

383662

S/Ref.: 650068-A-SPN

N/Ref.: O.G. 20.702/ms.



15 SEP

PATENTE DE INTRODUCCION

383662

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 10</u>
SUBCLASE <u>G</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE HIDROCARBUROS FLUIDOS".

-----

Solicitante: MARATHON OIL COMPANY, entidad norteamericana, con domicilio en 539 South Main Street. FINDLAY, Ohio, (EE.UU.).

-----



- La presente invención se relaciona con el arte de desplazar fluidos de petróleo dentro de depósitos subterráneos para permitir la recuperación de tales fluidos. Aunque esta invención será particularmente preferida para la recuperación secundaria y terciaria habituales de petróleo, también tendrá aplicación en la producción primaria, por ejemplo en los casos en que la fuerza del gas natural no es suficiente para proporcionar el deseado ritmo de producción de la formación.
5. Anteriormente se ha utilizado una variedad de rellenos líquidos en la recuperación de petróleo, por ejemplo los de Maly en la patente estadounidense nº 2.976.926; de Holm en la patente estadounidense nº 3.065.790; de Holm y Bernard en la patente estadounidense nº 3.082.822; de Jones en la patente estadounidense nº 3.126.952; de Csaszar en la patente estadounidense nº 3.127.934; y de Gogarty y Olson en la patente estadounidense nº 3.254.714. Esta última patente ilustra métodos especialmente valiosos que utilizan aceites solubles. Los aceites solubles, tal como aquí se emplean, incluyen a las composiciones comúnmente conocidas por "microemulsiones", "emulsiones transparentes", "emulsiones finas", etc. Esencialmente, los aceites solubles son dispersiones estables y sustancialmente claras de un fluido polar, tal como agua en un medio no polar, como por ejemplo un hidrocarburo. Como es bien sabido, la eficiencia de un procedimiento de recuperación de petróleo está determinada por la cantidad de aquél recuperada en las operaciones de inundación en comparación con la cantidad de petróleo presente en las formaciones en el momento en que se inicia la inundación. Para obtener una buena eficiencia, los me-
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



383662

- Los medios de inundación deberán estar dotados de movilidad, por lo menos en su borde anterior, que sea aproximadamente igual o algo menor que la de los fluidos de la formación objeto de desplazamiento. Tales aceites solubles
5. están preferiblemente compuestos de mezclas de petróleo crudo o fracciones del mismo, agua y un surfactante. En la mayoría de tales aceites solubles se añade un cosurfactante, tal como un alcohol soluble en agua, para conseguir una adecuada viscosidad y una composición estable bajo las
10. condiciones presentes en el depósito. Sin embargo, independientemente de la composición inicialmente inyectada, el alcohol u otro material soluble en agua (cosurfactante) es con frecuencia gradualmente lixiviado del relleno líquido por el agua conativa generalmente presente en las formaciones que contienen petróleo. Asimismo, en aplicaciones
15. de recuperación terciaria, el cosurfactante puede ser lixiviado por el agua que queda de una inundación de agua secundaria.

- La presente invención ofrece nuevos métodos para
20. evitar o reducir al mínimo este lixiviado del cosurfactante del relleno líquido y la correspondiente pérdida de estabilidad y control de viscosidad de dicho relleno mediante el empleo de un cosurfactante sustancialmente insoluble en agua y soluble en aceite en lugar de una porción por lo menos del cosurfactante soluble en agua anteriormente usado.
25. Esta técnica conserva las excelentes propiedades de la inundación de aceite soluble y de hecho permite el desplazamiento del relleno líquido a una distancia mayor aún a través de la formación sin deterioro debido a la extracción de cosurfactante por el agua conativa u otra presente en la for-
- 30.

383662



mación.

5. Los rellenos líquidos de aceites solubles de la presente invención constarán preferiblemente del 20 al 80%, preferentemente del 25 al 75% y mejor aún del 30 al 70% aproximadamente de un hidrocarburo, por ejemplo petróleo crudo, queroseno, gasolina de destilación primaria, nafta, propano, butanos, pentanos o mezclas de ellos.

