



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 051**

51 Int. Cl.:  
**E21B 43/27** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)  
**C08L 33/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02761606 .9**  
86 Fecha de presentación : **09.09.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1442198**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2004**

54 Título: **Método para fracturar una formación subterránea usando ácidos gelificantes.**

30 Prioridad: **07.11.2001 US 45221**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2007**

73 Titular/es: **BAKER HUGHES INCORPORATED**  
**3900 Essex Lane, Suite 1200**  
**Houston, Texas 77027, US**

72 Inventor/es: **Poelker, David, J.;**  
**McMahon, JoAnn y**  
**Harkey, Dee**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 265 051 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método para fracturar una formación subterránea usando ácidos gelificantes.

**5 Fundamentos de la invención****1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a copolímeros útiles para la producción de petróleo y gas. La presente invención se refiere en particular a copolímeros útiles para la producción de petróleo y gas como agentes gelificantes ácidos.

**2. Fundamentos de la técnica**

El uso de geles ácidos para la práctica de acidificación de pozos de petróleo y gas, es bien conocido. La acidificación, un procedimiento usado para estimular la producción de petróleo y gas se lleva a cabo por inyección de un fluido de material de servicio del pozo, por ejemplo, una disolución diluida de un ácido tal como ácido clorhídrico, en una formación subterránea de producción. El ácido entra en canales de flujo tales como grietas o fisuras presentes en la formación y se agrandan los canales de flujo por los que pasa el petróleo o gas al sondeo, incrementando de ese modo la producción del pozo. La acidificación de la matriz se lleva a cabo bajo presión relativamente baja para agrandar o desconectar los canales existentes por acción del ácido frente a formaciones tales como piedra caliza. La acidificación de la fractura implica la inyección del fluido de material de servicio del pozo bajo presión relativamente alta para quebrar fisuras existentes abiertas para crear canales más grandes.

Sin tener en cuenta el tipo de acidificación, es deseable incorporar un viscosificador en el fluido para permitir la inyección del fluido en fisuras más pequeñas así como áreas más abiertas. Los fluidos de material de servicio del pozo que incluyen un viscosificador se refieren con frecuencia como geles o geles de fractura. Además, con respecto a la acidificación de fracturas, se usa típicamente un material de apoyo tal como arena. La viscosidad del gel actúa para mantener el material de apoyo suspendido en el fluido durante la inyección en el pozo que se está tratando.

Los polímeros usados comúnmente para ácidos de gel para acidificar pozos de petróleo y gas incluyen polímeros tanto naturales como sintéticos. Los polímeros naturales incluyen los denominados biopolímeros polisacáridos. Los polímeros sintéticos incluyen aquellos tal como se explica en la patente de EE.UU. N° 5.975.206 a Woo. *et al.*, de ahora en adelante WOO. WOO describe un gel ácido reticulado que comprende un copolímero de emulsión y un activador externo y métodos para la fracturación ácida de formaciones subterráneas usando los geles ácidos reticulados.

Aunque se pueden usar otros polímeros sintéticos, tales como los poliéteres preparados con cadenas principales de condensados de óxido de etileno u óxido de propileno, para ácidos gelificantes, comúnmente se usan polímeros que tienen cadenas principales de vinilo. Por ejemplo, los polímeros preparados usando las sales de amina cuaternaria de metacrilato de dimetilaminoetilo se han descrito como adecuadas para ácidos gelificantes. *Temperature Stable Acid Gelling Polymers*, Norman, L. R.; Conway, M. W. y Wilson, J. M., SPE 10.260 presentado durante la 56ª conferencia técnica anual de la Sociedad de Ingenieros del Petróleo, San Antonio, Texas, 5-7 de octubre de 1.981.

