

NUEVAS COMPOSICIONES DE ÁCIDO MODIFICADO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones para su uso en la industria del petróleo y el gas, más
5 específicamente a composiciones acuosas de ácido modificado usadas en operaciones en formaciones de dolomita.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la industria del petróleo y el gas, la estimulación con un ácido se realiza en un pozo para iniciar,
10 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 casos, la estimulación o remediación se usa para favorecer aún más la permeabilidad y el flujo de un pozo ya existente que se ha vuelto poco productivo debido a problemas de incrustaciones, o agotamiento de la formación.

15 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 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
20 para tratar la acumulación de incrustaciones.

Hay tres tipos principales de aplicaciones de ácido: la acidificación de la matriz, la acidificación de la fractura y la acidificación de la ruptura (bombeada antes de una plataforma de fractura o de una operación de cementación para ayudar a la ruptura de la formación (reducir las presiones de fractura, aumentar las tasas de alimentación), así como también limpiar los restos de cemento en el pozo o en
25 las perforaciones. El tratamiento ácido de la matriz se realiza cuando se bombea ácido en el pozo y en los poros de la formación del yacimiento por debajo del gradiente de fractura. En esta forma de acidificación, los ácidos disuelven los sedimentos de la formación y/o los sólidos del 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. Mientras que la
30 acidificación de la matriz se realiza a una presión lo suficientemente baja para evitar la fracturación de la roca del yacimiento, la acidificación de la fractura implica el bombeo de ácido al pozo a una presión muy alta, al fracturar físicamente la roca del yacimiento y al grabar los sedimentos inhiben

de la permeabilidad. Este tipo de tratamiento ácido forma canales o fracturas a través de las cuales pueden fluir los hidrocarburos, además de formar una serie de agujeros de gusano o grabados. 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.

- 5 Existen muchos ácidos minerales y orgánicos diferentes que se usan para realizar un tratamiento ácido en los pozos. El tipo más común de ácido empleado en los pozos para estimular la producción es el ácido clorhídrico (HCl), que es útil en la estimulación de los yacimientos de carbonato.

Algunos de los principales desafíos a los que enfrenta la industria del petróleo y el gas mediante el uso del ácido clorhídrico incluyen los siguientes: niveles de corrosión extremadamente altos (que se contrarresta con la adición de inhibidores de corrosión de tipo 'película' que son típicamente tóxicos en sí mismos y perjudiciales para los seres humanos, el medio ambiente y el equipo) las reacciones entre los ácidos y los distintos tipos de metales pueden variar mucho, pero los metales más suaves, tal como el aluminio y el magnesio, son muy susceptibles de sufrir efectos importantes que causan daños inmediatos. El ácido clorhídrico produce gas cloruro de hidrógeno que es tóxico
10 (potencialmente mortal) y corrosivo para la piel, los ojos y los metales. En niveles superiores a 50 ppm (partes por millón), puede ser inmediatamente peligroso para la vida y la salud (IDLH). A niveles de 1300-2000 ppm, la muerte puede ocurrir en 2-3 minutos. El HCl está ampliamente disponible en la industria y es muy ventajoso modificar este químico para minimizar los efectos negativos y optimizar los efectos positivos del HCl frente a reemplazarlo todo junto con otro tipo de
15 ácido, de esta manera reduce en gran medida los costos asociados con las opciones químicas alternativas tal como ácidos orgánicos o agentes quelantes o mezclas de los mismos.

Los efectos medioambientales inherentes (esterilidad orgánica, envenenamiento de la vida silvestre, etc.) de la mayoría de los ácidos en 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 aumentar
20 sustancialmente la toxicidad y podrían causar un sacrificio masivo de las especies acuáticas y el envenenamiento potencial de los seres humanos o del ganado y la vida silvestre expuesta al agua o que la beba. 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. Se trata de un caso común en los grandes centros de almacenamiento cuando los tanques se parten o tienen
25 fugas. 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 los ácidos minerales y algunos orgánicos son perjudiciales para los seres humanos/animales y son altamente corrosivos para la piel, los metales y otros materiales y/o producen vapores potencialmente explosivos. Los requisitos de transporte y almacenamiento de la mayoría de los ácidos, en particular el HCl, son restrictivos y gravosos. Además, los peligros que rodean la exposición del personal que manipula la mezcla de tales productos peligrosos restringen su uso/implementación en zonas de alto riesgo, tales como dentro de los límites de la ciudad y en zonas ambientalmente sensibles, tales como en alta mar

Otra preocupación es el potencial de incidentes de exposición en localidades 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 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 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 áreas de productoras de petróleo y gas, pueden requerirse además hasta 10 aditivos para controlar varios aspectos de las propiedades de los ácidos, lo que añade complicaciones en la logística de manipulación y envío. Es muy ventajoso tener una alternativa que requiera aditivos mínimos.

Las tasas de corrosión y reacción extremadamente altas con el aumento de la temperatura hacen que los ácidos convencionales se gasten/reaccionen o se “neutralicen” antes de lograr el efecto deseado,

tal como penetrar profundamente en la formación de petróleo o gas para aumentar el agujero de gusano o la “trayectoria” grabada con efectividad para permitir que el producto del petróleo fluya libremente hacia el pozo. Como otro ejemplo, el ácido clorhídrico también puede utilizarse para intentar 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 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 usa para tratar problemas de incrustaciones en los equipos de superficie debido a la precipitación de minerales en el agua, los ácidos convencionales se exponen a los dispositivos humanos y mecánicos, así como también a los costosos equipos que causan un mayor riesgo y coste para el operador. Cuando se mezclan con bases o fluidos de pH más alto, los ácidos crearán una gran cantidad de energía térmica (reacción exotérmica) que causará posibles problemas de seguridad y equipos

típicamente es necesario mezclar los ácidos con agua dulce (debido a su intolerancia al agua altamente salina, lo que provoca la posible precipitación de minerales) hasta alcanzar la concentración deseada, lo que obliga a las compañías a realizar una mezcla previa fuera de las instalaciones, en lugar de mezclarlos in situ con agua de mar o de producto, lo que aumenta de esta manera los costes asociados al transporte.