10. Los rellenos líquidos de aceites solubles de la presente invención comprenderán preferiblemente del 2 al 20%, preferentemente del 3 al 15% y mejor aún del 5 al 12% aproximadamente de un surfactante no iónico, catiónico o aniónico o de combinaciones compatibles de ellos. Ejemplos de tales surfactantes incluyen al sulfato monolaurato de glicerilo sódico, succinato dihexil-sódico, sulfonato hexadecilnaftalénico, sulfato dietilenoglicólico, monomiristato disulfoacetato de glicerol, laurato sulfato de p-toluidina, laurato sulfato de p-clorocanilina, sulfato-oleiletilanilida sódica, miristato de trietanolamina, oleamida N-metiltaurina, monoestearato de pentaeritritol, monolaurato de poliglicerol, oleato de trietanolamina, estearato de morfolina, cloruro hexadecil-trimetilamónico, cloruro ditetradecil-dimetil-amónico, sulfato de n-dodecildietilenoglicol, sulfato monobutil-fenil-fenol-sódico y laurato u oleato de trietanolamina.

25. Los surfactantes aniónicos, tales como monosulfonatos alquilarilos superiores, particularmente monosulfonatos alquilnafténicos que tengan aproximadamente la fórmula empírica  $C_n H_{2n-10} SO_3 Na$ , en la que  $n = 20$  a  $30$  y el radical alquilo contiene de 10 a 25 átomos de carbono aproximadamente, son los preferibles. Las sales sódicas de dialquilsuc-
- 30.

383662

15 SEP



cinatos son también surfactantes particularmente deseables para su uso en la preparación de materiales de banqueo. Es preferible que los radicales alquilos de los compuestos succinatos contengan de 6 a 10 átomos de carbono aproximadamente.

5.

El tipo de surfactante utilizado depende de la temperatura de la formación y de la dureza, incluyendo la salinidad, y pH del agua conativa y del agua usada para formar el material de banqueo. Sería fútil emplear un detergente tal como oleato sódico en una formación que contenga concentraciones relativamente elevadas de iones de calcio y magnesio, pues los jabones de calcio y magnesio precipitados taponarían la formación. Análogamente, cuando haya un detergente natural en el material crudo, deberá emplearse un surfactante dotado de una carga iónica similar para evitar la precipitación de un producto de reacción insoluble.

10.

15.

Los rellenos líquidos solubles de la presente invención comprenden preferiblemente del 5 al 55% de agua aproximadamente. El agua usada en la preparación de los aceites solubles puede ser agua salobre.

20.

Los rellenos líquidos de la presente invención comprenderán preferiblemente de 0,01 al 10%, preferentemente del 0,05 al 5% y mejor aún del 0,1 al 2,0% de cosurfactante. Los cosurfactantes de la presente invención pueden ser solubles en aceites y sustancialmente insolubles en agua. Aunque pueden tolerarse unas proporciones menores de solubilidad, por ejemplo hasta el 10% aproximadamente, en agua, generalmente se compensarán añadiendo algún cosurfactante adicional. Los cosurfactantes más preferidos de la presente invención son aquellos que son virtual

25.

30.

383662

15 SEP.



mente insolubles en agua y totalmente solubles en la fase hidrocarburo de los particulares aceites solubles utilizados. Algunos de los preferidos cosurfactantes de la presente invención son: nonilfenol, 2-octanol, compuestos de nonilfenol-polioxietileno que contienen aproximadamente del 40 al 50% en peso de óxido etilénico y que son expendidos por Aquaness Chemical Company bajo la designación de OX-126; hexilcarbitol, Pluracol P1010 (polipropilenglicol fabricado por Wyandotte Chemicals Corporation), alcohol n-amilo, alcohol hexadecilo y ciclohexanol, iso-octanol, alcohol ben-  
5. cílico, alcohol hexílico, alcohol iso-amilo, alcohol iso-butilo, cresol, octilfenol, además de muchos otros productos comerciales.  
10.

