

HUMBERTO RUBIO & CIA
ABOGADOS

Carretera 7 No. 74-64 Oficina 506
Teléfonos 313 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 313 17 59
Fax (571) 313 16 - 47 - (571) 313 23 67
E-mail rubiola@unete.com
Apartado Aéreo 21848
Bogotá, D C Colombia

75
72

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
Radicación	01833816 000-0034 Folios 27
Fecha (AMD)	2002-01-30 16 45 h
Trámite	202 PATENTE D 1 REGISTRO / 444 REMESA
Dependencia	0828 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor
SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E S D

REF	Expediente	01-083 018
	Patente de Invención	"METODOS PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA EN LAS FORMACIONES SUBTERRANEAS"
	Titular	HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC

DESTINO 09

HUMBERTO RUBIO CAMACHO, mayor de edad, vecino de Bogotá, D C, identificado con la cedula de ciudadanía numero 17'192 062 de Bogotá, abogado en ejercicio portador de la Tarjeta Profesional No 50 007, expedida por el Consejo Superior de la Judicatura, en carácter de apoderado de la Sociedad HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., encontrándome dentro del termino legal para dar contestación al auto proferido por su Despacho, notificado por Estado de 20 de Diciembre de 2 001, me permito anexar

- 1 - Traducción de la Copia Certificada de la Solicitud No 09/677,826 del 28 de Septiembre de 2 000, de Estados Unidos de América, expedida por la Autoridad competente, base de la Prioridad reivindicada en la solicitud de registro de la Patente de Invención citada en la referencia, todo de conformidad con el Artículo 4 del convenio de la Union de Paris y el Concepto 5 de Enero de 1 999 de la SIC

Teniendo en cuenta lo anterior, solicito se continúe con su respectivo trámite para lo cual manifiesto que renuncio al termino concedido en el auto

Be
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
C C 17'192 062 de Bogotá
T P 50 007 Consejo Superior
de la Judicatura
COD 4134

01/448-06/PI

76
23

METODOS PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA
EN LAS FORMACIONES SUBTERRANEAS

7A
7
7C

**METODOS PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA EN LAS
FORMACIONES SUBTERRANEAS**

RESUMEN DE LO REVELADO

Se proveen métodos mejorados para el tratamiento de las formaciones subterráneas que producen agua e hidrocarburos con el fin de reducir la permeabilidad al agua de las mismas. Los métodos comprenden básicamente la introducción en la formación de un químico resistente al flujo del agua que se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de la formación y que reduce la permeabilidad de las mismas al agua sin reducir de manera substancial la permeabilidad de las mismas a los hidrocarburos. El químico resistente al flujo del agua está compuesto de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado.

78
75

**MÉTODOS PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA EN LAS
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con métodos para tratar una formación subterránea que produce hidrocarburos y agua con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación sin reducir de manera substancial la permeabilidad a los hidrocarburos de la misma

2 Descripción del Arte Previo

La producción de agua con los hidrocarburos, es decir, petróleo y/o gas, desde los pozos constituye un problema importante y costoso para la producción de los hidrocarburos. Mientras que los pozos que producen hidrocarburos son generalmente completados en formaciones que producen hidrocarburos, cuando las formaciones contienen capas de agua y petróleo o cuando existen zonas que producen agua cerca de las formaciones que producen hidrocarburos, la mayor movilidad del agua le permite a menudo fluir hacia las perforaciones de pozos que penetran las formaciones productoras de hidrocarburos pasando por fracturas naturales y/o vetas de elevada permeabilidad. En la producción de dichos pozos, las relaciones de agua a hidrocarburos recuperados se hacen a menudo muy elevadas de modo que el costo de producir el agua, su separación de los hidrocarburos y la disposición de la misma representa una pérdida económica significativa.

