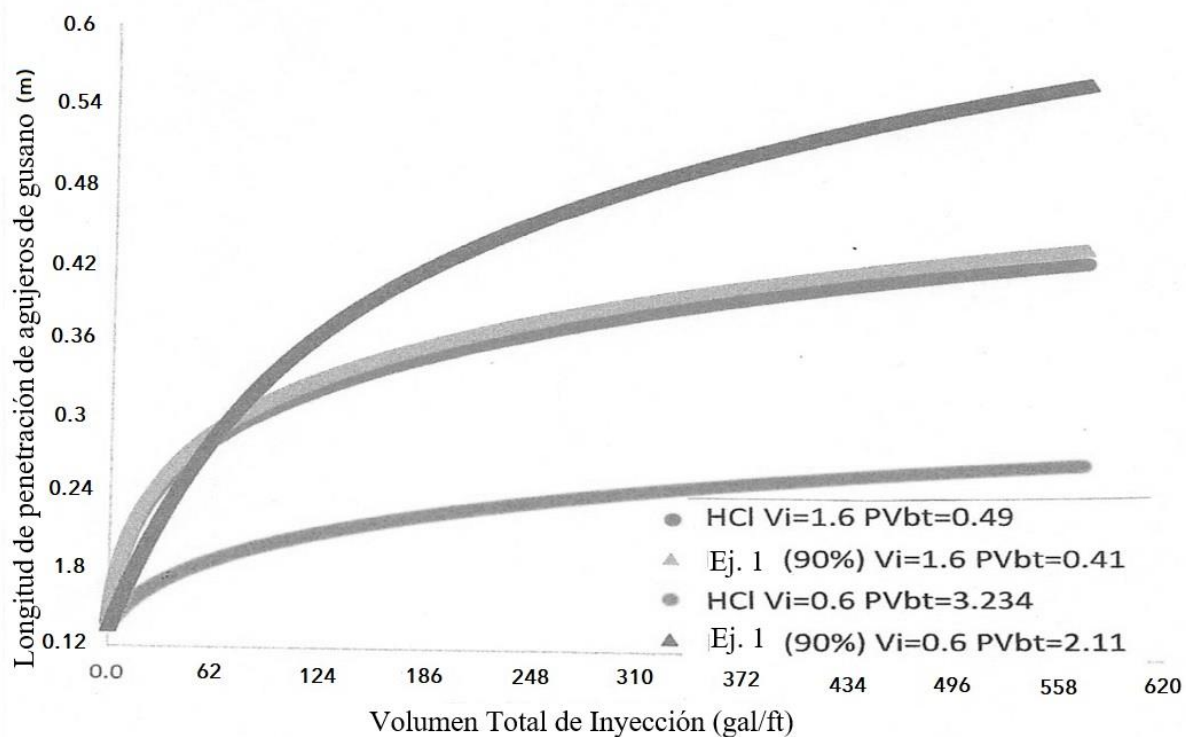


Figura 8

Volumen de Ácido vs. $J_D/J_{D_{s=0}}$

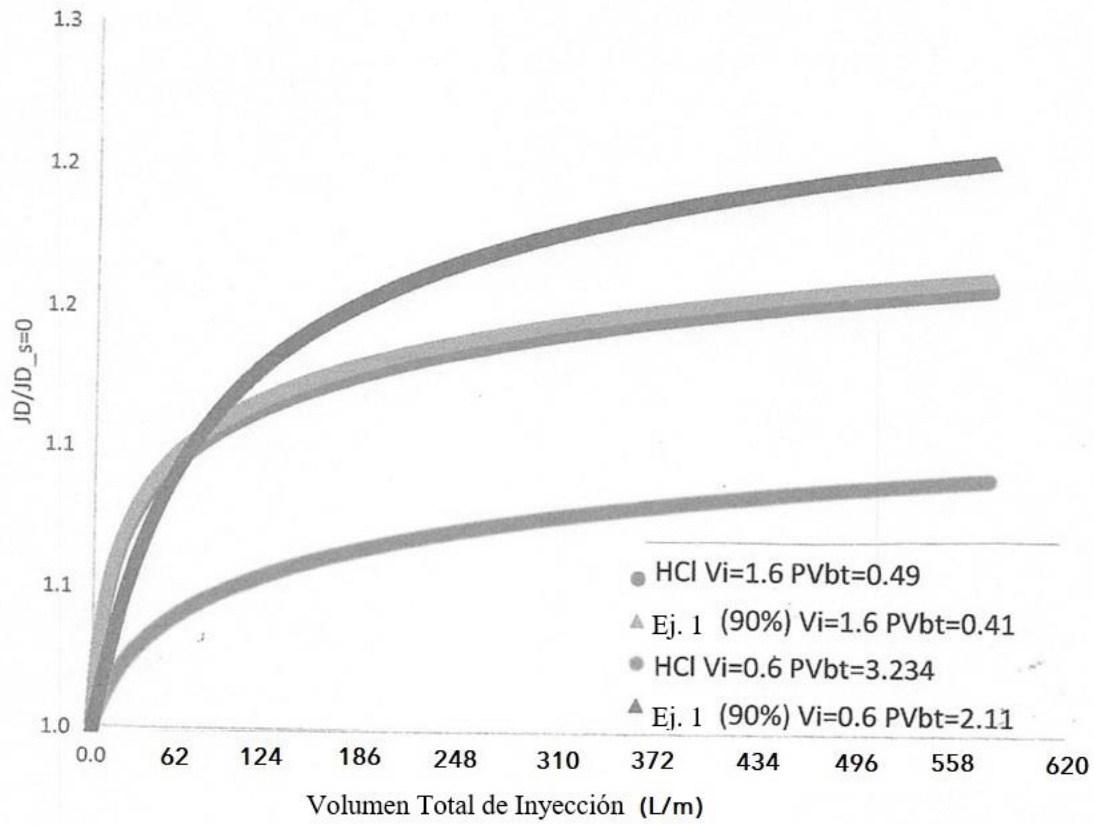


Figura 9

Volumen de Ácido vs. $J_D/J_{D_s=10}$

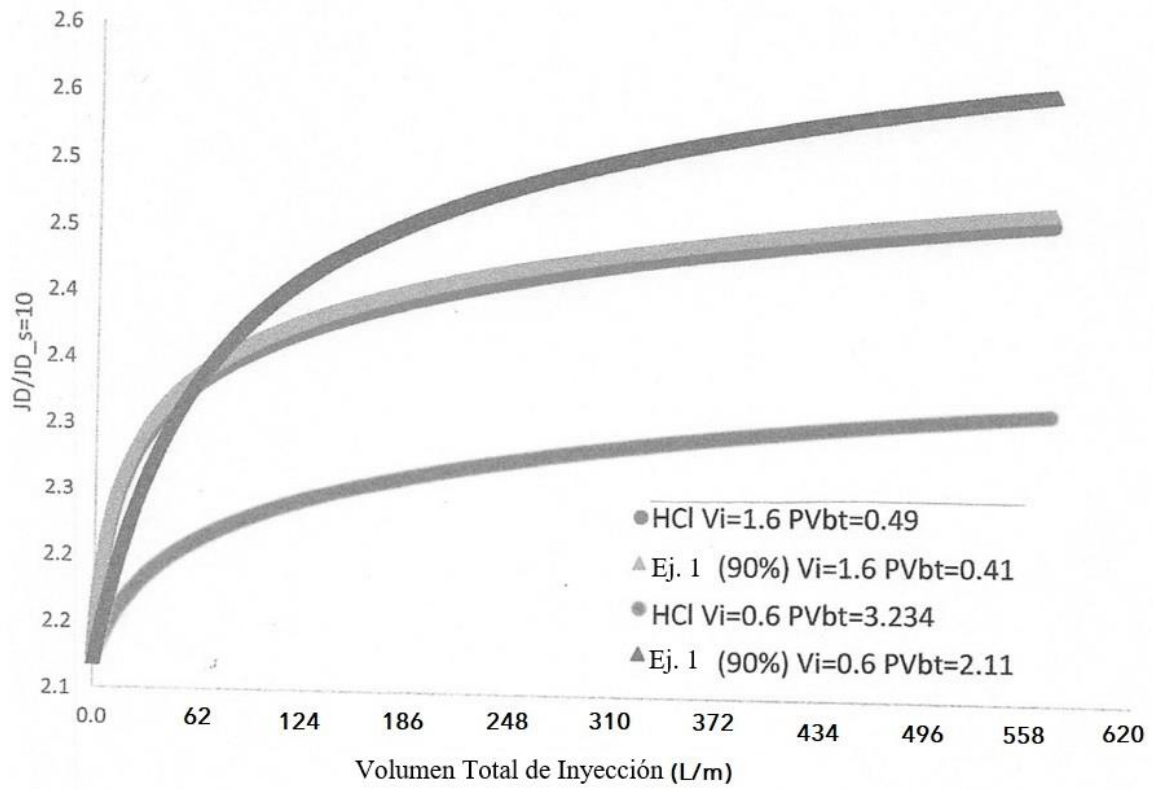


Figura 10



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

Radicado: NC2022/0000285
Recibo: 22-2453
Fecha: 17/01/2022

CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ
CC: 40.017.374
Pago PSE No: 625193
CUS: 1287951777

NC Modificación a las reivindicaciones
Request on Patente PCT NC2019/0014400

Detalle del pago

Id.	Rentístico	Concepto y Servicio	Cant.	Val. Unit.	Subtotal
1	50005-01-03	Modificaciones / Correcciones al registro Patente PCT (DESCUENTO INTERNET)	1	\$ 176,000	\$ 176,000
TOTAL					\$ 176,000



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

Radicado: NC2022/0000282
Recibo: 22-2448
Fecha: 17/01/2022

CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ
CC: 40.017.374
Pago PSE No: 625186
CUS: 1287940842

NC Modificación a las reivindicaciones
Request on Patente PCT NC2019/0014400

Detalle del pago

Id.	Rentístico	Concepto y Servicio	Cant.	Val. Unit.	Subtotal
1	50005-01-03	Modificaciones / Correcciones al registro Patente PCT (DESCUENTO INTERNET)	1	\$ 176,000	\$ 176,000
TOTAL					\$ 176,000