Los cosurfactantes más convencionales que son total o parcialmente sustituidos por los cosurfactantes de la presente invención son los alcoholes inferiores (que tienen menos de 4 átomos de carbono aproximadamente en la cadena principal), siendo los más preferidos el alcohol isopropílico y el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico secundario, alcohol butílico terciario, alcohol amilo terciario y algunas cetonas, tales como acetona.  
15.  
20.

En general, las composiciones de relleno líquidas de la presente invención se prepararán produciendo un material previo compuesto de sulfonato más gasolina de destilación primaria u otro hidrocarburo con el cosurfactante de la presente invención. Luego se mezclará este material con agua para conseguir la composición final de relleno. Una agitación mecánica convencional efectuará generalmente el mezclado. Puede emplearse una agitación con elevado corte si el aceite soluble resultase difícil de producir. Los aceites solubles de la presente invención han de formular-  
25.  
30.



se, naturalmente, de acuerdo con las características usuales de tales materiales, incluyendo la ausencia de todo efecto Tyndall y una buena estabilidad de fases en reposo.

5. En la práctica, los aceites solubles se inyectarán convencionalmente por lo menos en un pozo de inyección situado en una formación subterránea, desplazándose luego a través de la formación al objeto de desplazar los hidrocarburos de petróleo situados en ese punto por lo menos hacia un pozo de producción existente en la formación. El relleno líquido se mueve por desplazamiento, por ejemplo con
10. agua, agua espesada u otros fluidos previamente usados como agentes desplazadores en métodos de recuperación secundarios y terciarios convencionales. Las técnicas habituales de inyección, tales como la inundación "esquemática" a
15. través de una serie de pozos de inyección para formar un banco móvil de relleno líquido y fluido accionador, pueden utilizarse, como asimismo cualesquiera de las otras técnicas convencionales que no sean incompatibles con los rellenos líquidos y objetivos de la presente invención.

20. Ejemplo

La utilidad principal de esta invención consiste en que, empleando un cosurfactante sustancialmente insoluble en agua y esencialmente soluble en aceites, el aceite soluble no experimentará unos extremados incrementos de

25. viscosidad a su contacto con las salmueras conativas del depósito. Seguidamente se ofrece un ejemplo que demuestra lo que antecede.

Se prepara un material previo que contiene un 17% en volumen de sulfonato alquil-aril-amónico y un 83% en volumen de nafta pesado. A 28 partes en volumen de este mate

30.



TABLA I

REDUCCION DE VISCOSIDAD DE UN ACEITE SOLUBLE MEDIANTE ADICION DE NONILFENOL

Mg de C1Na añadidos a 12 ml de agua del "Palestine Line".	Ml de solución de nonilfenol (x) añadidos a 40,8 ml de aceite soluble. (x) La solución consta de un 50% en volumen de nonilfenol y un 50% de nafta pesado.	Viscosidad del aceite soluble antes de su contacto con la salmuera, cp.	Viscosidad del aceite soluble después de su contacto con la salmuera, cp.	% en volumen de agua en el relleno líquido después de su contacto con la salmuera, cp.
0	0,00	21,3	570	25,7
0	0,08	26,2	107	21,4
0	0,12	29,5	46	21,1
0	0,16	37,5	23,7	19,8
50	0,00	24,9	545	25,3
50	0,08	36,0	103	21,1
50	0,12	48,1	40	19,2

9

383662

15 SEP





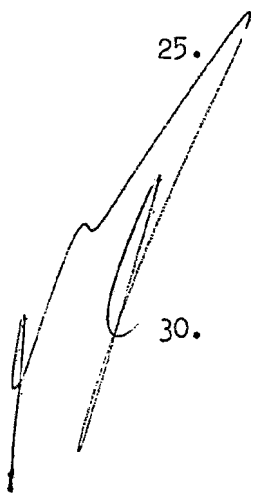
- Los análisis de las resultantes capas inferiores de salmuera después de concluido este experimento mostraron que el alcohol isopropílico había sido lixiviado de los aceites solubles. En ausencia del cosurfactante de los aceites solubles, las resultantes viscosidades de éstos eran muy elevadas (570 y 545 cp, como se muestra en la tabla).
- 5.

