FLUIDOS DE INYECCIÓN QUE COMPRENDEN ALCOHOLES ALCOXILADOS Y EL USO DE DICHOS FLUIDOS PARA LA ESTIMULACIÓN ÁCIDA DURANTE LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

REFERERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

La presente solicitud reivindica prioridad del documento US 63/277,714, presentada el 10 de noviembre de 2021, cuya divulgación se incorpora al presente documento a manera de referencia para todos los fines.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a emulsionantes de agua en aceite capaces de crear emulsiones estables de ácido en aceite. Más específicamente, la invención está dirigida a fluidos de inyección para mejorar las técnicas de estimulación ácida de pozos de petróleo y gas mediante el uso de tensioactivos de alcohol alcoxilado lineal y/o ramificado o mezclas de los mismos. El objetivo principal es crear emulsiones estables de ácido en aceite para la fracturación ácida durante la recuperación de petróleo de yacimientos subterráneos, a temperaturas elevadas y durante periodos de tiempo prolongados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

La producción de hidrocarburos a partir de formaciones subterráneas se puede mejorar mediante el tratamiento ácido, en el que el ácido inyectado disuelve los minerales de las formaciones, “fracturando” así la formación mediante la creación de vías de flujo mejoradas. La estimulación ácida no es nada nuevo en la industria del petróleo y el gas y se remonta a finales del siglo XIX. Se pueden utilizar diversos ácidos, pero el ácido clorhídrico (HCl) ha demostrado ser una opción excelente para los pozos carbonatados. El HCl es capaz de interactuar con la piedra caliza para formar dióxido de carbono (CO_2) y cloruro cálcico ($CaCl_2$), que pueden eliminarse fácilmente con un disolvente deseado, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

El ácido fluorhídrico (HF) se utiliza para estimular las formaciones de arenisca/silicato. Estas formaciones contienen partículas de cuarzo y aluminosilicatos que acaban taponando los poros productores y, por lo tanto, disminuyen la producción. El ácido HF

puede disolver adecuadamente estas partículas, restaurando y mejorando los índices de producción. A continuación se ilustra un ejemplo con la reacción de la caolinita (un aluminosilicato) con ácido fluorhídrico:

$$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 36\ HF \rightarrow 4\ AlF_3 + 4\ H_2SiF_6 + 18\ H_2O$$

Anteriormente se ha demostrado que los tensioactivos que presentan la propiedad deseable de reducir las tensiones superficiales e interfaciales pueden disminuir significativamente las fuerzas capilares que restringen el flujo de fluidos en las superficies subterráneas y contribuir a una recuperación más completa del petróleo. Desarrollos previos de fracturación ácida incluyen fluidos de tratamiento tales como las formulaciones de tensioactivos viscoelásticos descritas en US 7.299.870. Estos sistemas pueden incluir tensioactivos catiónicos con la estructura $R_1N^+(R_2)(R_3)(R_4)X^-$, tensioactivos zwitteriónicos y tensioactivos anfóteros. Además, se pueden aplicar tensioactivos aniónicos, tales como ácidos carboxílicos con la estructura genérica $R\text{-}C(O)O^-$, y tensioactivos aniónicos etoxilados, tales como alcoholes alcoxilados y alcoxisulfatos. Se contempló la posibilidad de utilizar cadenas alquílicas ramificadas o lineales de C_{10} - C_{22}, y grupos alcoxi de uno a siete, preferentemente etoxi (EO), pero posiblemente también propoxi (PO) o mezclas PO/EO. El concentrado de tensioactivo está destinado a utilizarse como fluido de desviación y no se menciona la creación de emulsiones estables en condiciones de pozo a alta temperatura durante periodos de tiempo prolongados.