Con el fin de reducir la producción del agua indeseada desde las formaciones productoras de hidrocarburos, se han utilizado hasta ahora agentes de enlazamiento cruzado que contienen soluciones acuosas de polímero. En el caso de las

7 76 79

formaciones fracturadas de manera natural dichas soluciones acuosas de polímero se han bombeado hacia las formaciones que producen los hidrocarburos de modo que ellas ingresan a las zonas con agua dentro y en las adyacencias a las formaciones y se entrecruzan en las mismas. El enlazamiento cruzado de las soluciones de polímero causa que ellas formen geles robustos que ayudan a detener o a reducir el flujo del agua indeseada. Mientras que el uso de las soluciones de acuosas de polímero para reducir la producción del agua indeseada ha logrado grados variables de éxito, los geles de bloqueo total producidos no son adecuados para tratamientos a las formaciones productoras a menos que la solución de polímero pueda ser colocada únicamente en la zona o zonas productoras de agua ofensivas en las mismas. Si se permite que una solución de polímero gelifique dentro de una zona que produce hidrocarburos, el gel de polímero de enlazamiento cruzado formado reducirá o detendrá el flujo de los hidrocarburos en adición al flujo de agua. La colocación seleccionada de una solución de polímero en una formación productora requiere una tecnología de colocación mediante aislamiento zonal que consume tiempo y es costosa. Adicionalmente, incluso cuando una solución de polímero es colocada apropiadamente en una zona productora de agua, a menudo los geles de enlazamiento cruzado formados no permanecen estables en la zona debido a la degradación térmica y/o a las diferencias en las características de adsorción del polímero y el agente asociado de enlazamiento cruzado y similares.

Más recientemente, se han utilizado químicos referidos como modificadores relativos de permeabilidad con el fin de disminuir la producción de agua con hidrocarburos. Esto es, se han introducido los químicos que modifican la permeabilidad al agua tal como la poliacrilamida en las formaciones productoras.

de agua e hidrocarburos de modo tal que los químicos se enlazan a los sitios de adsorción sobre las superficies dentro de la porosidad de las formaciones. La presencia de los químicos en las formaciones tiene el efecto de reducir el flujo del agua a través de las formaciones a la vez que tienen mínimo efecto sobre el flujo de los hidrocarburos a través de las mismas. El uso de los químicos modificadores de la permeabilidad al agua en las formaciones que producen hidrocarburos y agua para disminuir la producción de agua es considerablemente menos costoso que otras técnicas tal como el bloqueo del flujo del agua con polímeros de enlazamiento cruzado, y no requiere de las costosas técnicas de aislamiento zonal. Sin embargo, la utilización de dichos químicos modificadores de la permeabilidad al agua hidrofílicos, por ejemplo, las poliacrilamidas, ha resultado hasta ahora en sólo pequeñas reducciones en la producción de agua y/o en niveles inaceptables de reducción en la producción de los hidrocarburos.

De esta manera, existe la necesidad por métodos mejorados para el tratamiento de las formaciones subterráneas productoras de agua e hidrocarburos que utilizan químicos para la modificación de la permeabilidad al agua que son más efectivos para reducir la producción de agua con mínima o ninguna reducción en la producción de hidrocarburos.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención provee métodos mejorados para el tratamiento de las formaciones subterráneas que producen agua e hidrocarburos con el fin de reducir el flujo de agua a través de las formaciones a la vez que tienen un efecto mínimo sobre el flujo de los hidrocarburos a través de las mismas los que satisfacen las necesidades descritas líneas arriba y superan

las deficiencias del arte previo Los métodos mejorados básicamente comprenden la etapa de introducir en una formación productora de hidrocarburos y agua un químico resistente al flujo del agua compuesto por un polímero fabricado de una combinación de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado El químico resistente al flujo del agua se enlaza en los sitios de adsorción sobre las superficies dentro de la porosidad de la formación y reduce la permeabilidad de las mismas al agua sin reducir de manera substancial la permeabilidad de las mismas a los hidrocarburos

Los ejemplos de los polímeros resistentes al flujo del agua particularmente adecuados útiles de acuerdo con esta invención incluyen, pero no están limitados a, un copolímero de acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecildimetilamonio-metilo, un terpolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ vinil pirrolidona/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonio-metilo y un terpolímero de acrilamida/ ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico/ metacrilato de 2-etilhexilo Estos y otros polímeros que pueden ser utilizados tienen de manera preferible un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 a aproximadamente 10 000 000 Además la relación molar del (de los) monómero(s) hidrofílico(s) al (a los) monómero(s) hidrofóbicamente modificado(s) en los polímeros está de manera preferible en el rango desde aproximadamente 99,98 0,02 a aproximadamente 90 10

El polímero utilizado puede ser introducido en la formación a ser tratada en una solución líquida acuosa portadora y sobre inundada con un agua compatible con la formación Después de que se contacta la formación con la solución y el polímero se ha enlazado a las superficies dentro