Los ácidos minerales convencionales usados en una situación de control de pH pueden causar una rápida degradación de ciertos polímeros/aditivos que requieren mayores cargas o que se añadan productos químicos para contrarrestar estos efectos negativos, y/o muchos tienen problemas de estabilidad y deben consumirse o distribuirse dentro de las horas posteriores a la preparación de la mezcla, lo que hace que sea muy difícil trabajar con ellos y producir grandes cantidades de desechos en algunos casos en los que no podían desplegarse de manera efectiva o a tiempo. Muchas áreas de operaciones en alta mar, tal como el Mar del Norte, tienen reglas muy estrictas sobre el transporte/manipulación y despliegue de ácidos, lo que aumenta la responsabilidad y los costes para el operador. Cuando mediante el uso de un ácido para decapar tuberías o tubos, se debe prestar mucha atención al proceso debido a los altos niveles de corrosión, así como también a la tendencia del HCl gastado a reprecipitar el hierro solubilizado a medida que aumenta el nivel de pH. También, 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 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. 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 el ácido gastado o efluente pueda exportarse a las instalaciones de producción a través de tuberías que, una vez gastada o aplicada, 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. En muchos casos, debido al diseño o al proceso de los materiales en las instalaciones de tratamiento, se requiere dejar ácido en el fondo del pozo y permitir que el pH aumente a un nivel cercano o superior a 3.0 para no causar problemas de compatibilidad con los metales en instalaciones tal como dúplex o superdúplex por lo que es muy ventajoso tener un sistema ácido que típicamente tiene un pH gastado de >3.0 frente al pH gastado típico de HCl al 28 % que es ~1.0 o un HCl al 15 % gastado que es ~1.5-1.8 Si HCl gastado se requiere dejarlo en el pozo durante un período de tiempo prolongado, existe un riesgo importante de daño a la formación debido a la precipitación de metales y minerales solubilizados.

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 (es decir, liberación de tuberías atascadas, tratamientos de torta de filtro). Los peligros asociados con el uso de ácidos minerales son expansivos y difíciles de mitigar a través de controles, ya sean de ingeniería química o mecánica.

Eliminar o incluso simplemente minimizar 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 para 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.

Varias operaciones en la industria del petróleo y el gas exponen los fluidos a temperaturas muy altas (algunas de hasta y por encima de 200 °C/392 °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.

Las operaciones de petróleo y gas en alta mar están muy reguladas debido a las preocupaciones ambientales que surgen de sus operaciones y el potencial de derrames junto con espacios de trabajo confinados que ofrecen pocas posibilidades de salida en caso de un incidente. La complejidad de perforar y completar pozos en alta mar siempre se ve agravada tanto por problemas de seguridad (por ejemplo, la exposición a productos químicos peligrosos) para los trabajadores en tales plataformas petroleras en alta mar y plataformas de producción así como también por preocupaciones ambientales.

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.

Muchos de los problemas relacionados con la exploración y producción de petróleo y gas en alta mar surgen del hecho de que las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo son sustancialmente diferentes a las que se encuentran en los mismos tipos de operaciones realizadas en tierra, incluidos pero no limitado, espacios confinados, falta de rutas de escape, equipo operativo y de seguridad de fondo de pozo y de superficie muy costoso en comparación con los requisitos en tierra

Los ácidos usados convencionalmente en varias operaciones de petróleo y gas pueden exponerse a temperaturas de hasta 200 °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 muchas situaciones, se debe utilizar un procedimiento mecánico opuesto a una solución química debido a las limitaciones de temperatura. Además de los factores anteriores, muchos metales sensibles a los ácidos o con alto contenido de cromo se utilizan en la construcción de plataformas en alta mar, pozos e instalaciones de tratamiento tal como Cr-13, dúplex y superdúplex. Es ventajoso tener un sistema ácido que minimice el efecto negativo sobre estos metales.

Los ácidos modificados y sintéticos desarrollados y actualmente patentados, tal como los que contienen componentes principales de urea y ácido clorhídrico, dirigidos a 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 70 °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 sea no reactivo o neutro. Adicionalmente, 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.

La solicitud de patente de CA número CA 2.865.855 describe composiciones que comprenden ácido clorhídrico en una concentración entre 8 % en peso y 28 % en peso inclusive y al menos un aminoácido. La relación molar aminoácido/ácido clorhídrico está entre 0.2 y 1.5, y está presente suficiente agua para disolver el ácido clorhídrico y el aminoácido. El aminoácido puede comprender alanina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, histidina, leucina, lisina, metonina, prolina, serina, treonina o valina o sus combinaciones.

La solicitud de patente estadounidense US 20140041690 A1 enseña el uso de glicina en la fabricación de un ácido sintético que se dice que evita todos los inconvenientes de los ácidos fuertes tal como el ácido clorhídrico. El nuevo compuesto se elabora al disolver glicina en agua, en una relación de peso de aproximadamente 1: 1 a 1: 1.5. La descripción establece que la solución se mezcla hasta que la glicina se disuelve esencialmente por completo en el agua. Una vez que se

completa la disolución, el gas de cloruro de hidrógeno se disuelve en la solución para producir el nuevo compuesto, que se denomina glicina de hidrógeno.

La patente canadiense número CA 2.974.757, de la Solicitante, describe una composición acuosa de ácido sintético para su uso en actividades de la industria del petróleo, dicha composición comprende:

5 lisina y cloruro de hidrógeno en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1: 12.5, preferentemente de más de 1:5 a 1:8.5; también puede comprender además un metal yoduro o yodato; un alcohol o derivado del mismo. Dicha composición demuestra propiedades ventajosas sobre los ácidos sintéticos conocidos a temperaturas superiores a 90 °C. Dicha composición es útil en diversas operaciones de la industria del petróleo y el gas. Las modalidades preferidas de dicha composición
10 proporcionan ventajas sustanciales en la acidificación de la matriz al aumentar la efectividad de la formación de agujeros de gusano en comparación con los ácidos minerales convencionales tal como el HCl. El contenido de esta patente se incorpora en su totalidad.

La frecuencia de las formaciones de dolomita en los yacimientos de petróleo y gas causa dificultades sustanciales a los operadores ya que, a diferencia de la piedra caliza, la dolomita no reacciona
15 fácilmente con HCl diluido. De hecho, como la dolomita es una roca carbonatada sedimentaria compuesta de carbonato de calcio y magnesio (que tiene la fórmula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) el magnesio parece ser el componente que impide la reacción con HCl. En la década de 1980, se estimó que el 80 % de las reservas de petróleo y gas de América del Norte estaban presentes en formaciones de dolomita. Como tales formaciones no se explotan fácilmente mediante el uso de HCl, es conveniente usar un
20 método o proceso que pueda extraer hidrocarburos de las formaciones de dolomita.

A pesar de la técnica anterior y a la luz de los problemas sustanciales provocados por el uso de ácidos en operaciones de petróleo y gas en formaciones de dolomita, todavía existe una necesidad crítica de encontrar una alternativa a los ácidos sintéticos o complejos/modificados conocidos para proporcionar un mejor rendimiento en hidrocarburos-formaciones dolomíticas portadoras. Los
25 inventores han encontrado sorprendente e inesperadamente que un componente añadido a una composición de ácido ayudará a modificar el rendimiento de disolución del ácido en formaciones de dolomita. Esta modificación del rendimiento de disolución permite la creación de agujeros de gusano, lo cual es conveniente para la extracción de hidrocarburos del suelo. Estas nuevas composiciones son usadas con mayor preferencia en la formación de acidificación de la matriz. La
30 acidificación de la matriz es conveniente ya que supera las restricciones ambientales impuestas a la fracturación en varias comunidades. Como se evita la fracturación, la ocurrencia de terremotos

provocados por el hombre relacionados con las operaciones de fracturación no ocurren cuando se realiza la acidificación de la matriz.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 Las composiciones de acuerdo con la presente invención se han desarrollado para la industria del petróleo y el gas y sus aplicaciones asociadas, centrándose en las dificultades encontradas cuando se trata de estimular de forma efectiva las formaciones predominantes de dolomita.