El documento WO2017035040 describe el uso de tensioactivos no iónicos etoxilados de alcohol ramificado, concretamente etoxilatos derivados de alcohol de C_6 - C_{36} Guerbet (EO = 1 - 16 unidades) para técnicas de fracturación ácida. Sin embargo, el objetivo de la invención era demostrar que esta familia de tensioactivos no iónicos no da lugar a emulsiones estables a temperaturas elevadas en un entorno ácido. Adicionalmente, el documento US20140073540 describe la adición de agentes de dispersión, tales como tensioactivos, al agente emulsionante (normalmente alcanolamidas poliméricas). Estos agentes de dispersión pueden ser alcoholes grasos etoxilados C_2 - C_{30} , con 1 a 30 unidades de EO. Se demostraron emulsiones estables durante periodos de tiempo de hasta 2,5 horas a temperaturas elevadas. El documento US2016/0068742 describe tensioactivos no iónicos, tales como fenoles alquílicos o alcoholes alcoxilados, que se usan junto con ácidos orgánicos en entornos de alta salinidad para ayudar a tolerar la dureza y proporcionar tensiones interfaciales ultrabajas, y así facilitar el tratamiento de formaciones subterráneas portadoras de fluidos fósiles. No se utilizan disolventes orgánicos ni se forman emulsiones.

A pesar de las ventajas técnicas de utilizar HCl y HF en tratamientos ácidos para estimular la producción de petróleo de pozos subterráneos, la corrosión de los equipos de campo, los daños a la formación y la seguridad del personal siguen siendo

temas preocupantes. Las soluciones acuosas ácidas suelen gastarse cerca del orificio de inyección y entonces la penetración profunda resulta problemática. Por lo tanto, el desarrollo de sistemas ácidos alternativos, junto con nuevos métodos de administración para atender los problemas observados, es un área de atención e investigación muy necesaria. En particular, es necesario identificar sistemas mejorados y estables que sean eficaces a elevadas temperaturas de pozo durante largos periodos de tiempo.

Todas las patentes y publicaciones de patentes enumeradas en esta sección se incorporan en el presente documento por referencia para todos los fines.

OBJETO DE LA PRESENTE INVENCIÓN

Es objeto de la presente invención suministrar sistemas tensioactivos mejorados para su aplicación en procesos de fracturación ácida y estimulación durante el tratamiento de formaciones subterráneas para una recuperación eficaz del petróleo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar sistemas emulsionantes estables que comprendan alcoholes alcoxilados lineales y/o ramificados con un alto grado de alcoxilación, con el fin de maximizar el suministro de ácido en la formación subterránea a altas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados y optimizar la recuperación de petróleo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

A continuación, se describe un fluido de inyección de emulsionante de agua en aceite que se utilizará para la estimulación ácida en formaciones subterráneas con el fin de optimizar la recuperación de petróleo. Se ha comprobado que estos fluidos proporcionan emulsiones estables a temperaturas elevadas, así como durante periodos de tiempo prolongados.

El fluido de inyección comprende al menos un alcohol alcoxilado o una mezcla de alcoholes alcoxilados con la estructura indicada en la fórmula (I):

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_m\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

en donde

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 12 y 36, preferiblemente entre 16 y 36 átomos de carbono; y

$m \geq 10$,
$n \geq 1$,

Preferiblemente, tanto m como n son ≥ que 10, y más preferiblemente m es ≥ 20.

Otra modalidad preferida es en la que m/n ≥ 1,0.

El alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados típicamente se han alcoxilado para tener un valor de equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) de 3,0 a 7,5, más preferiblemente de 4,0 a 7,0 y más preferiblemente de 5,9 a 6,5. En una modalidad preferida de la invención, el alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados se añade al fluido de inyección en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en volumen, preferiblemente de 0,3 a 4,0 % en volumen, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en volumen.

Los alcoholes alcoxilados o la mezcla de alcoholes alcoxilados descritos anteriormente se pueden producir usando una serie de procesos catalíticos diferentes que pueden incluir catalizadores alcalinos tales como el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio. También se ha demostrado con éxito el uso de catalizadores de metales de transición, tales como los catalizadores de doble cianuro metálico (DMC).

En una modalidad preferida, el fluido de inyección comprende uno o más alcoholes alcoxilados en los que R es un grupo alquilo ramificado, específicamente ramificado en el carbono número 2 del grupo alquilo.

En una modalidad alternativa, R es un grupo alquilo lineal.

Además, el fluido de inyección también comprende un ácido o ácidos inorgánicos y/o un ácido o ácidos orgánicos, o mezclas de los mismos, así como al menos un disolvente de hidrocarburos.