7 72

de la porosidad de la formación, se introduce de manera preferible una sobre inundación secundaria de un hidrocarburo tal como un petróleo diesel (o un gas en el caso de una formación productora de gas hidrocarburo) en dicha formación para facilitar la producción posterior de los hidrocarburos a través de la misma

Es por consiguiente, un objeto general de la presente invención proveer métodos mejorados con el fin de reducir la permeabilidad al agua de la formación subterránea

Objetos, características y ventajas distintos y adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes a aquellos expertos en la técnica después de la lectura de la descripción de las configuraciones preferidas que siguen a continuación

DESCRIPCION DE LAS CONFIGURACIONES PREFERIDAS

La presente invención provee métodos mejorados para el tratamiento de las formaciones subterráneas productoras de agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de la formación sin reducir de manera substancial la permeabilidad al hidrocarburo El término "agua" cuando se utiliza con referencia al agua producida con hidrocarburos desde las formaciones subterráneas incluye el agua salada y las salmueras

Los métodos de esta invención básicamente comprenden la etapa de introducir en la formación un químico que resiste el flujo del agua compuesto de un polímero fabricado a partir de una combinación de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado que se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de la formación La presencia del polímero en la formación reduce el flujo del agua a través de

73
80

la misma

Los polímeros útiles de acuerdo con esta invención pueden ser preparados a partir de una variedad de monómeros hidrofílicos y monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados. Los ejemplos de monómeros hidrofílicos particularmente apropiados que se pueden utilizar incluyen, pero no están limitados a, acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico, N,N-dimetilacrilamida, vinil pirrolidona, metacrilato de dimetilaminoetilo, ácido acrílico, dimetilaminopropilmetacrilamida, cloruro del metacrilato de trimetilamonioetilo, metacrilamida y acrilato de hidroxietilo. De estos, se prefieren la acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico, ácido acrílico, metacrilato de dimetilaminoetilo y vinil pirrolidona.

Una variedad de monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados también pueden ser utilizados para formar los polímeros útiles de acuerdo con esta invención. Los monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados particularmente adecuados incluyen, pero no están limitados a, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilamidas de alquilo y metacrilamidas de alquilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, bromuro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo, cloruro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo y yoduro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, y bromuro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida, cloruro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida y yoduro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida caracterizado porque los grupos alquilo

24
01

tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. De estos se prefieren el bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio metilo, bromuro del metacrilato de hexadecil dimetilamonio metilo, bromuro de la metacrilamida de hexadecil dimetilamonio propilo, metacrilato de 2-etilhexilo y metacrilamida de hexadecilo.

Los polímeros que son útiles de acuerdo con la presente invención pueden ser preparados mediante la polimerización de cualquiera de uno o más de los monómeros hidrofílicos con cualquiera de uno o más de los monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados. Mientras que la reacción de polimerización puede ser realizada de varias maneras, un ejemplo de un procedimiento particularmente apropiado para la polimerización de los monómeros solubles en agua es como sigue. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL, se carga lo siguiente: 47,7 g de agua DI, 1,1 g de acrilamida y 0,38 g de bromuro del metacrilato de alquil dimetilamonio metilo. La solución formada es rociada con nitrógeno por aproximadamente 30 minutos, seguido por la adición de 0,0127 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano). La solución resultante es entonces calentada, con agitación, a 110 °F y mantenida por 18 horas para producir una solución de polímero altamente viscosa.

Cuando el monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado no es soluble en agua, por ejemplo, octadecil metacrilato, se puede utilizar el siguiente procedimiento. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL, se carga lo siguiente: 41,2 g de agua DI, 1,26 g de acrilamida. La solución formada es rociada con nitrógeno por aproximadamente 30 minutos, seguido por la adición de 0,06 g de metacrilato de octadecilo y 0,45 g de agente tensioactivo de cocoamidopropil betaina. La mezcla es agitada hasta que se obtiene una solución clara y homogénea.