La principal diferencia entre las formaciones de piedra caliza y las formaciones de dolomita es que la piedra caliza es un tipo de roca sedimentaria carbonatada. Se compone principalmente de los
10 minerales calcita y aragonito, que son diferentes formas cristalinas de carbonato de calcio (CaCO_3). Una roca estrechamente relacionada es la dolomita, que contiene un alto porcentaje del mineral dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La dolomita es un mineral de carbonato anhidro compuesto de carbonato de calcio y magnesio,

Adicionalmente, de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición
15 útil para la aplicación en la formación de dolomita también exhibe ventajas favorables de perfil de corrosión, logística y manejo, minimiza así los peligros humanos y ambientales tras la exposición, al mejorar las: velocidades de reacción de la composición de ácido; niveles de toxicidad; tendencias de biodegradación; compatibilidades de formación/fluidos y compatibilidades de infraestructura de instalaciones y/o producción y tratamiento de agua. Las modalidades preferidas de la presente
20 invención también pueden responder a algunas de las necesidades no satisfechas hasta ahora, tal como la disminución de una serie de peligros y problemas operativos asociados, tal como las altas tasas de corrosión y el daño del pozo causado por una reacción explosiva o extremadamente agresiva a temperaturas más altas típicamente asociadas. con ácidos convencionales.

En consecuencia, una composición de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención
25 puede superar muchos de los inconvenientes encontrados en el uso de composiciones de la técnica anterior, especialmente cuando son usado en formaciones de dolomita.

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona una composición acuosa de ácido sintético que comprende:

- un ácido;
- 30 - un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
- un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;

en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1: 15, con mayor preferencia entre 1:3 y 1: 12.5.

Preferentemente, el ácido es seleccionado del grupo que consiste en: HCl; y mezcla de aminoácidos:ácido HCl. Preferentemente también, el primer componente se selecciona del grupo que consiste en: un aminoácido; creatina; creatinina; compuestos zwitteriónicos. Preferentemente, la mezcla de aminoácidos y ácido HCl se selecciona del grupo que consiste en: lisina-HCl; glicina-HCl; valina-HCl; triptófano-HCl; alanina-HCl; metionina-HCl; histidina-HCl; arginina-HCl; serina-HCl; tirosina-HCl; glutamina-HCl; asparagina-HCl; fenilalanina-HCl; prolina-HCl; cisteína-HCl; leucina-HCl; isoleucina-HCl; ácido aspártico-HCl; ácido glutámico-HCl; treonina-HCl; y selenocisteína-HCl.

Con mayor preferencia, la mezcla de aminoácidos y ácido HCl se selecciona del grupo que consiste en: lisina-HCl; glicina-HCl; alanina-HCl; metionina-HCl; histidina-HCl; arginina-HCl; serina-HCl; prolina-HCl; cisteína-HCl; treonina-HCl; y selenocisteína-HCl.

De acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención, el segundo componente se selecciona del grupo que consiste en: taurina; taurolidina; ácido taurocólico; ácido tauroselcólico; tauromustina; 5-taurinometiluridina y 5-taurinometil-2-tiouridina; homotaurina (tramiprosato); acamprosato; y tauratos. Preferentemente, el compuesto que comprende un resto de amina y un resto de ácido sulfónico es taurina.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición es estable a temperaturas de hasta al menos 80 °C.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la composición es estable a temperaturas de hasta al menos 120 °C.

De acuerdo con aún otra modalidad preferida más de la presente invención, la composición es estable a temperaturas de hasta al menos 150 °C.

Preferentemente, la composición tiene un pH de no más de 2, con mayor preferencia de no más de 1.5. Aún con mayor preferencia, la composición tiene un pH de menos de 1.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el ácido está presente en una cantidad que oscila entre el 5 y el 40 % en peso de la composición total.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, el ácido está presente en una cantidad que oscila entre el 10 y el 30 % en peso de la composición total.

De acuerdo con aún otra modalidad preferida más de la presente invención, el segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico está presente en una cantidad que oscila entre

el 1 y el 20 % en peso de la composición total. Preferentemente, el segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico está presente en una cantidad que oscila entre el 2 y el 15 % en peso de la composición total. Con mayor preferencia, el segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico está presente en una cantidad que oscila entre el 5 y el 10 % en peso de la composición total.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona el uso de una composición para la disolución de dolomita en una formación geológica.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para disolver de manera selectiva dolomita sobre roca de carbonato de calcio, al comprender dicho método las etapas de:

- 10 - proporcionar una formación rocosa que contiene dolomita;
- proporcionar una composición que comprende
 - un ácido;
 - un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
 - un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;
- 15 en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;
- exponer la formación rocosa a dicha composición por un período de tiempo suficiente para disolver la dolomita y crear agujeros de gusano.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método de acidificación de la matriz de una formación de dolomita que contiene hidrocarburos, dicho método comprende:

- 20 - proporcionar una composición que comprende:
 - un ácido;
 - un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
 - un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;
- 25 en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;
- inyectar dicha composición en el fondo del pozo en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y
- permitir un período suficiente de tiempo para que la composición entre en contacto con dicha
- 30 formación para crear agujeros de gusano en dicha formación.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el segundo componente está compuesto por dos moléculas, cada una de las cuales tiene un grupo amina o un grupo ácido sulfónico.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método de acidificación de la matriz de una formación de piedra caliza que contiene hidrocarburos, dicho método comprende:

- proporcionar una composición que comprende:

- un ácido;

- un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;

- un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;

en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;

- inyectar dicha composición en el fondo del pozo en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y

- permitir un período suficiente de tiempo para que la composición entre en contacto con dicha formación para crear agujeros de gusano en dicha formación.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para crear agujeros de gusano en una formación que contiene hidrocarburos, al comprender dicho método:

- proporcionar una composición que comprende:

- un ácido;

- un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;

- un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;

en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;

- inyectar dicha composición en el fondo del pozo a una velocidad de inyección deseada en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y

- permitir un período de tiempo suficiente para que la composición entre en contacto con dicha formación para crear agujeros de gusano en dicha formación;

en donde dicha velocidad de inyección está por debajo de la velocidad de inyección usada con un ácido mineral convencional.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona un método de acidificación de la matriz de una formación de dolomita que contiene hidrocarburos, dicho método comprende:

- proporcionar una composición que comprende:
 - un ácido;
 - un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
 - un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;
- 5 en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;
- inyectar dicha composición en el fondo del pozo en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y
 - permitir un período suficiente de tiempo para que la composición entre en contacto con dicha
- 10 formación para crear agujeros de gusano en dicha formación.
- De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona un método de acidificación de la matriz de una formación de piedra caliza que contiene hidrocarburos, y dicho método comprende:
- proporcionar una composición que comprende:
- 15 - un ácido;
- un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
 - un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;
- en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;
- 20 - inyectar dicha composición en el fondo del pozo en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y
- permitir un período suficiente de tiempo para que la composición entre en contacto con dicha formación para crear agujeros de gusano en dicha formación.
- De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona un método para
- 25 crear agujeros de gusano en una formación que contiene hidrocarburos, dicho método comprende:
- proporcionar una composición que comprende:
 - un ácido;
 - un primer componente que comprende: una amina y un grupo ácido carboxílico;
 - un segundo componente que comprende: una amina y un grupo ácido sulfónico;
- 30 en donde dicho primer componente y dicho ácido están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1:12.5;

- inyectar dicha composición en el fondo del pozo a una velocidad de inyección deseada en dicha formación a una presión por debajo de la presión de fracturamiento de la formación; y
- permitir un período de tiempo suficiente para que la composición entre en contacto con dicha formación para crear agujeros de gusano en dicha formación;

5 en donde dicha velocidad de inyección está por debajo de la velocidad de inyección usada con un ácido mineral convencional.

Preferentemente, la velocidad de inyección deseada usada se determina al ensayar dicha composición a varias tasas de inyección en una muestra central de dicha formación; recolectar el volumen de poros hasta los datos de penetración obtenidos de dicha prueba; trazar un gráfico del
10 volumen de poros para obtener datos de penetración frente a la velocidad de inyección; y determinar la velocidad de inyección óptima como el punto más bajo en el gráfico.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de una composición acuosa de ácido sintético o modificado en la industria del petróleo para realizar una actividad seleccionada del grupo que consiste en: estimular formaciones; ayudar a reducir las presiones de
15 rotura durante las operaciones de bombeo en el fondo del pozo; tratar la torta de filtrado del pozo después de las operaciones de perforación; ayudar a liberar tuberías atascadas; desincrustar tuberías y/o pozos de producción; aumentar la inyectividad de los pozos de inyección; reducir el pH de un fluido; eliminar incrustaciones indeseables en una superficie seleccionada del grupo que consiste en: equipos, pozos y equipos e instalaciones relacionados; pozos de fractura; completar estimulaciones
20 de la matriz; llevar a cabo forzamientos de inyección y empapamientos anulares y de cabeza de toro; decapado de tubería, tubo y/o tubería en espiral; aumentar la permeabilidad efectiva de las formaciones; reducir o eliminar los daños en los pozos; limpiar las perforaciones y solubilizar la piedra caliza, dolomita, la calcita y sus combinaciones; dicha composición comprende lisina y HCl en una relación molar que oscila entre 1:2.1 y 1: 12.5. Preferentemente, la composición comprende
25 lisina y HCl en una relación molar que oscila entre 1:4.5 y 1:8.5.

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:

30 La figura 1 es una representación gráfica de la solubilidad del carbonato de calcio (placa rectangular) en un sistema ácido híbrido de Lisina-HCl a 60 °C;

La figura 2 es una representación gráfica de la solubilidad de la dolomita (teja hexagonal) en un sistema ácido híbrido de Lisina-HCl a 60 °C;

La figura 3 es una representación gráfica de la solubilidad de la dolomita (teja hexagonal) en un sistema ácido híbrido de Lisina-HCl a 60 °C;

- 5 La figura 4 es una representación gráfica de la solubilidad de la dolomita (teja hexagonal) en un sistema ácido híbrido de Lisina-HCl a 60 °C;

La figura 5 es una representación gráfica de la solubilidad de la dolomita (teja hexagonal) en varios sistemas de ácido híbrido de Lisina-HCl-aurina a 60 °C;

- La figura 6 es una representación gráfica de la solubilidad de la piedra caliza (baldosa hexagonal) en
10 varios sistemas ácidos híbridos de Lisina-HCl-aurina a 60 °C;

La figura 7 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la piedra caliza en varios sistemas ácidos híbridos de Lisina-HCl-aurina a 60 °C;

La figura 8 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la piedra caliza en varios sistemas ácidos híbridos de Lisina-HCl-aurina a 60 °C;

- 15 La figura 9 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la dolomita en varios sistemas de ácido híbrido de Taurina-HCl al 15 % a 60 °C;

La figura 10 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la dolomita en varios sistemas de ácido híbrido de Arginina-HCl-aurina a 60 °C;

- La figura 11 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la piedra caliza en varios
20 sistemas de ácido híbrido de Arginina-HCl-aurina a 60 °C; y

La figura 12 es una representación gráfica de la solubilidad a largo plazo de la dolomita en varios sistemas de ácido híbrido de Histidina-HCl-aurina a 60 °C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

- 25 La descripción que sigue, y las modalidades descritas en la misma, 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 una modalidad preferida de la presente invención, la lisina-HCl es el componente
30 principal en términos de por ciento en peso y volumen de la composición. La lisina, como aminoácido, contiene al menos un grupo amino, $-NH_2$, y un grupo carboxilo, $-COOH$. En el caso de la lisina, hay 2 grupos amino. 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 mismo, tales como el efecto de emisión de gases/vapor, la higroscopicidad y la naturaleza altamente corrosiva. El exceso de nitrógeno también puede actuar como inhibidor de la corrosión a temperaturas más altas. La lisina y el cloruro de hidrógeno están presentes en una relación molar que oscila entre 1:3 y 1: 12.5; preferentemente en una relación molar que varía de 1:4.5 a 1:9, y con mayor preferencia en una proporción molar que oscila entre más de 1:5 a 1:8.5. La relación lisina-HCl puede ajustarse o determinarse en dependencia de la aplicación prevista y la capacidad de solubilización deseada. Al aumentar la relación del componente HCl, la capacidad de solubilización aumentará y al mismo tiempo proporcionará ciertas ventajas de salud, seguridad, ambientales y operativas sobre el ácido clorhídrico.

Es preferible añadir la lisina en una relación molar inferior a 1: 1 a los moles de ácido HCl (o cualquier ácido). Las pruebas han demostrado que incluso la adición de lisina a HCl en una relación molar de alrededor de 1:2 neutralizaría el ácido clorhídrico hasta el punto de retirar casi por completo todo su carácter ácido. Preferentemente, la composición usada en la presente invención comprende a lo máximo 1 mol de lisina por 3.0 moles de HCl. El clorhidrato de lisina también permite una velocidad de reacción reducida cuando está en presencia de diversas formaciones. Esto nuevamente se debe a los enlaces moleculares más fuertes asociados con lo que tradicionalmente muestra el ácido clorhídrico. Además, dado que una lisina-HCl se compone principalmente de lisina (que es naturalmente biodegradable), las pruebas del producto han demostrado que el clorhidrato de lisina mantendrá la misma función de biodegradabilidad, algo que el ácido clorhídrico no tendrá por sí solo. Para la arginina y la histidina, la relación es aún mayor porque hay más grupos amino; 4 en arginina y 3 en histidina.