N O T A

- La Patente de Introducción, que se solicita por diez años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE HIDROCARBUROS FLUIDOS", citándose como Fuente de Procedencia Patente en Canada, nº 844.511, concedida el 16 de Junio de 1970, según las características esenciales de las siguientes:
- 10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, de formaciones subterráneas que contienen petróleo fluido y en las que se han perforado por lo menos un pozo de producción y un pozo de inyección, cuyo procedimiento comprende: la inyección en la formación subterránea de un relleno líquido por lo menos de un aceite soluble que comprende aproximadamente del 20 al 80% de hidrocarburos, del 0,01 al 10% de cosurfactante soluble en aceites y sustancialmente insoluble en agua, del 2 al 20% de surfactante y del 5 al 55% de agua, siendo todos estos porcentajes por volumen del relleno líquido total; el desplazamiento de dicho relleno a través de la citada formación en una dirección tal que se desplace al petróleo hacia uno por lo menos de los citados pozos de producción; y la recuperación del petróleo de dicha formación a través del refe-
- 20.
- 25.
- 30.



383662

15



ruido pozo de producción.

5. 2ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que dicho relleno líquido se desplaza a través de la citada formación bajo la acción de un material accionador fluido.

3ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 2ª, en el que el material accionador comprende una porción principal de agua.

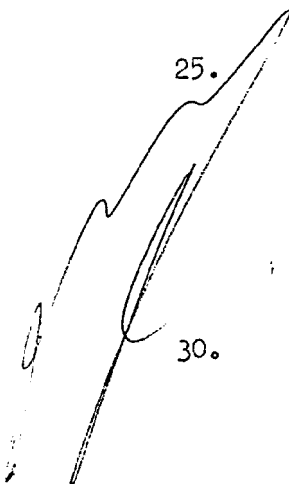
10. 4ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 3ª, en el que el material accionador consta esencialmente de agua espesada.

15. 5ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el relleno líquido de aceites solubles comprende aproximadamente del 25 al 75% de hidrocarburos, del 0,05 al 5% de cosurfactante, del 3 al 15% de surfactante y del 10 al 55% de agua.

20. 6ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el relleno líquido de aceites solubles comprende adicionalmente del 0,1 al 10% aproximadamente de un cosurfactante que es soluble en agua y en aceites.

25. 7ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende por lo menos uno de los siguientes compuestos: nonilfenol, 2-octanol, hexilcarbitol, alcohol n-amilo, alcohol hexadecilo, glicol polipropilénico, compuestos de nonilfenol-polioxietileno que contienen del 40 al 50% aproximadamente de óxido etilénico y alcoholes alifáticos sustancialmente insolubles en agua.

30.





383662

15 SEP. 1970

8ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de nonilfenol.

5. 9ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de 2-octanol.

10. 10ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de hexilcarbitol.

15. 11ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de alcohol n-amilo.

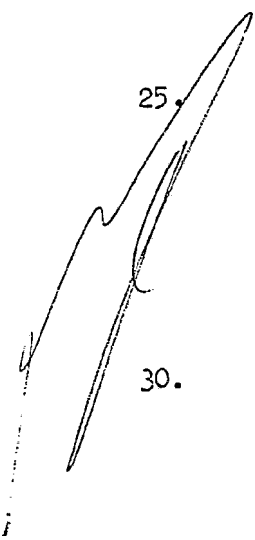
12ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de alcohol hexadecilo.

20. 13ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de glicol polipropilénico.

25. 14ª.- Procedimiento para la recuperación de hidrocarburos fluidos, según la reivindicación 1ª, en el que el cosurfactante comprende una porción principal de nonilfenol-polioxietileno.

30. 15ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE HIDROCARBUROS FLUIDOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presen-



383662

15 S



te Memoria, que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Septiembre de 1970.

MARATHON OIL COMPANY.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M<sup>a</sup> Dolores Jorquera