Los polímeros descritos anteriormente se usan para ácidos de gel. Los sistemas ácidos en uso en la actualidad para acidificar pozos de petróleo y gas se pueden clasificar en general en los siguientes grupos: ácidos minerales que incluyen: ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y mezclas de ácido clorhídrico-fluorhídrico, ácidos orgánicos que incluyen ácido fórmico y ácido acético, ácidos sólidos en polvo tales como ácido sulfámico y ácido cloroacético, sistemas ácidos mixtos tales como ácido acético-clorhídrico, ácido fórmico-clorhídrico, ácido fórmico-fluorhídrico, sistemas ácidos de retardo por ejemplo: ácidos gelificados, ácidos de retardo químico y ácidos emulsionados.

Sería deseable en la técnica de la preparación y el uso de geles ácidos en el campo de la producción de petróleo y gas preparar tales geles con toxicidad más baja que la de los geles ácidos convencionales. También sería deseable en la técnica que los geles tuvieran propiedades de realización similares a las de los geles ácidos convencionales.

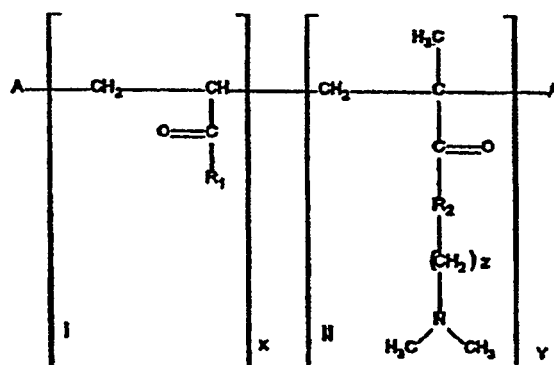
**55 Sumario de la invención**

En un aspecto, la presente invención es un método para fracturar una formación subterránea, estando la formación subterránea en comunicación de fluido con la superficie a través de un sondeo, que comprende:

- (a) crear una fractura en una formación subterránea e
- (b) inyectar en la fractura un agente de corrosión, en la que el agente de corrosión incluye un ácido gelificado que comprende un ácido gelificado usando un copolímero que tiene una cadena principal de copolímero, teniendo el copolímero la fórmula general:

65

5  
10  
15



20

en la que: (a) A es un H u otro grupo terminal; (b) R<sub>1</sub> es un OH o NH<sub>2</sub>; (c) R<sub>2</sub> es un O o NH; (d) Z es un número entero que tiene un valor de 1 a 4; (e) X e Y están presentes en una relación (X:Y) de 3:2 a 4:1; (f) las estructuras I y II están presentes como bloques o aleatoriamente distribuidas por la cadena principal de copolímero y en la que el ácido gelificado presenta un peso molecular de 1.000.000 a 10.000.000.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

25  
30

Los ácidos gelificados son útiles como fluidos de material de servicio del pozo, por ejemplo, en fracturamiento ácido. El fracturamiento ácido es bien conocido en la técnica de la producción de petróleo y gas y se explica en referencias tales como la patente de EE.UU. N° 6.207.620 B1 a Gonzalez, *et al.* También se pueden usar ácidos gelificados para otros tipos de acidificación que se hacen sin fracturación concurrente. En cualquier caso, el objetivo de acidificar es incrementar la producción de petróleo y gas.

35

La producción incrementada de petróleo y gas, también conocida como estimulación del pozo, se consigue bien por la creación de una ruta de flujo por una zona dañada alrededor de un sondeo o por modificación del modelo de flujo en un yacimiento. Típicamente los tratamientos con pequeño volumen de ácido pueden superar el daño del sondeo y restablecer la productividad natural a un pozo por la eliminación de las restricciones de flujo causadas por una zona de baja permeabilidad cerca del sondeo. Sin embargo para modificar el modelo de flujo en el yacimiento se requiere típicamente un procedimiento de tratamiento ácido de volumen mucho mayor.