85
Y 82

seguido por la adición de 0,0055 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis (2-amidinopropano) La solución resultante es entonces calentada, con agitación, a 110 °F y mantenida por 18 horas para producir un solución de polímero altamente viscosa

En adición, el procedimiento de polimerización puede emplear un medio de reacción de hidrocarburo en lugar de agua En este caso, se utilizan los agentes tensioactivos apropiados para formar una emulsión de los monómeros hidrofílico/hidrofóbico, y el producto se obtiene como una emulsión de aceite externa/ agua interna

Los polímeros adecuados preparados conforme se describe líneas arriba tienen pesos moleculares estimados en el rango desde aproximadamente 250 000 hasta aproximadamente 3 000 000 y tienen relaciones molares del (de los) monómero(s) hidrofílicos al (a los) monómero(s) hidrofílico(s) hidrofóbicamente modificado(s) en el rango desde aproximadamente 99,98 0,02 hasta aproximadamente 90 10 Los polímeros particularmente adecuados que tiene pesos moleculares y relaciones molares en los rangos enunciados líneas arriba incluyen, pero no están limitados a, un copolímero de acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecildimetilamonioetilo, un copolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonioetilo, un terpolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ vinil pirrolidona/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonioetilo y un terpolímero de acrilamida/ ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico/ metacrilato de 2-etilhexilo De estos se prefiere actualmente un copolímero de acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecildimetilamonioetilo que tiene una relación molar de monómero hidrofílico a monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado de 96 4

Un método mejorado de esta invención para el tratamiento de una formación subterránea productora de agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación sin reducir de manera substancial la permeabilidad al hidrocarburo de la misma está compuesto de las siguientes etapas Se prepara un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóticamente modificado que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 hasta aproximadamente 10 000 000 y que tiene una relación molar del (de los) monómero(s) hidrofílico(s) al (a los) monómero(s) hidrofóticamente modificado(s) en los polímeros está de manera preferible en el rango desde aproximadamente 99,98 0,02 a aproximadamente 90 10 Después de lo cual, se introduce el polímero en la formación subterránea a ser tratada de modo tal que el polímero se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de la formación

En la realización del método descrito líneas arriba, se disuelve de manera preferible el polímero en un líquido portador acuoso y la solución resultante que contiene el polímero es introducida en la formación El líquido portador acuoso puede ser agua dulce, agua de mar, o una solución acuosa de sal El líquido portador acuoso es de manera preferible una solución acuosa de sal que contiene una o más sales en una cantidad en el rango desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10% en peso de la solución Se puede utilizar una cantidad de sales en la solución acuosa tal como cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de calcio

Con el fin de facilitar el flujo de la solución portadora líquida que contiene el polímero en la formación a ser tratada,

se puede incluir un agente tensioactivo en la solución fluida portadora. Mientras se puede utilizar una variedad de agentes tensioactivos, un agente tensioactivo actualmente preferido es la cocoilamidopropilbetaina. Cuando se utiliza, se incluye el agente tensioactivo en la solución líquida portadora en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,10% hasta aproximadamente 2,0% en peso de la solución, más preferiblemente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 1%.

Después del tratamiento descrito líneas arriba mediante el cual el polímero utilizado es adsorbido en las superficies de la formación, se introduce en la formación una inundación posterior de un hidrocarburo líquido tal como kerosene, petróleo diesel o petróleo crudo o un gas inerte o hidrocarburo tal como metano y gas natural o nitrógeno* (cuando la formación produce gas). Aunque no se requiere para que el polímero sea efectivo, el gas o líquido hidrocarburo de inundación posterior en la formación facilita el flujo posterior de los hidrocarburos a través de la formación.

Con el fin de ilustrar adicionalmente los métodos de la presente invención, se dan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se prepararon varios monómeros catiónicos hidrofílicos hidrofóbicamente modificados de acuerdo con los procedimientos descritos líneas arriba haciendo reaccionar metacrilato de dimetilaminoetilo con bromuro de hexadecilo, bromuro de octadecilo y 1-bromodocosano (bromuro de behenilo) para producir bromuro del metacrilato de hexadecil, octadecil y behenil dimetilamonio-etilo. Varios porcentajes molares de los monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados y acrilamida fueron entonces hechos reaccionar con el fin de

88
V
OS

producir copolímeros que tienen pesos moleculares estimados en el rango desde aproximadamente 250 000 hasta aproximadamente 3 000 000. Adicionalmente, se disolvió un monómero hidrofóbico no iónico, es decir, octadecilmetacrilato en una solución acuosa que contiene un agente tensioactivo apropiado y fue copolimerizado con acrilamida conforme se describió líneas arriba. Los diversos copolímeros producidos se describen en la TABLA I a continuación.