Cuando se usan otros aminoácidos, las relaciones varían entre el aminoácido y el ácido (tal como HCl) variarán de las proporciones en las composiciones de lisina-HCl preferidas. Sin embargo, se notará que se debe mantener cierta actividad (carácter ácido), de cualquier otra manera, el ácido modificado ya no tendrá la utilidad deseada para los fines previstos.

Los alcoholes y sus derivados, tales como los alcoholes de alquino y sus derivados y, preferentemente, el alcohol propargílico y sus derivados pueden añadirse al ácido modificado como inhibidores de la corrosión. 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. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se prefiere usar 2-propin-1-ol, en complejo con metiloxirano, ya que este es un derivado mucho más seguro de manipular. Basocorr® PP es un

ejemplo de tal compuesto. Los yoduros metálicos tales como el yoduro de potasio, el yoduro de sodio, el yoduro cuproso y el yoduro de litio pueden usarse potencialmente como intensificador de inhibidores de la corrosión. 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 oscila entre el 0.01 y el 0.5 % en peso (10 % del intervalo de solución de 0.1 a 5 %), con mayor preferencia de 0.02 a 0.3 % en peso, incluso aún con mayor preferencia de 0.025 a 0.2 % en peso.

Ejemplo 1 - Preparación de un ácido modificado para usar de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención

El monoclóridato de lisina se usa como reactivo de partida. Para obtener una relación molar de lisina a HCl de 1:2.1, 370 ml de una solución de lisina-HCl al 50 % en peso (también conocida como L50) y 100 ml de HCl ac. El 36 % (22 Baume) se combinan. En el caso de que se usen aditivos, estos se añaden después de mezclarlos bien. Por ejemplo, en este punto se pueden añadir alcohol propargílico y yoduro de potasio. La circulación se mantiene hasta que todos los productos se hayan solubilizados. Ahora se pueden añadir componentes adicionales según las necesidades. El proceso para obtener otras composiciones de acuerdo con la presente invención es similar donde la única diferencia radica en la cantidad de HCl añadida.

La composición resultante del Ejemplo 1 es un líquido de color ámbar con un olor similar al de la fermentación que tiene una vida útil superior a 1 año. Tiene una temperatura de punto de congelación de aproximadamente menos 30 °C y una temperatura de punto de ebullición de aproximadamente 100 °C. Tiene una gravedad específica de 1.15 ± 0.02 . Es completamente soluble en agua y su pH es inferior a 1.

La composición es biodegradable y se clasifica como un irritante leve de acuerdo con las clasificaciones para pruebas cutáneas. La composición es sustancialmente baja en humos. La prueba de toxicidad se calculó mediante el uso de información sustitutiva y se determinó que la DL50 era superior a 2000 mg/kg.

Ejemplo 2 - Preparación de un ácido modificado para usar de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención

Se preparó una composición de ácido modificado como se usa en una composición preferida de la presente invención para producir una composición de lisina:HCl en una relación de 1:4.5. Esta composición se obtiene mediante la siguiente relación de mezcla: 370 ml de solución L50 + 300 ml 22Baume HCl; lo que conduce a la siguiente relación: 1 mol de monoclóridato de lisina por 4.5 mol de HCl.

La composición del Ejemplo 2 tiene una apariencia líquida de color ámbar. Su salinidad es del 48 %. Su punto de congelación es de menos 45 °C y su punto de ebullición superior a 100 °C. Su pH está por debajo de 1.0. La composición del ejemplo 2 también se ensayó para la corrosividad de la piel y se consideró no corrosiva para la piel. La toxicidad oral se calculó mediante el uso del modelo de rata LD50 y se consideró de baja toxicidad oral. Se considera fácilmente biodegradable y ofrece un potencial de bioacumulación más bajo en comparación con HCl al 15 %.

La composición del ejemplo 2 es usada tal cual o diluida para la serie de ensayos de disolución que se analiza más abajo.

Ejemplo 3 - La preparación de composiciones de ácido modificadas que contienen taurina

Luego se preparó la composición del ejemplo #2 con un pequeño contenido de taurina. El proceso implica la adición de la cantidad deseada de taurina en forma sólida a la composición del ejemplo #2 mientras se mezcla esta última. La cantidad de taurina se determina como % en peso del peso total de la composición.

Ejemplo 4 - La preparación de otra composición de ácido modificado

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, hay que mezclar primero 165 g de MEA con 835 g de agua. Esto forma la solución de monoetanolamina. Subsecuentemente, se toman 370 ml de la solución de monoetanolamina previamente preparada y se mezclan con 350 ml de HCl ac. 36 % (22 Baumes). En el caso de que se usen aditivos, se añaden después de mezclar bien la solución de MEA y el HCl.

Ejemplo 5 - Preparación de un ácido modificado mediante el uso de histidina

Se preparó una composición de ácido modificado como se usa en una composición preferida de la presente invención para producir una composición de histidina: HCl en una relación molar de 1:5.125. Esta composición se obtuvo mediante el uso de un enfoque similar al que fue usado para el ejemplo 2.

Ejemplo 6 - Preparación de un ácido modificado mediante el uso de arginina

Se preparó una composición de ácido modificado como fue usado en una composición preferida de la presente invención para producir una composición de arginina: HCl en una relación molar de 1:5.125. Esta composición se obtuvo mediante el uso de un enfoque similar al que fue usado para el ejemplo 2.

- 5 Solubilidad total y velocidad de reacción de varias composiciones de ácido en varios sustratos (carbonato de calcio, dolomita y piedra caliza)

Se llevaron a cabo pruebas en varios sustratos para evaluar la eficiencia de una composición de ácido modificado antes de su mejora con un componente que comprende tanto un resto de amina como un resto sulfónico. Fue usada taurina como componente que comprende tanto un compuesto de resto de amina como de resto sulfónico en la siguiente serie de pruebas, ya que está fácilmente disponible comercialmente.

- 10 Las velocidades de reacción se probaron para una composición del 90 % del ejemplo #2 (esto se diluyó con agua para obtener un 15 % de HCl_(ac) contenido) y HCl al 15 %_(ac) a 60 °C sobre carbonato de calcio, caliza y dolomita de diversas tejas. La figura #1 muestra la disolución del carbonato de calcio a lo largo del tiempo para las dos composiciones anteriores. Como era de esperar, el HCl_(ac) la composición disolvió el carbonato de calcio más rápidamente que la composición del ejemplo #2. Esta es una clara indicación de que el HCl_(ac) no se comportarían como agujeros de gusano de tan buena calidad como la composición del ejemplo #2. Los buenos agujeros de gusano son conveniente para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de carbonato de calcio.

- 20 La figura #2 muestra la disolución de dolomita (baldosa) a lo largo del tiempo para las dos composiciones anteriores. Como se esperaba, la composición de HCl disolvió la dolomita más rápidamente que la composición del ejemplo #2. Esta es una clara indicación de que HCl no funcionaría como agujeros de gusano de tan buena calidad como la composición del ejemplo #2.