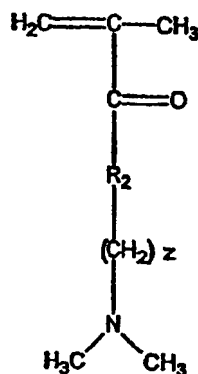
40

Aunque se usan muchas clases de ácidos en la acidificación de pozos de petróleo y gas, los ácidos preferidos para el uso con la presente invención son los ácidos minerales. Los denominados ácidos minerales incluyen ácido: sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico. Preferiblemente, los ácidos usados con la presente invención incluyen ácido: sulfúrico, nítrico y clorhídrico. Lo más preferiblemente, los ácidos usados con la presente invención incluyen ácido sulfúrico y clorhídrico.

45

En un método adecuado para preparar los copolímeros usados en la presente invención, un primer compuesto de vinilo con un grupo amino se mezcla con un ácido mineral y después esa mezcla se mezcla además con un segundo material de vinilo para formar un copolímero útil para la preparación de un ácido gelificado. El primer material de vinilo presenta la fórmula general:

50  
55  
60



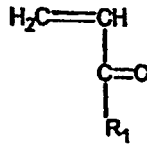
65

en la que R<sub>2</sub> es un O o NH y Z es un número entero que tiene un valor de 1 a 4. Preferiblemente R<sub>2</sub> es un O. Preferiblemente Z tiene un valor de 2 a 3. Lo más preferiblemente Z tiene un valor de 2. Los materiales ejemplares incluyen: metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilamida de dimetilaminoetilo, metacrilamida de dimetilaminopropilo y similares.

## ES 2 265 051 T3

Preferiblemente, el primer material de vinilo se combina con un ácido bajo condiciones suficientes para formar una sal de amina, pero no causar autopolimerización o hidrólisis. Por ejemplo, el primer material se puede combinar muy lentamente con ácido sulfúrico y hielo para formar una sal de amina acuosa. La combinación del ácido con el primer compuesto de vinilo se puede practicar de cualquier modo que de lugar a la sal de amina con mínima autopolimerización del material vinílico conocido para los expertos en la materia de la preparación de copolímeros de vinilo.

El segundo material vinílico presenta la estructura general:



10

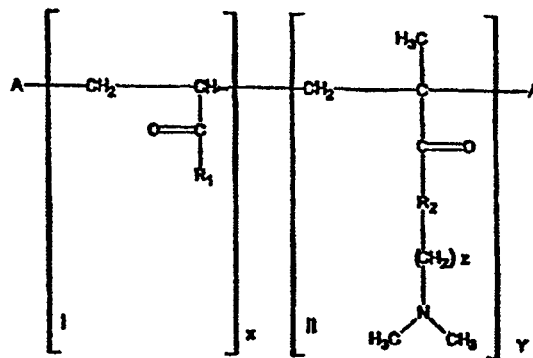
15

en la que:  $\text{R}_1$  es un OH o  $\text{NH}_2$  o cualquier grupo que pueda dar lugar a un OH o  $\text{NH}_2$  en presencia de un ácido fuerte. Los materiales ejemplares incluyen: acrilamida, acrilato de dimetileto y ácido acrílico. Preferiblemente, el segundo material vinílico es acrilato de dimetileto. Este material se combina preferiblemente con la sal de amina bajo condiciones de reacción para formar un copolímero útil para la preparación de un ácido gelificado.

20

Los copolímeros usados en la presente invención presentan la fórmula general:

25



30

35

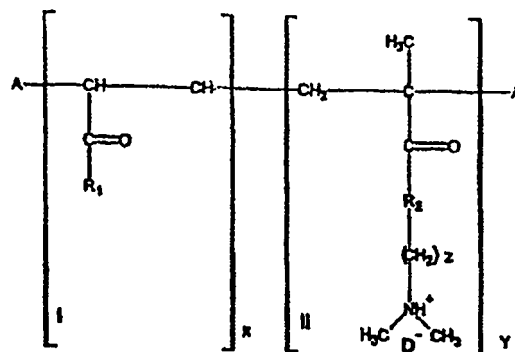
40

y cuando se usan para preparar un ácido gelificado usado en la presente invención, un copolímero usado en la presente invención se mezcla con un ácido mineral para formar una sal de amina.