El fluido de inyección comprende uno o más ácidos inorgánicos, que comprenden ácido clorhídrico (HCl) y/o ácido fluorhídrico (HF) diluidos en agua hasta una concentración de 0,1 a 28 % en peso, preferiblemente de 3 a 20 % en peso. Cuando se usan ácidos orgánicos, el ácido o ácidos comprenden ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido oxálico, ácido glicólico o ácido cítrico. El ácido o la mezcla de ácidos se añaden al fluido de inyección en una cantidad del 50 al 80 % en volumen, preferiblemente del 60 al 75 % en volumen, más preferiblemente del 65 al 70 % en volumen. En una modalidad preferida, el ácido o ácidos inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF) y mezclas de los mismos diluidos en agua hasta una concentración de 0,1 a 28 % en peso, preferiblemente

de 3 a 20 % en peso. En los casos en los que se utiliza un ácido o ácidos orgánicos, el ácido o ácidos orgánicos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido oxálico, ácido glicólico y ácido cítrico.

Los disolventes de hidrocarburos para el fluido de inyección pueden ser típicamente diésel o compuestos/mezclas de hidrocarburos tales como compuestos alifáticos y/o aromáticos, incluyendo mezclas de olefinas, parafinas, aromáticos, nafténicos y/o oxigenados, que son líquidos a rangos de temperatura de aplicación adecuados. Ejemplos específicos incluyen compuestos ejemplificados por nombres comerciales tales como HF-1000 y LPA, o xileno, petróleo crudo y compuestos similares. Estos disolventes se añaden al fluido de inyección en una cantidad del 20 al 50 % en volumen, preferiblemente del 25 al 40 % en volumen, más preferiblemente del 30 al 35 % en volumen.

Diversos cosolventes, incluyendo compuestos o mezclas de compuestos tales como glicoles, éteres y alcoholes, también se pueden añadir al alcohol alcoxilado o a la mezcla de alcoholes alcoxilados con el fin de facilitar la fluidez/bombeabilidad del fluido de inyección a temperatura ambiente y a temperaturas más bajas. En una modalidad, el cosolvente o la mezcla de cosolventes comprende alcoholes, alcoholes alcoxilados, éteres de alcohol, éteres de alcohol de polialquileno, polialquilenglicoles, poli(oxialquileno) glicoles o éteres de poli(oxialquileno) glicol. En una modalidad preferida, el cosolvente o la mezcla de cosolventes se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes, alcoholes alcoxilados, éteres de alcohol, éteres de alcohol de polialquileno, polialquilenglicoles, poli(oxialquileno) glicoles y éteres de poli(oxialquileno) glicol.

El cosolvente se añade al alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados en una cantidad de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 40 % en peso, más preferiblemente de 20 a 25 % en peso.

Otra modalidad de la presente invención, es un método para la estimulación ácida de una formación subterránea, comprendiendo el método:

i) inyectar en la formación subterránea un fluido de inyección como el descrito anteriormente;

ii) dejar tiempo suficiente para que el fluido de inyección reaccione con los minerales de una formación subterránea; y

iii) proporcionar vías de flujo mejoradas en la formación subterránea para la producción de hidrocarburos.

Dicho método para proporcionar un fluido de inyección para la estimulación ácida de una formación subterránea incluiría todas las modalidades y modalidades preferidas de los fluidos de inyección inventivos descritos anteriormente.

También se reivindica el uso de alcoholes alcoxilados que tienen la siguiente estructura:

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_m\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

en donde

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 12 y 36 átomos de carbono;
$m \geq 10$; y
$n \geq 1$.
Preferiblemente, tanto m como n son $\geq$ que 10, y más preferiblemente m es $\geq$ 20.

En otra modalidad preferida, $m/n \geq 1$.

El alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) de 3,0 a 7,5, más preferiblemente de 4,0 a 7,0 y más preferiblemente de 5,9 a 6,5, en un fluido de inyección de emulsionante de agua en aceite. El fluido de inyección comprende además un disolvente de hidrocarburos y un ácido orgánico o inorgánico o mezclas de ácidos y se utiliza para la estimulación ácida en formaciones subterráneas. En una modalidad preferida, el fluido de inyección de emulsionante de agua en aceite comprende alcoholes alcoxilados junto con petróleo crudo como disolvente de hidrocarburos, y la estimulación ácida se lleva a cabo en una formación subterránea, específicamente en un pozo.