- 25 La figura #3 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) a lo largo del tiempo para las dos composiciones anteriores. Como se esperaba, la composición de HCl disolvió la dolomita más rápidamente que la composición del ejemplo #2. Esta es una clara indicación de que HCl no funcionaría como agujeros de gusano de tan buena calidad como la composición del ejemplo #2.

- 30 La figura #4 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) a lo largo del tiempo para las dos composiciones anteriores. Como se esperaba, la composición de HCl disolvió la dolomita más rápidamente que la composición del ejemplo #2. Esta es una clara indicación de que HCl no funcionaría como agujeros de gusano de tan buena calidad como la composición del ejemplo #2.

Determinación de las velocidades de reacción de la mezcla del ejemplo #2: taurina

El propósito era determinar la solubilidad de dolomita y piedra caliza en mezclas híbridas del ejemplo #2-Taurina (ejemplo #3).

El procedimiento consistió en preparar mezclas del ejemplo #2 con taurina en tres proporciones diferentes; 90:10, 95:5, 97.5:2.5 y se contrastó con una solución al 90 % de la composición del ejemplo #2. En un equilibrio de dos decimales, se añadió a la solución una pieza uniformada de dolomita o piedra caliza. A medida que se solubilizaba el sólido, se registraba la pérdida de peso a intervalos de un minuto durante un total de 30 minutos.

La figura #5 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) con el tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser la primera la composición del ejemplo #2, al ser la segunda una mezcla de la composición del ejemplo #2 y (90 % de contenido) y 10 % de taurina, al ser la tercera una mezcla de la composición del ejemplo #2 (95 % de contenido) y 5 % de taurina, y al ser el cuarto una mezcla de la composición del ejemplo #2 (97.5 % de contenido) y 2.5 % de taurina. Como era de esperar, la composición del ejemplo #2 disolvió la dolomita más rápidamente que cada una de las composiciones que contienen taurina. Se observó que el mejor rendimiento eran las composiciones que contenían 5 % y 10 % de taurina. Esta es una clara indicación de que la presencia de taurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de dolomita.

La figura #6 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) con el tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser la primera la composición del ejemplo #2, al ser la segunda una mezcla de la composición del ejemplo #2 y (90 % de contenido) y 10 % de taurina, al ser la tercera una mezcla de la composición del ejemplo #2 (95 % de contenido) y 5 % de taurina, y al ser el cuarto una mezcla de la composición del ejemplo #2 (97.5 % de contenido) y 2.5 % de taurina. Como se esperaba, la composición del ejemplo #2 disolvió la dolomita más rápidamente que todas las composiciones que contienen taurina. Se observó que el mejor rendimiento era la composición que contiene taurina al 10 %. Nuevamente, esta es una indicación adicional de que la presencia de taurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de dolomita.

La figura #7 muestra la disolución de la piedra caliza a lo largo del tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser la primera la composición del ejemplo #2, al ser la segunda una mezcla de la composición del ejemplo #2 y (90 % de contenido) y 10 % de taurina, al ser la tercera una mezcla de la composición del ejemplo #2 (95 % de contenido) y 5 % de taurina, y al ser el cuarto una mezcla

de la composición del ejemplo #2 (97.5 % de contenido) y 2.5 % de taurina. Como se esperaba, la composición del ejemplo #2 disolvió la dolomita más rápidamente que todas las composiciones que contienen taurina. Sin embargo, el comportamiento de las composiciones que contienen taurina no fue sustancialmente diferente de cuando se exponen a la dolomita. Nuevamente, se notó que el mejor desempeño fue para la composición que contiene taurina al 10 %. Esta es una indicación de que la presencia de taurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados incluso en una formación de piedra caliza.

La figura #8 muestra la disolución de la piedra caliza a lo largo del tiempo para 4 composiciones diferentes durante un período de tiempo más largo que el que se muestra en la figura #7. Al ser la primera la composición del ejemplo #2, al ser la segunda una mezcla de la composición del ejemplo #2 y (90 % de contenido) y 10 % de taurina, al ser la tercera una mezcla de la composición del ejemplo #2 (95 % de contenido) y 5 % de taurina, y al ser el cuarto una mezcla de la composición del ejemplo #2 (97.5 % de contenido) y 2.5 % de taurina. Se observó que el mejor rendimiento procedía de la composición que contiene taurina al 10 %.

Determinación de las velocidades de reacción de una composición de HCl-taurina

El propósito fue determinar la solubilidad de la dolomita mediante una composición de HCl-taurina. El procedimiento consistió en preparar mezclas de HCl (15 %) con taurina en tres relaciones diferentes; 90: 10, 95:5, 97.5:2.5 y contrastado con una composición de HCl al 15 %. En un equilibrio de dos decimales, se añadió a la solución una pieza uniformada de dolomita. A medida que se solubilizaba el sólido, se registraba la pérdida de peso a intervalos de un minuto durante un total de 30 minutos.

La figura #9 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) con el tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser el primero la composición de 15 % HCl, al ser el segundo una mezcla de la composición de 15 % HCl (90 % de contenido) y 10 % de taurina, al ser el tercero una mezcla de la composición de 15 % HCl (95 % de contenido) y 5 % de taurina, al ser el cuarto una mezcla de la composición de 15 % de HCl (97.5 % de contenido) y 2.5 % de taurina. Como era de esperar, la composición de HCl al 15 % disolvió la dolomita más rápidamente que todas las composiciones que contienen taurina. Se observó que el mejor rendimiento eran las composiciones que contienen 2.5 % y 5 % de taurina. Esta es una clara indicación de que la presencia de taurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de dolomita.

Determinación de las velocidades de reacción de una mezcla de Arginina: HCl-aurina

El propósito fue determinar la solubilidad de la dolomita y la piedra caliza en una mezcla ácida modificada híbrida que comprende Arginina-HCl y aurina. El procedimiento consistió en preparar mezclas de Arginina-HCl (en relación molar 1:5.125) con aurina en tres relaciones diferentes; 90: 10, 95:5, 97.5:2.5 y contrastada con una solución al 90 % de la composición Arginina-HCl. En un equilibrio de dos decimales, se añadió a la solución una pieza uniformada de dolomita o piedra caliza. A medida que se solubilizaba el sólido, se registraba la pérdida de peso a intervalos de un minuto durante un total de 30 minutos.

La figura #10 muestra la disolución de dolomita (baldosa hexagonal) a lo largo del tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser el primero la composición de 15 % HCl-Arginina (a una dilución del 90 %), al ser el segundo una mezcla de la composición 15 % HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido del 90 % y 10 % de aurina, al ser el tercero una mezcla de la composición de HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido de 95 % y 5 % de aurina, y al ser el cuarto una mezcla de la composición de HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido de 97.5 % y 2.5 % de aurina. Como era de esperar, la composición sin aurina disolvió la dolomita más rápidamente que todas las composiciones que contiene aurina. Se observó que el mejor rendimiento eran las composiciones que contienen 2.5 % y 5 % de aurina. Esta es una clara indicación de que la presencia de aurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de dolomita.