45

El resultado es un ácido gelificado en el que el componente orgánico del ácido gelificado presenta la fórmula general:

50



55

60

65

en la que: (a) A es un H u otro grupo terminal; (b)  $\text{R}_1$  es un OH o  $\text{NH}_2$ ; (c)  $\text{R}_2$  es un O o NH; (d) Z es un número entero que tiene un valor de 1 a 4; (e) X e Y están presentes en una relación (X:Y) de 3:2 a 4:1; (f) las estructuras I

y II están presentes como bloques o distribuidas aleatoriamente por la cadena principal del copolímero; (g) D es un anión de un ácido mineral y en la que el ácido gelificado presenta un peso molecular de 1.000.000 a 10.000.000. En el gel ácido, el copolímero se suspende en una fase continua del ácido o una mezcla de ácido que imparte viscosidad sustancial incrementada al ácido. No se muestra en la fórmula el resto del ácido mineral, HD.

En la fórmula general, los copolímeros usados en la presente invención se muestra como que están en una disposición cabeza a cola. Se cree que esta disposición cabeza a cola es la estructura predominante para los polímeros de la presente invención y se prefiere. A pesar de esa preferencia, los copolímeros de la presente invención pueden ser de cualquier disposición mientras funcionen para ácido de gel.

En una realización preferida, los copolímeros usados en la presente invención se preparan y se usan en el campo en la forma de un copolímero de emulsión inversa. En esta forma, los copolímeros hidrófilos se suspenden como gotas o partículas en un medio hidrófobo. Los copolímeros usados en la presente invención también se pueden usar donde el copolímero se suspende en una fase continua acuosa. Las formulaciones para los copolímeros usados en la presente invención pueden incluir otros materiales que puedan ayudar en la formación de dispersiones e incrementen o mejoren también la compatibilidad de los geles ácidos con otros materiales que puedan estar presentes durante su uso.

Los aditivos que se pueden usar con las formulaciones usadas en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, emulsionantes, agentes quelantes, tensioactivos, materiales de apoyo, aditivos de retardo, biocidas, inhibidores de la corrosión y similares.

Los copolímeros usados en la presente invención se mezclan con ácidos minerales para formar geles ácidos. Es deseable en la técnica de la producción de petróleo y gas minimizar tanto la cantidad de copolímero usada como la manipulación del copolímero usando los geles ácidos de la presente invención en la producción de petróleo y gas. Preferiblemente, los copolímeros se mezclan con un ácido usando el impulsor de una bomba que después bombea el ácido viscosificado al pozo. En una realización alternativa, el ácido y el copolímero se pueden mezclar primero y después en una etapa separada, bombear a un pozo de petróleo y gas.

Los copolímeros usados en la presente invención se preparan usando aminos más bien que derivados de amina tales como sales de amonio cuaternario. Se ha encontrado sorprendentemente que los copolímeros de la presente invención después de su uso y neutralización, son menos tóxicos para la vida marina que los copolímeros de otro modo similares preparados usando sales de amonio cuaternario.

Los copolímeros usados en la presente invención también pueden servir otra función en fluidos de material de servicio del pozo además de justo ser un medio para ácido de gel. Una concentración pequeña de los copolímeros usados en la presente invención también puede estar en otros fluidos de material de servicio del pozo como un reductor de fricción. Tales fluidos son típicamente acuosos, pero pueden contener pequeñas cantidades de crudo u otros petróleos. Se cree que una cantidad pequeña de los copolímeros usados en la presente invención puede reducir la fricción por turbulencia de humedecimiento en el flujo del fluido.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar los copolímeros usados en el método de la presente invención. No se desea que los ejemplos limiten el alcance de la presente invención y no se debería interpretar así. Las cantidades son partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 1

Se preparó un copolímero de emulsión inversa por mezcla de los componentes solubles en petróleo enumerados a continuación en la Tabla I, en el orden mostrado. El tensioactivo de estabilización polimérica requirió calentamiento a 40°C para fundirlo y solubilizarlo así. Por otra parte, los otros componentes se añadieron en condiciones ambientales. La mezcla se puso después en un reactor de presión de 1,9 litros (2 cuartillos).