El uso de los fluidos de inyección inventivos para la estimulación ácida en formaciones o pozos subterráneos incluiría todas las modalidades y modalidades preferidas de dichos fluidos de inyección descritos anteriormente.

A diferencia de la técnica anterior, los fluidos de inyección inventivos son formulaciones simples que son estables a temperaturas elevadas durante largos períodos de tiempo. Se proporcionan emulsiones estables de agua en aceite que pueden dise-

ñarse para tener viscosidades bajas en un amplio rango de temperaturas. Se demostró específicamente que la estabilidad de las emulsiones que se formaban tras la adición de los alcoholes alcoxilados al fluido de inyección era mayor en comparación con la estabilidad de las emulsiones formadas sin la adición de los alcoholes alcoxilados.

Estas y otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Los fluidos de inyección de la presente invención son emulsionantes eficaces que dan como resultando emulsiones estables de agua en aceite, los cuales se utilizarán para mejorar las técnicas de estimulación ácida de pozos de petróleo y gas. El rendimiento de las formulaciones se puede diseñar de forma óptima adaptando las estructuras hidrófobas de los compuestos tensioactivos, siendo la cadena alquílica ramificada o lineal, la longitud de la cadena de carbono oscilando entre C12 y C36, junto con el número de unidades de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales

Se sintetizaron varios tensioactivos no iónicos, específicamente alcoholes alcoxilados, siguiendo procedimientos estándar (véase el método de preparación descrito a continuación) y se caracterizaron sus propiedades. Los materiales utilizados en diversas pruebas para determinar la eficacia de los compuestos como estabilizadores de emulsión para agentes acidificantes se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Tensioactivos no iónicos (alcoholes alcoxilados) usados para evaluar las propiedades emulsificantes

Número	Derivado del alcohol (Nombre comercial)	Longitud de la cadena de carbono del alcohol	Estructura de alcohol	Unidades de óxido de propileno (PO)	Unidades e etileno óxido (EO)	Valor HLB*
1**	ALFOL 20	C20	Lineal	35	10	3,1
2**	ALFOL 20	C20	Lineal	35	20	5,4
3**	ALFOL 20	C20+	Lineal	20	15	6,2
4**	NAFOL 1618 (A)	C16 - 18	Lineal	25	14	5,3
5**	NAFOL 1618 (B)	C16 - 18	Lineal	25	20	6,8

6**	Mezcla (% vol.) de NAFOL 1618(A)/NAFOL1618(B): 1:3 NAFOL 1618(A) NAFOL 1618 (B)	C16 - 18	Lineal	 25 25	 14 20	 5,3 6,8
7**	NAFOL 1618	C16 - 18	Lineal	35	20	5,6
8**	NAFOL 20	C20	Lineal	35	10	3,2
9**	NAFOL 20	C20	Lineal	35	20	5,5
10**	NAFOL 20+	C20+	Lineal	35	20	5,4
11**	NACOL 22	C22	Lineal	25	20	6,6
12**	ISOFOL 24	C24	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	35	20	5,4
13**	ISOFOL 24	C24	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	35	10	3,1
14**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	35	20	5,3
15**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	35	10	3,1
16**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	20	20	7,2
17**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	20	13	5,3
18**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	10	20	9,4
19**	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	10	8	5,2
20***	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	0	3,5	5,5
21***	ALFOL 6	C6	Lineal	35	20	5,8
22***	SAFOL 23	C1213?	50 % lineal/50 % ramificado	8	4	4,2
23***	ISOFOL 12	C12	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	-	9	13,6
24***	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	-	3,5	5,5
25***	ISOFOL 28	C28	100 % 2-alquilo ramificado (1,0 rama/molécula)	-	8	9,2
26***	ALFOL 18	C18	Lineal	-	3	6,6

**HLB se refiere al equilibrio hidrófilo-lipofílico. Los valores se calcularon de acuerdo con el método descrito en Griffin W C.* Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, *J. Soc. Cosmet. Chem. 1954; 5: 249-256.*