Para propósitos de comparación se incluyen en la TABLA I, poliacrilamida y dos polímeros de poliacrilamida comercialmente disponibles de peso molecular conocido, es decir "ALCOFLOOD 245S™" y "ALCOFLOOD 935™".

99

TABLA I
Copolímeros Probados

Número de Polímero o Copolímero	Descripción del Copolímero		Relación Molecular %		Viscosidad ³ , cp
	Monómero Hidrofilico	Monómero Hidrofílicamente Modificado	Monómero Hidrofilico, %	Monómero Hidrofílicamente Modificado, %	
1	(Control - poliacrilamida)		-	-	5,7
1(a)	"ALCOFLOOD 2458™" ¹		-	-	1,8
1(b)	"ALCOFLOOD 935™" ²		-	-	29
2	acrilamida/ bromuro del metacrilato de hexadecil dimetilamonio etilo		98	2	-
3	acrilamida/ bromuro del metacrilato de hexadecil dimetilamonio etilo		99	1	-
4	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo		97	3	-
5	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo		98	2	-
6	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo		99	1	-
7	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo		99,5	0,5	-
8	acrilamida/ bromuro del metacrilato de behenil dimetilamonio etilo		99,98	0,02	-

18
89

9	acrilamida/ metacrilato de octadecilo	99	1	-
10	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo	98	2	-
11	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo	99	1	-
12	acrilamida/ bromuro del metacrilato de hexadecil dimetilamonio etilo	96	4	-
13	acrilamida/ bromuro del metacrilato de hexadecil dimetilamonio etilo	95	5	-
14	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo	97	3	-
15	acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecil dimetilamonio etilo	96	4	-

¹ "ALCOFLOOD 245S™" está comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals de Suffolk, Virginia, y tiene un peso molecular de 500 000

² "ALCOFLOOD 935™" está comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals de Suffolk, Virginia, y tiene un peso molecular de 5 a 6 millones

³ Las viscosidades fueron corridas a 0,4% de polímero activo en peso en una solución de NaCl acuosa 6% en peso utilizando un viscosímetro Brookfield LVT con un adaptador UL a 12 rpm para "ALCOFLOOD 935™" y a 60 rpm para el Polímero No 1 y "ALCOFLOOD 245S™"

y 91
88

Se utilizó una manga Hassler con toma de múltiples presiones conteniendo un núcleo de arenisca Berea para determinar la reducción de la permeabilidad al agua producida por los diversos copolímeros descritos en la Tabla I. Las pruebas de reducción de la permeabilidad fueron corridas a una temperatura de 175 °F utilizando una salmuera que contiene 9% en peso de cloruro de sodio y 1% en peso de cloruro de calcio.

Se utilizó el siguiente procedimiento para una primera serie de pruebas, los resultados de la misma se muestra en la Tabla II a continuación. La salmuera descrita anteriormente fue hecha fluir a través del núcleo Berea hasta que se estabilizó la presión, produciendo una permeabilidad inicial. El polímero o copolímero probado fue disuelto en la salmuera descrita anteriormente en una cantidad de 2 000 partes por millón, y se hizo fluir 100 milímetros de la solución de tratamiento que contiene el polímero o copolímero en el núcleo y se sobre inundó a través del núcleo con 100 milímetros de la salmuera descrita líneas arriba, ambos fueron hechos fluir en la dirección opuesta al flujo de salmuera inicial. El flujo de la salmuera fue luego reanudado en la dirección original hasta que nuevamente la presión se estabilizó y se calculó la permeabilidad final. Se calculó la reducción porcentual de la permeabilidad a la salmuera utilizando la fórmula $[1 - (\text{permeabilidad final} / \text{permeabilidad inicial})] \times 100$. La manga de Hassler con toma de múltiples presiones permitió que la permeabilidad del núcleo sea dividida en cuatro segmentos. En las pruebas, el flujo inicial de la salmuera fue desde el segmento 1 al segmento 4. La solución de tratamiento y el flujo de desplazamiento de salmuera fue desde el segmento 4 al segmento 1, y el flujo final de salmuera fue desde el segmento 1 al segmento 4. Se calcularon las permeabilidades inicial y

97
89

final para los dos segmentos intermedios, es decir los segmentos 2 y 3. Los resultados de las pruebas se enuncian en la Tabla II a continuación