Los componentes solubles en agua mostrados en la Tabla I se mezclaron en el orden mostrado y se ajustó a pH 4 con ácido sulfúrico concentrado.

La fase acuosa se añadió después lentamente a fase oleosa con mezclamiento vigoroso para preparar una emulsión inversa (exterior de petróleo). La emulsión se homogeneizó con un homogeneizador de parte de arriba escalonada de Brinkman Polytron, durante cuatro minutos, al ajuste 5/10.

La emulsión se calentó después a 42°C con un burbujeo de gas nitrógeno para eliminar oxígeno del reactor. Después de 30 minutos se interrumpió el burbujeo y se estableció una sobrepresión de gas nitrógeno de 69 kPa (10 psi). La temperatura se subió gradualmente a 70°C para convertir cualquier monómero residual en polímero.

Se ensayó en la emulsión la hidrólisis del copolímero por valoración de ácido y los resultados se muestran a continuación en la Tabla II.

## ES 2 265 051 T3

También se ensayó la viscosidad en la emulsión. Usando un cilindro de medición adecuado, se midieron 500 ml de Ácido Clorhídrico al 15,0% en un vaso de precipitados de forma corta de 600 ml de capacidad, limpio y seco. Se introdujo un eje de agitador de paletas de “turbina” de tres hojas, que se condujo por un agitador TEKMAR RW20 DZM, en el ácido asegurando que la paleta se sumergía al mismo nivel cada vez que se repetía el ensayo (el eje se marcó al nivel del fluido). Se inició la agitación y se ajustó a una velocidad de 28,8 rad/s (+ o - 0,5 rad/s) [275 rpm (+ o - 5 rpm)]. Tan pronto como la velocidad se estabilizó el volumen requerido de la muestra del gelificante ácido apropiado se introdujo inmediatamente en el ácido agitado vía una jeringa desechable. Inmediatamente después de añadir el gelificante, todo material restante en la jeringa se desplazó en el ácido por aspiración de un volumen completo de ácido en la jeringa desplazándolo después completamente en el ácido. Se inició un contador. Después de que hubiera transcurrido la duración apropiada se apagó el agitador y el vaso de precipitados que contenía el ácido gelificado se retiró inmediatamente y se transfirió a un Viscosímetro Brookfield LVT. El viscosímetro se ajustó previamente con una combinación de aguja/velocidad apropiada y se activó el viscosímetro. Se inició un contador de “cuenta atrás” ajustado previamente a 60 segundos. Después de que hubieran transcurrido los 60 segundos, se tomó la lectura del viscosímetro y se anotó. El ácido gelificado se retiró después inmediatamente del viscosímetro y se volvió a transferir al conjunto agitador donde se volvió a comenzar inmediatamente el mezclado. Las etapas 2 a 6 se repitieron deteniendo el agitador después de que transcurrieran exactamente 10, 20, 30, 45 y 60 minutos de agitación sin la adición de ningún gelificante ácido adicional, los resultados de las cuales se muestran a continuación en la Tabla II.

Se ensayó la toxicidad en la emulsión usando Patrones Internacionales de Aspiración ISO/DIS 10253.2, ISO/TC 147/SC5, 17-05-1.994. Este es un ensayo de toxicidad *Skeletonema costatum* de 72 horas y los resultados se muestran a continuación en la Tabla II.

### Ejemplo 2

Se preparó un copolímero sustancialmente de manera idéntica al copolímero del Ejemplo 1 excepto que la acrilamida se añadió antes del metacrilato de dimetilaminoetilo. En la emulsión se ensayó la hidrólisis del copolímero por valoración de ácido y los resultados se muestran a continuación en la Tabla II.