*** Tensioactivos usados para ejemplificar la invención.*

**** Tensioactivos usados para ejemplos comparativos*

Los disolventes de hidrocarburos usados para los experimentos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Disolventes de hidrocarburos usados junto con los tensioactivos no iónicos

NOMBRE / NOMBRE COMERCIAL	**Rango de carbono**	**Descripción**
Diésel	C9 - C23	Mezclas de hidrocarburos parafínicos / nafténicos / aromáticos
HF-1000	C10 - C24	Mezcla de disolventes parafínicos / olefínicos / oxigenados
LPA	C10 - C16	Mezcla de disolventes parafínicos / nafténicos
Xileno	C8	C_8H_{10}: Hidrocarburo aromático

Los cosolventes evaluados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Cosolventes usados junto con tensioactivos no iónicos

NOMBRE / NOMBRE COMERCIAL	**Fórmula química**	**Símbolo**
Éter NACOL 6 (Dihexiléter)	$CH_3(CH_2)_5O(CH_2)_5CH_3$	-
MARLOPHEN P1 (Fenoxietanol) (40 %) + Butilglicol (2-butoxietanol) (40 %) + H_2O (20 %)	$C_6H_5OC_2H_4OH$ + $C_4H_9OCH_2CH_2OH$	L1
Butil glicol (2-butoxi etanol) (60 %)+ H_2O (40 %)	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	L2

Los ácidos y las concentraciones de ácidos evaluados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4:Ácidos evaluados

ÁCIDO	**Concentración (% en peso)**
HCl	15
HCl	20
HCl	28
HF	5
Mezcla HCl / HF	10 % HCl / 3 % HF (1:1)

<u>Procedimiento general de síntesis de los alcoholes alcoxilados</u>

El procedimiento general para la alcoxilación de alcoholes es bien conocido por los expertos en la materia. Los catalizadores de alcoxilación incluyen el catalizador NO-

VEL, propiedad de Sasol, y catalizadores típicos de alcoxilación catalizados por bases, tales como NaOH y KOH. En otras modalidades, se pueden emplear catalizadores de cianuro metálico doble (DMC). Las condiciones de reacción se eligen para producir distribuciones de peso molecular específicas de los alcoxilatos, y también son conocidas por el experto en la materia.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL GENERAL:

Se utilizó el siguiente método general para comprobar la estabilidad de la emulsión:

1) Introducir en el recipiente un 27 - 30 % de volumen de disolvente hidrocarbonado.
2) Añadir al recipiente 1 - 3 % en volumen (con base en la mezcla total) de emulsionante tensioactivo no iónico. En los casos en los que se emplea un cosolvente, añadir en esta fase al emulsionante tensioactivo no iónico en una proporción del 25 % en peso sobre el tensioactivo no iónico.
3) Mezclar el disolvente y el emulsionante durante unos 5 minutos bajo cizallamiento, hasta que el emulsionante tensioactivo se disperse en el disolvente.
4) Mientras el mezclador está encendido a (1000 - 2000) RPM, añadir lentamente el 67 - 70 % de volumen restante de solución ácida gota a gota en la mezcla (durante un periodo de 10 - 12 min).
5) La mezcla depende de la cantidad de cortante que se introduzca en la solución. El tiempo típico necesario para crear una emulsión sin agua es de 4 a 6 minutos. Las emulsiones estables se crean con más tiempo, sin embargo, demasiado tiempo bajo el cortante desestabilizará la emulsión, creando una emulsión indeseable de aceite en agua (o/w) o rompiendo completamente el sistema.
6) Utilizar un medidor de conductividad para evaluar el tipo de emulsión formada. Si se forma una emulsión de agua en aceite (w/o), se medirá una conductividad µs/cm de baja a cero; sin embargo, si se forma una emulsión de aceite en agua (o/w), el conductímetro dará una lectura alta.

Una vez formada la emulsión, la muestra se colocó en un baño de agua o aceite precalentado (usando tubos de presión de vidrio Ace). La estabilidad térmica del ácido emulsionado se controló a una temperatura específica en función del tiempo. Una emulsión se determinó como “estable” a una temperatura determinada cuando no se observaba separación de fases en un tiempo especificado, mientras que una emulsión “inestable” mostraba una clara separación de fases en el tiempo especificado.