La figura #11 muestra la disolución de la piedra caliza a lo largo del tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser el primero la composición de 15 % HCl-Arginina (a una dilución del 90 %), al ser el segundo una mezcla de la composición 15 % HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido del 90 % y 10 % de aurina, al ser el tercero una mezcla de la composición de HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido de 95 % y 5 % de aurina, y al ser el cuarto una mezcla de la composición de HCl-Arginina (a una dilución del 90 %) para un contenido de 97.5 % y 2.5 % de aurina. Se observó que el mejor rendimiento era la composición que contiene aurina al 10 %. Esta es una clara indicación de que la presencia de aurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de piedra caliza.

Determinación de las velocidades de reacción de una mezcla de Histidina-HCl-aurina

El propósito era determinar la solubilidad de la dolomita en una mezcla ácida modificada híbrida que comprende Histidina-HCl y taurina. El procedimiento consistió en preparar mezclas de Histidina-HCl (en relación molar 1:5.125) con taurina en tres relaciones diferentes; 90: 10, 95:5, 97.5:2.5 y contrastada con una solución al 90 % de la composición Histidina-HCl. En un equilibrio de dos decimales, se añadió a la solución una pieza uniformada de dolomita. A medida que se solubilizaba el sólido, se registraba la pérdida de peso a intervalos de un minuto durante un total de 30 minutos.

La figura #12 muestra la disolución de dolomita a lo largo del tiempo para 4 composiciones diferentes. Al ser el primero la composición de 15 % Histidina-HCl (a una dilución del 90 %), siendo el segundo una mezcla de la composición 15 % Histidina-HCl (a una dilución del 90 %) para un contenido del 90 % y 10 % de taurina, la tercera al ser una mezcla de la composición de Histidina-HCl (a una dilución del 90 %) para un contenido de 95 % y 5 % de taurina, y al ser la cuarta una mezcla de la composición de Histidina-HCl (a una dilución del 90 %) para un contenido del 97.5 % y 2.5 % de taurina. Esta es una clara indicación de que la presencia de taurina en una composición de ácido tiene un efecto cuantificable y conveniente en la creación de agujeros de gusano para una buena extracción de hidrocarburos atrapados en una formación de dolomita.

Prueba de la solubilidad total de CaCO_3 en el Ejemplo #2: mezclas de taurina

El propósito fue determinar la solubilidad total de CaCO_3 en diferentes composiciones que comprende la composición de ácido del ejemplo #2 y taurina. Para probar la solubilidad total del carbonato de calcio en el ejemplo #2: Mezclas híbridas de taurina, se prepararon tres relaciones diferentes; (90:10, 95:5, 97.5:2.5) y se contrastaron con el 90 % del ejemplo #2.

El procedimiento consistió en tomar 50 ml de cada mezcla y añadirlos a ~30g de carbonato de calcio. Se dejó que las soluciones se solubilizaran por completo (durante toda la noche), después de lo cual se filtró el fluido y se lavó, secó y pesó el material restante. La solubilidad total se determinó a partir de la pérdida de peso.

Tabla 1: Solubilidad total del carbonato de calcio en el ejemplo #2: mezclas híbridas de taurina a 20 °C

Fluido	Solubilidad Total de CaCO ₃ (kg/m ³) Ensayo #1	Solubilidad Total de CaCO ₃ (kg/m ³) Ensayo #2	Solubilidad Total de CaCO ₃ (kg/m ³) Ensayo #3	Promedio
90 % Ejemplo #2	214.686	205.414	177.474	199.1913
90 % Ejemplo #2: 10 % en peso de Taurina	182.940	173.614	162.762	173.1053
90 % Ejemplo #2: 5 % en peso de Taurina	160.324	193.028	195.740	183.0307
97.5 % Ejemplo #2: 2.5 % en peso de Taurina	191.260	193.230	180.460	188.3167

Las pruebas anteriores muestran que la presencia de taurina tiene un impacto en la solubilidad del carbonato de calcio a pesar de no mostrar una correlación clara entre el % de contenido y la solubilidad general de CaCO₃.

Una de las observaciones realizadas es que las composiciones de acuerdo con la presente invención reaccionan específicamente más rápido con la dolomita que con la caliza. La solubilidad nos muestra que también la solubilidad total de los ácidos modificados (taurina) es mayor con la dolomita.

Prueba de solubilidad total

Procedimiento:

Para determinar la solubilidad total de los fluidos enumerados anteriormente, se añadieron 20-30 gramos del soluto seleccionado a la solución de ácido durante un período de 24 horas a temperatura ambiente. Luego, los fluidos se filtraron a través de papel de filtro P8 y el residuo restante se lavó, secó y pesó. La solubilidad total se determinó a partir de la pérdida de peso. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Pruebas de Solubilidad Total para las diferentes mezclas de ácidos modificados con varios solutos

Mezcla	Solución Usada	Solubilidad Total (kg/m ³)
90 % Ejemplo 6	CaCO ₃	95.806
95.5 % Ejemplo 6: Taurina	CaCO ₃	84.252
97.5 %: 2.5 % Ejemplo 6: Taurina	CaCO ₃	88.262
90 % Ejemplo 5	CaCO ₃	123.066
95 %: 5 % Ejemplo 5: Taurina	CaCO ₃	132.390
97.5 %: 2.5 % Ejemplo 5: Taurina	CaCO ₃	134.220
90 % Ejemplo 6	CaMg(CO ₃) ₂	134.372
95 %: 5 % Ejemplo 6: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	125.568
97.5 %: 2.5 % Ejemplo 6: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	133.890
90 % Ejemplo 5	CaMg(CO ₃) ₂	96.878
95:5 Ejemplo 5: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	148.590
97.5:2.5 Ejemplo 5: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	133.372
90 % Ejemplo 2	CaMg(CO ₃) ₂	140.482
95 %: 5 % Ejemplo 2: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	129.140
97.5 %: 2.5 % Ejemplo 2: Taurina	CaMg(CO ₃) ₂	161.096

Prueba de velocidad de corrosión

Procedimiento:

Las pruebas de corrosión se ejecutaron en una celda revestida de teflón de alta presión/alta temperatura. Cada cupón se lavó con acetona, se secó al aire y se pesó antes de suspenderlo en el fluido de prueba y luego la celda se presurizó con nitrógeno. Cada celda se colocó en un horno precalentado durante la duración de la prueba especificada, más 30 minutos adicionales de tiempo de calentamiento para las pruebas de menos de 24 horas de duración. Después del período de exposición, se despresurizó cada celda y se eliminó el cupón, se lavó con agua, seguido de un lavado con acetona, se secó al aire y luego se pesó.