TABLA II

Reducción de la Permeabilidad en Arenisca Berea a 175°

Polímero o Copolímero No	Reducción % de la Permeabilidad a la Salmuera - Segmento 2	Reducción % de la Permeabilidad a la Salmuera - Segmento 3
1 (control)	38	20
2	33	53
3	35	35
4	30	43
5	43	52
6	48	65
7	10	42
8	60	60
9	45	35

De la Tabla II, se puede apreciar que los copolímeros de esta invención produjeron una gran reducción en la permeabilidad a la salmuera que el polímero No 1 (poliacrilamida no modificada)

Ejemplo 2

Las pruebas descritas en el Ejemplo 1 fueron repetidas excepto que se utilizó una secuencia de flujo diferente para estimular una zona subterránea que inicialmente produjo petróleo pero posteriormente "extrajo agua", es decir, produjo solamente salmuera pero aún tenía petróleo residual retenido en la misma. Este escenario fue simulado haciendo fluir una secuencia de salmuera y petróleo (kerosene) a través del núcleo. En un primer conjunto de pruebas, la secuencia fue primero salmuera, luego petróleo, luego salmuera, luego petróleo, luego salmuera, luego la solución de tratamiento y

Se corrió otra serie de pruebas para simular lo que sucede si la solución de tratamiento ingresa a una zona productora de petróleo que contiene agua residual. Estas pruebas fueron conducidas con una secuencia de flujo de un primer flujo de salmuera, luego un flujo de petróleo, luego un segundo flujo de salmuera, luego un segundo flujo de petróleo, luego el flujo de la solución de tratamiento seguido por un tercer flujo de petróleo. El segundo flujo de petróleo fue utilizado para calcular la permeabilidad inicial al petróleo y el último flujo de petróleo fue utilizado para determinar la permeabilidad al petróleo después del tratamiento. Se determinó la reducción porcentual de la permeabilidad al petróleo de la misma forma que se describe líneas arriba para la determinación de la reducción porcentual de la permeabilidad a la salmuera. Los resultados de estas pruebas se dan en la Tabla III a continuación.

Reducción de la Permeabilidad en Arenisca Berea a 175 °F

[illegible]

76 91 94

No	Permeabilidad a la Salmuera - Segundo 2	Permeabilidad a la Salmuera - Segundo 3	Permeabilidad a la Salmuera - Segundo 2 24 Horas de cierre	Permeabilidad a la Salmuera - Segundo 3 24 Horas de cierre	Permeabilidad al Petróleo - Segundo 2	Permeabilidad al Petróleo - Segundo 3
1 (Control)	35	45	-45	-30	-	-
3	45	55	-	-	-30	0
4	55	72	-	-	20	-10
8	45	70	-	-	-50	-40
10	35	50	35	50	-	-
11	55	75	-	-	-	-

A partir de la Tabla III, se puede apreciar que los copolímeros de esta invención funcionaron para incrementar la reducción de la permeabilidad a la salmuera comparados al polímero No 1 (poliacrilamida)

También se puede apreciar que el polímero No 1 (poliacrilamida) perdió efectividad después de 24 horas. En comparación, el copolímero No 10 retuvo su efectividad después de 24 horas de cierre. Los números de la reducción porcentual de la permeabilidad al petróleo fueron negativos indicando la permeabilidad incrementada al petróleo después del tratamiento.

Ejemplo 3

Las pruebas descritas en los Ejemplos 1 y 2 (con la excepción de las pruebas de reducción de la permeabilidad al petróleo del Ejemplo 2) fueron repetidas excepto que se utilizó una secuencia de flujo diferente. Esto es, la secuencia de flujo fue primero salmuera, luego petróleo, luego salmuera. El segundo flujo de salmuera fue utilizado para calcular la permeabilidad inicial a la salmuera bajo condiciones de petróleo residual. La solución de tratamiento fue entonces hecha fluir a través del núcleo y sobre inundado a través del núcleo con 100 mililitros de salmuera que fue seguido por 25 mililitros de petróleo (kerosene). A continuación de las etapas de tratamiento y sobre inundación, el flujo de salmuera fue

95
2x 92

nuevamente estabilizado a través del núcleo en la dirección original. Se calculó la reducción porcentual de la permeabilidad a la salmuera en los segmentos 2 y 3 antes y después de un cierre de 24 horas. Los resultados de estas pruebas se dan en la Tabla IV a continuación.