Los datos de viscosidad presentados se determinaron con un reómetro Anton Paar MCR 30X, sensor CC27-SN 30308 a 25 °C.

A continuación se muestran los resultados de los experimentos específicos realizados.

Tabla 5: Pruebas de estabilidad de diversos fluidos de inyección de emulsionantes de agua en aceite

TENSIOACTIVO	% vol. sup.	HLB	EMULSIÓN	DISOLVENTE	HCl (% en peso)	HF (% en peso)	HF/HCl 1:1 (% en peso)	Estabilidad de la emulsión a 25 °C, 4 horas	Estabilidad de la emulsión a 25 °C, 12 horas	Estabilidad de la emulsión a 90 °C, 4 horas	Estabilidad de la emulsión a 80 °C, 4 horas	Estabilidad de la emulsión a 148 °C, 4 horas	Estabilidad de la emulsión 150 °C, 5 horas
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Diésel	15	-	-	-	-	-	Estable	Estable	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Diésel	28	-	-	-	-	-	Estable	Estable	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Xileno	15	-	-	-	-	-	Estable	Estable	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	HF-1000	15	-	-	-	-	-	Estable	Estable	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Éter NACOL 6	15	-	-	-	-	-	Estable	Estable	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Diésel	-	5	-	-	Estable	-	-	-	-
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Diésel	-	-	5/15	-	-	-	-	-	Estable
ISOFOL 28-35PO-20EO	3	5,3	W/O	Diésel	20	-	-	Estable	Estable	Estable	-	-	-
ISOFOL 28-20PO-20EO	3	7,2	W/O	Diésel	15	-	-	Estable	-	Estable	-	-	-
ISOFOL 24-35PO-10EO	3	3,1	W/O	Diésel	20	-	-	Estable	-	-	Estable	-	-
ISOFOL 24-35PO-20EO	3	5,4	W/O	Diésel	20	-	-	Estable	-	-	Estable	-	-
NAFOL 20-35PO-20EO	3	5,5	W/O	Diésel	20	-	-	Estable	Estable	-	Estable	-	-
NACOL 22-25PO-20EO	3	6,6	W/O	Diésel	15	-	-	-	-	-	Estable	-	-
						-	-	-	-	-	-	-	-
ALFOL 6-35PO-20EO (**Comparativo**)	3	5,8	W/O	Diésel	15	-	-	Estable	-	Inestable	-	-	-
SAFOL 23-8PO-4EO (**Comparativo**)	3	4,2	O/W	Diésel	15	-	-	-	-	-	Sin W/O estable	Sin W/O estable	-

ISOFOL 28-3,5EO (**Comparativo**)	3	5,5	W/O	Diésel	15	-	-	-	-	Inestable < 1 hora	-	-	-
ISOFOL 28-8EO (**Comparativo**)	3	9,2	W/O	Diésel	15	-	-	-	-	-	Inestable	Inestable	-
ISOFOL 12-9EO (**Comparativo**)	3	13,6	O/W	Diésel	15	-	-	-	-	-	Sin - W/O estable	Sin W/O estable	-
ALFOL 18-3EO (**Comparativo**)	3	6,6	W/O	Diésel	15	-	-	-	-	-	Inestable	Inestable	-

En todos los experimentos se utilizó un 27 % en volumen de disolvente de hidrocarburos y un 70 % en volumen de solución ácida, a menos que se especifique lo contrario.

Para demostrar la estabilidad de los sistemas emulsionantes con la adición de cosolventes al tensioactivo no iónico (tensioactivo no iónico : cosolvente = 75 : 25 % en peso), con el fin de contribuir a la fluidez de las formulaciones a temperatura ambiente, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6: Pruebas de estabilidad de la emulsión realizadas cuando se añadió cosolvente al tensioactivo no iónico.