### Ejemplo Comparativo 3

Se preparó un copolímero sustancialmente de manera idéntica al copolímero del Ejemplo 1 excepto que se usó una sal de amonio cuaternario de metacrilato de dimetilaminoetilo en vez de una amina de metacrilato de dimetilaminoetilo. En la emulsión se ensayó la viscosidad y la toxicidad, los resultados de lo cual se muestran a continuación en la Tabla II.

TABLA I

A	B	C
Componentes Solubles en Agua	Componentes Solubles en Petróleo	% en Peso
Hielo		34,94
Ácido sulfúrico concentrado		5,7
Metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA)		18,4
Acrilamida sólida		16,6
Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético		0,04
	Disolvente de parafina	21,71
	Monooleato de sorbitán	1,17
	Monooleato de sorbitán oxietilado	1,17
	Tensioactivo estabilizador polimérico*	0,25
	azobisisobutironitrilo	0,02
		100%

\* Hypermer B246, una denominación comercial de ICI.

# ES 2 265 051 T3

TABLA II

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 3
5			
% Hidrólisis	0	16,7	--
Viscosidad	39	--	42
10			
Toxicidad EC50 mg/l	23,3		0,56

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

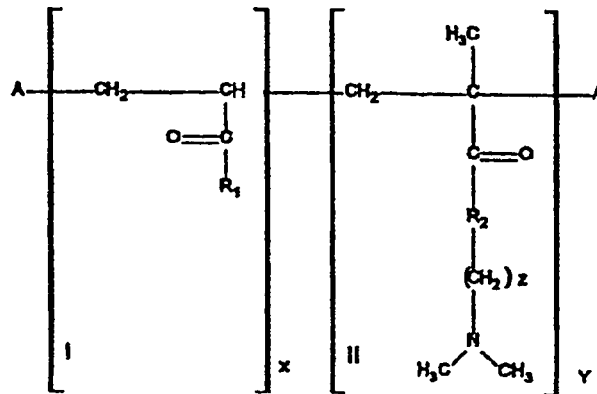
65

REIVINDICACIONES

1. Un método para fracturar una formación subterránea, estando la formación subterránea en comunicación de fluido con la superficie a través de un sondeo, que comprende:

(a) crear una fractura en una formación subterránea e

(b) inyectar en la fractura un agente de corrosión, en la que el agente de corrosión incluye un ácido gelificado que comprende un ácido gelificado usando un copolímero con una cadena principal de copolímero, teniendo el copolímero una fórmula general:



en la que:

(a) A es un H u otro grupo terminal;

(b) R<sub>1</sub> es un OH o NH<sub>2</sub>;

(c) R<sub>2</sub> es un O o NH;

(d) Z es un número entero con un valor de 1 a 4;

(e) X e Y están presentes en una relación (X:Y) de 3:2 a 4:1;

(f) las estructuras I y II están presentes como bloques o distribuidas aleatoriamente por la cadena principal de copolímero y en la que el copolímero presenta un peso molecular de 1.000.000 a 10.000.000.

2. El método según la reivindicación 1, en el que R<sub>1</sub> es NH<sub>2</sub>.

3. El método según la reivindicación 1, en el que R<sub>2</sub> es un O.

4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Z es un número entero que tiene un valor de 2 ó 3.

5. El método según la reivindicación 4, en el que Z es un número entero que tiene un valor de 2.

6. El método según la reivindicación 5, en el que el copolímero presenta un peso molecular de 1.000.000 a 6.000.000.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido: sulfúrico, nítrico, clorhídrico y fosfórico.

8. El método según la reivindicación 7, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico y clorhídrico.

9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente de corrosión incluye aditivo seleccionado del grupo que consiste en: emulsionantes, agentes quelantes, tensioactivos, materiales de apoyo, aditivos de retardo, biocidas, inhibidores de la corrosión y mezclas de los mismos.

10. El método según la reivindicación 9, en el que el agente de corrosión incluye un material de apoyo.