TABLA IV

Reducción de la Permeabilidad en Arenisca Berea a 175 °F

			Reducción % de la Permeabilidad	Reducción % de la Permeabilidad
	Reducción % de la	Reducción % de la	de la Salmuera - Segmento 2	de la Salmuera - Segmento 3
Polímero o Copolímero	Permeabilidad a la Salmuera	Permeabilidad a la Salmuera	24 Horas de cierre	24 Horas de cierre
No	- Segmento 2	- Segmento 3		
1	40	63	0	17
12	42	68	32	60
13	65	85	55	80
10	72	78	58	68
14	65	82	48	74
15	78	83	76	83

A partir de la Tabla IV, se puede apreciar que la poliacrilamida de control perdió su efectividad después del cierre de 24 horas. Los copolímeros de la presente invención produjeron niveles más elevados de reducción de la permeabilidad a la salmuera y mantuvo su efectividad después del cierre de 24 horas.

De esta manera la presente invención está bien adaptada para realizar los objetos y lograr los fines y ventajas mencionadas así como aquéllos inherentes a la misma. Mientras que se pueden realizar numerosos cambios por aquellos expertos en la técnica, dichos cambios están abarcados dentro del espíritu de esta invención conforme se define en las reivindicaciones anexas.

96
7
Q3**LO QUE SE REIVINDICA ES**

1 Un método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación comprende la introducción en la misma de un químico resistente al flujo del agua compuesto de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado que se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación y reduce la permeabilidad al agua de la misma sin reducir substancialmente la permeabilidad al hidrocarburo

2 El método de la Reivindicación 1 caracterizado porque dicho monómero hidrofílico es seleccionado del grupo que consiste de acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico, N,N-dimetilacrilamida, vinil pirrolidona, metacrilato de dimetilaminoetilo, ácido acrílico, dimetilaminopropilmetacrilamida, cloruro del metacrilato de trimetilamonioetilo, metacrilamida y acrilato de hidroxietilo

3 El método de la Reivindicación 1 caracterizado porque el monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado es seleccionado del grupo que consiste de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilamidas de alquilo y metacrilamidas de alquilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, bromuro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo, cloruro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo y yoduro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, y bromuro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida, cloruro de alquil dimetilamonio

propilmetacrilamida y yoduro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida caracterizado porque los grupos alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono

4 El método de la Reivindicación 1 caracterizado porque la relación molar de dicho monómero hidrofílico a dicho monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado en dicho polímero está en el rango desde aproximadamente 99,98 0,02 hasta aproximadamente 90 10

5 El método de la Reivindicación 4 caracterizado porque dicho polímero es seleccionado del grupo que consiste de un copolímero de acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecildimetilamonioetilo, un copolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonioetilo, un terpolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ vinil pirrolidona/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonioetilo y un terpolímero de acrilamida/ ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico/ metacrilato de 2-etilhexilo, dicho polímero tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 a aproximadamente 10 000 000

6 El método de la Reivindicación 1 caracterizado porque dicho polímero es disuelto en un líquido portador acuoso

7 El método de la Reivindicación 6 caracterizado porque dicho líquido portador acuoso es una solución acuosa de sal

8 El método de la Reivindicación 7 caracterizado porque dicha sal en dicha solución acuosa de sal es seleccionada del grupo que consiste de cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de calcio y está presente en dicha solución acuosa de sal en una cantidad en el rango desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10% en peso de dicha solución

24 98 95

9 El método de la Reivindicación 6 caracterizado porque dicha solución líquida acuosa portadora comprende además un agente tensioactivo disuelto en el mismo

10 El método de la Reivindicación 9 caracterizado porque dicho agente tensioactivo es cocoilamidopropilbetaina presente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2% en peso de dicha solución líquida portadora

11 El método de la Reivindicación 1 que comprende además la etapa de introducir un hidrocarburo líquido o gas en dicha formación después de la introducción de dicho químico que resiste el flujo del agua en la misma

12 El método de la Reivindicación 11 caracterizado porque dicho hidrocarburo líquido es seleccionado del grupo que consiste de kerosene, petróleo diesel o petróleo crudo

13 Un método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de la misma sin reducir de manera substancial la permeabilidad al hidrocarburo de dicha formación comprende las etapas de

(a) la preparación de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 hasta aproximadamente 10 000 000, y

(b) la introducción de dicho polímero en dicha formación de manera tal que dicho polímero se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación

14 El método de la Reivindicación 13 caracterizado porque dicho monómero hidrofílico es seleccionado del grupo que consiste de acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metil propano

94
96

sulfónico, N,N-dimetilacrilamida, vinyl pirrolidona, metacrilato de dimetilaminoetilo, ácido acrílico, dimetilaminopropilmetacrilamida, cloruro del metacrilato de trimetilamonioetilo, metacrilamida y acrilato de hidroxietilo

15 El método de la Reivindicación 13 caracterizado porque el monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado es seleccionado del grupo que consiste de acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilamidas de alquilo y metacrilamidas de alquilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, bromuro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo, cloruro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo y yoduro del metacrilato de alquil dimetilamonioetilo caracterizados porque los radicales alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, y bromuro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida, cloruro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida y yoduro de alquil dimetilamonio propilmetacrilamida caracterizado porque los grupos alquilo tienen desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono

16 El método de la Reivindicación 13 caracterizado porque la relación molar de dicho monómero hidrofílico a dicho monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado en dicho polímero está en el rango desde aproximadamente 99,98 0,02 hasta aproximadamente 90 10

17 El método de la Reivindicación 16 caracterizado porque dicho polímero es seleccionado del grupo que consiste de un copolímero de acrilamida/ bromuro del metacrilato de octadecildimetilamonioetilo, un copolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ bromuro del metacrilato de

100
27
92

hexadecildimetilamonioetilo, un terpolímero de metacrilato de dimetilaminoetilo/ vinil pirrolidona/ bromuro del metacrilato de hexadecildimetilamonioetilo y un terpolímero de acrilamida/ ácido 2-acrilamido-2-metil propano sulfónico/ metacrilato de 2-etilhexilo, dicho polímero tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 a aproximadamente 10 000 000

18 El método de la Reivindicación 13 caracterizado porque dicho polímero es disuelto en un líquido portador acuoso

19 El método de la Reivindicación 18 caracterizado porque dicho líquido portador acuoso es una solución acuosa de sal

20 El método de la Reivindicación 19 caracterizado porque dicha sal en dicha solución acuosa de sal es seleccionada del grupo que consiste de cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de calcio y está presente en dicha solución acuosa de sal en una cantidad en el rango desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 10% en peso de dicha solución

21 El método de la Reivindicación 18 caracterizado porque dicha solución líquida acuosa portadora comprende además un agente tensioactivo disuelto en el mismo

22 El método de la Reivindicación 21 caracterizado porque dicho agente tensioactivo es cocoilamidopropilbetaina presente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2% en peso de dicha solución líquida portadora

23 El método de la Reivindicación 13 que comprende además la etapa de introducir un hidrocarburo líquido o gas en dicha formación después de la introducción de dicho químico que resiste el flujo del agua en la misma

24 El método de la Reivindicación 23 caracterizado porque dicho hidrocarburo líquido es seleccionado del grupo que consiste de kerosene, petróleo diesel o petróleo crudo

f 98 101

25 El método de la Reivindicación 23 caracterizado porque
dicho gas es seleccionado del grupo que consiste de metano, gas
natural y nitrógeno

2do EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 102

Radicación no OL-83018

Concepto Técnico no 293

Clasificación Internacional de Patentes E 21 B 43/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e)
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d)
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- ☐ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- ☒ SI ☐ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- ☐ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen (Art. 28- h)
- ☐ SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i)
- ☒ SI ☒ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico (Art.26-j)
- ☒ SI ☐ NO ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- ☒ SI ☐ NO ☐ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS

OBSERVACIONES Y OTROS. SI ☐ NO ☒ ver hoja(s) anexa(s)

EXAMINADOR TÉCNICO

200042

Bogotá D. C., 11 03 02

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D C Colombia

Folio 193

2020
Bogotá DC

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

REFERENCIA	Radicación No	01-83018
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	418
	Oficio No	808
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión

Siendo manifestación expresa del interesado, la solicitud no será publicada antes de los 12 meses contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud, esto es a partir del mes de octubre de 2002

Cúmplase
Dado en Bogotá DC a los

18 ABR 2002


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, 14-10-2002 El extracto de esta solicitud fue publicado en el número 518 de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha 30-07-2002 El término hábil señalado por la ley expiró el 15-10-2002 y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5, 7 y 10

Conmutador 382 0840

Fax 382 2695

E-mail info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D C Colombia

202042