TENSIOACTIVO	HLB	CODISOLVENTE *	VISCOSIDAD a 25 °C (mPas)	DISOLVENTE	HCl (% en peso)	Estabilidad de la emulsión a 25 °C, 4 horas	Estabilidad de la emulsión a 25 °C, 24 horas	Estabilidad de la emulsión a 25 °C, 48 horas	Estabilidad de la emulsión a 80 °C, 4 horas
NAFOL 1618S-35PO-20EO	5,6	L2	75	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
NAFOL 20-35PO-20EO	5,5	L2	77	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
NAFOL 20-35PO-10EO	3,2	L1	55	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
ALFOL 20-35PO-20EO	5,4	L2	72	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
ALFOL 20-35PO-10-EO	3,1	L1	59	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
ISOFOL 28-35PO-10EO	3,1	L1	53	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
ISOFOL 24-35PO-20EO	5,4	L1	65	Diésel	15	Estable	Estable	Estable	Estable
ISOFOL 24-35PO-10EO	3,1	L2	54	Diésel	20	Estable	Estable	Estable	Estable

* Cuando no se añadió ningún cosolvente, los sistemas emulsionantes fueron de pastosos a semisólidos.

REIVINDICACIONES

1. Un fluido de inyección de emulsionante de agua en aceite que comprende:

i) al menos un alcohol alcoxilado o una mezcla de alcoholes alcoxilados con la siguiente estructura:

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_m\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

en donde

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 12 y 36 átomos de carbono; y
$m \geq 10$,
$n \geq 1$,

y en donde
el alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) de 3,0 a 7,5, más preferiblemente de 4,0 a 7,0 más preferiblemente de 5,9 a 6,5;

ii) un ácido o ácidos inorgánicos y/o un ácido o ácidos orgánicos, o mezclas de los mismos,
iii) al menos un disolvente hidrocarbonado o mezclas del mismo.

2. El fluido de inyección de la reivindicación 1, en el que tanto m como $n \geq 10$, preferiblemente $m \geq 20$.

3. El fluido de inyección de las reivindicaciones 1 o 2, en el que $m/n \geq 1,0$.

4. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R tiene preferiblemente entre 16 y 36 átomos de carbono.

5. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R es un grupo alquilo ramificado, específicamente ramificado en el carbono 2 del grupo alquilo.

6. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en el que R es un grupo alquilo lineal.

7. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido o ácidos orgánicos comprenden ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido oxálico, ácido glicólico o ácido cítrico.

8. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido o ácidos inorgánicos comprenden ácido clorhídrico (HCl) o ácido fluorhídrico (HF).

9. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido inorgánico se diluye en agua hasta una concentración de 0,1 a 28 % en peso, preferiblemente de 3 a 20 % en peso.

10. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente de hidrocarburos comprende diésel o mezclas de olefinas, parafinas, aromáticos, nafténicos y/u oxigenados.

11. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido orgánico o el ácido inorgánico o la mezcla de los mismos se añade al fluido de inyección en una cantidad del 50 al 80 % en volumen, preferiblemente del 60 al 75 % en volumen, más preferiblemente del 65 al 70 % en volumen.

12. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente de hidrocarburos se añade al fluido de inyección en una cantidad del 20 al 50 % en volumen, preferiblemente del 25 al 40 % en volumen, más preferiblemente del 30 al 35 % en volumen.

13. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados se añade al fluido de inyección en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en volumen, preferiblemente de 0,3 a 4,0 % en volumen, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en volumen.

14. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade un cosolvente o una mezcla de cosolventes al alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados.

15. El fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cosolvente o la mezcla de cosolventes se añade al alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados en una cantidad de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 40 % en peso, más preferiblemente de 20 a 25 % en peso.

16. El fluido de inyección de la reivindicación 14 o 15, en el que el cosolvente o la mezcla de cosolventes comprende alcoholes, alcoholes alcoxilados, éteres de alcohol, éteres de alcohol polialquilénico, polialquilenglicoles, poli(oxialquileno) glicoles o éteres de poli(oxialquileno) glicol.

17. Un método para la estimulación ácida de una formación subterránea, comprendiendo el método:

i) inyectar un fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la formación subterránea;

ii) dar tiempo suficiente para que el fluido de inyección reaccione con los minerales de la formación subterránea; y

iii) proporcionar vías de flujo mejoradas en la formación subterránea para la producción de hidrocarburos.