La velocidad de corrosión se determinó a partir de la pérdida de peso, y se evaluó visualmente un índice de picaduras con un aumento de 40X, y se tomó una fotografía de la superficie del cupón con un aumento de 40X.

Tabla: Resultados de pruebas de corrosión para varios cupones de metal mediante el uso de varias composiciones durante 6 horas a una presión de 400 psi y una temperatura de 110 °C

	Fluido de Prueba	Resultado de la Corrosión		Índice de picaduras
		Mm/año	Lb/r2	
C431	7.5 % HCl	273.499	0.301	4
C300	50 % (95 %: 5 % 15 % HCl: Taurina)	233.433	0.257	4
C302	50 % (97.5 %: 2.5 % 15 % HCl: Taurina)	230.325	0.253	4
C428	50 % Ejemplo 2	119.567	0.131	4
C405	50 % (95 %: 5 % Ejemplo 2: Taurina)	119.278	0.131	4
C406	50 % (97.5 %: 2.5 % Ejemplo 5: Taurina)	114.395	0.126	4
C429	50 % Ejemplo 6	215.984	0.237	4
C425	50 % (95 %: 5 % Ejemplo 6: Taurina)	128.815	0.142	4
C426	50 % (97.5 %: 2.5 % Ejemplo 6: Taurina)	179.801	0.198	4
C430	50 % Ejemplo 5	220.004	0.242	4
C427	50 % (95 %: 5 % Ejemplo 5: Taurina)	186.755	0.205	4
C432	50 % (97.5 %: 2.5 % Ejemplo 5: Taurina)	171.497	0.188	4

Puntuación de la escala del índice de picaduras (0-9): 4 indica más de 25 picaduras de índice de picaduras 3 en cualquier superficie. La puntuación de la escala de picaduras #3 se refiere a picaduras muy poco profundas y dispersas, menos de 25 picaduras en cualquier superficie (forma o espalda). De acuerdo con una modalidad preferida, las composiciones de la presente invención exhiben estabilidad para operaciones a temperatura elevada (por encima de 90 °C y en algunos casos hasta 220 °C) y, por lo tanto, las hacen útiles en la industria del petróleo y el gas para todas las aplicaciones (más allá de la simple acidificación de formaciones de dolomita) donde se requiere un ácido y proporciona a los operadores la capacidad de tratar las terminaciones y las operaciones de mantenimiento/producción a altas temperaturas con una tecnología que proporciona un nivel de

seguridad, ventajas técnicas y baja corrosión, no disponibles en la industria hasta ahora. Las composiciones preferidas de acuerdo con la presente invención pueden usarse idealmente en diversas operaciones de campos petroleros, incluidas pero sin limitarse a: ácido de ruptura de punta, operaciones de fracturación ácida, tratamientos de pozos de inyección-descarga, tratamientos de incrustación por inyección cíclica de vapor a alta temperatura(CSS), tratamientos de incrustación por drenaje gravitacional asistido por vapor (SAGD), instalaciones de equipos y tuberías de superficie y subsuperficie, eliminación de tortas de filtro, decapado de tuberías, operaciones de acidificación de la matriz, estimulaciones, fracturas, remojos, forzamientos de inyección de cemento, control del pH del fluido, operaciones de tuberías atascadas y lavados, remojos y forzamientos de inyección de ácido de tubería en espiral.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado 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 el gas.

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 biodegradable.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que tiene un gasto controlado y más metódico.

(reacción) que es casi lineal a medida que aumenta la temperatura, baja emisión de humos, baja toxicidad y tiene un proceso de fabricación altamente controlado que garantiza una resistencia y calidad constantes del producto final.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que tiene un pH por debajo de 1.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que mantendrá las partículas de hierro y el carbonato solubilizado en solución incluso cuando el pH sube a un nivel > 4 pH.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que proporcionará una estabilidad térmica a temperaturas por encima de los 100 °C.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que proporcionará protección contra la

corrosión en un límite aceptable para yacimientos petrolíferos cuando dicha composición esté en contacto con componentes de metales y a temperaturas que oscilan entre 100 °C y 220 °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 tiene una reactividad exotérmica mínima tras la dilución o durante el proceso de la reacción. Preferentemente, la composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que es compatible con los aditivos ácidos existentes en la industria.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que tiene mayor tolerancia a la salinidad. Una tolerancia para fluidos de alta salinidad, o salmueras, es conveniente para aplicaciones de ácido en tierra y mar adentro. Los ácidos convencionales normalmente se mezclan con agua dulce y aditivos, típicamente fuera del sitio, y luego se transportan al área de tratamiento como una mezcla terminada. Es ventajoso tener una alternativa que pueda transportarse como un concentrado de manera segura al área de tratamiento, luego mezclarse con agua salada producida o agua de mar, lo que reduce en gran medida los requisitos logísticos. Un sistema ácido convencional puede precipitar sales/minerales en gran medida si se mezcla con fluidos con un nivel salino excesivo, lo que da como resultado el taponamiento de la formación o daños secundarios, lo que inhibe la producción y aumenta sustancialmente los costos. Las salmueras típicamente suelen estar presentes en las formaciones, por lo que tener un sistema ácido que tenga una alta tolerancia a las salmueras reduce en gran medida el potencial de daño a la formación o la formación de emulsiones en el fondo del pozo durante o después de que ocurra la colocación/gasto (reacción) del producto.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición acuosa de ácido modificado para su uso en la industria del petróleo que es inmediatamente reactiva tras el contacto/aplicación.

De acuerdo con otro aspecto 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 erosión involuntaria cerca del pozo o disolución facial debido a una velocidad de reacción más controlada. Esto, a su vez, da como resultado una penetración más profunda de la formación, mayor permeabilidad y reduce el potencial de comunicación zonal durante un tratamiento de aplicación de aislamiento mecánico de "orificio abierto" típico. Cuando un ácido altamente reactivo, tal como el ácido clorhídrico, se despliega 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. Es ventajoso tener una alternativa que reaccionará con una tasa o velocidad mucho más controlada, al reducir así en gran medida el potencial de comunicación zonal y los efectos secundarios negativos potenciales anteriores de los sistemas ácidos tradicionales.

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 proporciona una velocidad de reacción completa y controlada en un amplio intervalo de temperaturas de hasta 220 °C.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, se proporciona el uso de una composición acuosa de ácido modificado que comprende lisina y cloruro de hidrógeno en una relación molar que oscila entre 1:3.0 y 1: 12.5 para inyección en un pozo de petróleo o gas para realizar un tratamiento con dicha composición; recuperar el ácido gastado del pozo; y enviar el ácido gastado a una planta. Preferentemente, la relación es de 1:3.5 a 1: 12.5. De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la relación molar de arginina-HCl puede oscilar entre 1:3.5 y 1: 15, pero se usa preferentemente en una relación molar de aproximadamente 1:5.215. De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la relación molar de histidina-HCl puede oscilar entre 1:3.5 y 1: 15, pero se usa preferentemente en una relación molar de aproximadamente 1:5.215.

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.