18. El uso de alcoholes alcoxilados con la siguiente estructura:

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_m\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

en donde

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 12 y 36 átomos de carbono;

en donde
$m \geq 10$,
$n \geq 1$,

y en donde
el alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipofílico (HLB) de 3,0 a 7,5, preferiblemente de 4,0 a 7,0 y más preferiblemente de 5,9 a 6,5;

en un fluido de inyección emulsionante de agua en aceite que comprende un disolvente de hidrocarburos y un ácido orgánico o inorgánico o mezclas de ácidos, que se utiliza para la estimulación ácida en formaciones subterráneas.

19. El uso de la reivindicación 18, en el que
tanto m como $n \geq 10$, preferiblemente $m \geq 20$.

20. El uso de las reivindicaciones 18 o 19, en el que $m/n \geq 1{,}0$.

21. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que R tiene entre 16 y 36 átomos de carbono.

22. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que R es un grupo alquilo ramificado, específicamente ramificado en el carbono número 2 del grupo alquilo.

23. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que R es un grupo alquilo lineal.

24. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, en el que el ácido orgánico comprende ácido fórmico, ácido acético, ácido malónico, ácido oxálico, ácido glicólico o ácido cítrico.

25. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 24, en el que el ácido inorgánico comprende ácido clorhídrico (HCl) o ácido fluorhídrico (HF).

26. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25, en el que el ácido inorgánico se diluye en agua hasta una concentración de 3 a 28 % en peso.

27. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 26, en el que el disolvente de hidrocarburos comprende diésel o mezclas de olefinas, parafinas, aromáticos, nafténicos y/u oxigenados.

28. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 27, en el que el ácido o ácidos inorgánicos y/o el ácido o ácidos orgánicos o sus mezclas se añaden al fluido de inyección en una cantidad del 50 al 80 % en volumen, preferiblemente del 60 al 75 % en volumen, más preferiblemente del 65 al 70 % en volumen.

29. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 28, en el que el disolvente de hidrocarburos se añade al fluido de inyección en una cantidad del 20 al 50 % en volumen, preferiblemente del 25 al 40 % en volumen, más preferiblemente del 30 al 35 % en volumen.

30. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 29, en el que el alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados se añade al fluido de

inyección en una cantidad de 0,1 a 5,0 % en volumen, preferiblemente de 0,3 a 4,0 % en volumen, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en volumen.

31. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 30, en el que un cosolvente o la mezcla de cosolventes se añade al alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados.

32. El uso del fluido de inyección de la reivindicación 31, en el que el cosolvente se añade al alcohol alcoxilado o la mezcla de alcoholes alcoxilados en una cantidad de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 40 % en peso, más preferiblemente de 20 a 25 % en peso.

33. El uso del fluido de inyección de cualquiera de las reivindicaciones 31 o 32, en el que el cosolvente o la mezcla de cosolventes comprende alcoholes, alcoholes alcoxilados, éteres de alcohol, éteres de alcohol polialquilénico, polialquilenglicoles, poli(oxialquileno) glicoles o éteres de poli(oxialquileno) glicol.

34. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 33, en el que la estabilidad de una emulsión formada es mayor tras la adición de los alcoholes alcoxilados en comparación con la estabilidad de la emulsión formada sin la adición de los alcoholes alcoxilados.

35. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 34, en el que el hidrocarburo disolvente es un petróleo crudo y la formación subterránea es un pozo.

RESUMEN

Un fluido de inyección de emulsionante de agua en aceite que proporciona emulsiones estables a temperaturas elevadas y durante periodos de tiempo prolongados para ser utilizado en la estimulación ácida en formaciones subterráneas con el fin de optimizar la recuperación de petróleo. El fluido de inyección incluye al menos un alcohol alcoxilado o una mezcla de alcoholes alcoxilados cuya estructura se muestra en la fórmula (I):

$$R\text{-}O\text{-}(C_3H_6O)_m\text{-}(C_2H_4O)_n\text{-}H \qquad (I)$$

en donde

R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 12 y 36; y

$m \geq 10$,

$n \geq 1$.