

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

①

SOLICITUD DE:

Corrección de Error Material

XXX

Modificación a una solicitud

②

Nombre: HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.

Dirección: P.O. BOX 1431

SOLICITANTE E-mail:

Domicilio: Duncan, Oklahoma, Estados Unidos de América

③

Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

IDENTIFICACIÓN

REPRESENTANTE Dirección: **Cra. 7 No. 74-64, Of. 506**

C.C. X NIT

O APODERADO Teléfono: **3132408** Fax: **3131647**

C.E. OTRO

E-mail:

No. **17'192.062** TP. **50.007**

④

Número de expediente:

Título:

02-015.139

"METODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBUROS GELADOS".

⑤

Descripción de la corrección o modificación solicitada

Conforme a lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, solicito sean tenidas en cuenta para el estudio de la presente solicitud, las siguientes modificaciones: 1. Nuevo Título; 2. Nuevo Capítulo descriptivo y 3. Nuevo Capítulo de Reivindicaciones. Para que la presente petición sea viable, se anexan los nuevos capítulos señalados anteriormente. Estas modificaciones no implican ningún cambio sustancial, ni ampliación de la solicitud presentada inicialmente.

⑥

Comprobante de pago No.06-33,905 Fecha:08 de mayo de 2.006

⑦

Anexos:

X

Comprobante de pago de la tasa

XX

Poderes, si fuere el caso. PROTOCOLO No. 18581 DE 18/08/1998

XX

Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas. PROTOCOLO No. 18581 DE 18/08/1998

⑧

NOMBRE **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

FIRMA

C.C. 17'192.062 de Bogotá T.P. 50.007

**MODIFICACIÓN
PATENTE DE INVENCION: "MÉTODOS Y
COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO
DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON
FLUIDOS DE HIDROCARBUROS
GELADOS"**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 33,905
FECHA : MAYO 8 DE 2006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 02-015139-00007-0000 Fec: 2006-05-08 15:57:07
Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 2 PATENTES Eyo 1 REGDEPOSITO
Act 608 MODIFICASOLICIT Folios: 36

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS	LCONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36561318	08/05/2006	2,550,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	\$ 95,000.00

1: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBUROS GELADOS

Anterioridades de la Invención

1. Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a fluidos gelados de hidrocarburo líquido y métodos para su uso y preparación.

2. Descripción de la Técnica Anterior

Hasta ahora, los líquidos de hidrocarburo gelados de alta viscosidad han sido utilizados para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por pozos, por ejemplo, en tratamientos de estimulación de fracturación hidráulica. En este tipo de tratamientos, un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado de alta viscosidad que tenga un material de sostén particulado, por ej: arena, que esté suspendido allí, es bombeado a través de un pozo en una formación subterránea para ser estimulado a una tasa y presión tales que se formen una o más fracturas y se extiendan en la formación. El material de sostén suspendido es depositado en las fracturas cuando el fluido de fracturación de hidrocarburo gelado se rompe y se regresa a la superficie. El material de sostén sirve para prevenir que las fracturas formadas se cierren, con lo cual quedan canales conductores a través de los cuales los fluidos producidos pueden fluir rápidamente al pozo.

20 Hasta ahora, las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizados como agentes de gelación para formar fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido gelado de alta viscosidad. Este tipo de fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados tiene incluidos un material de sostén de fracturas y rompedores demorados para hacer que los fluidos de fracturación se rompan en fluidos relativamente delgados, con lo cual, el material de sostén es depositado en fracturas formadas y se vuelve a producir el fluido de fracturación. Descripciones de dichos fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido gelado de alta viscosidad y métodos para su uso se describen en la Patente U.S. No. 4,622,155 expedida a Harris *et al* el 11 de noviembre de 1986, y en la Patente U.S. No. 5,846,915 expedida a Smith *et al* el 8 de diciembre de 1998. Los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados que describen

las anteriores patentes utilizan sales metálicas polivalentes de hierro o aluminio férrico de ésteres de ácido fosfórico como agentes de gelación y rompedores demorados tales como óxido de magnesio quemado duro el cual es lentamente soluble en agua.

- 5 Si bien, los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados de alta viscosidad y métodos han sido utilizados exitosamente para formar fracturas en formaciones subterráneas, se han encontrado problemas como resultado del uso del agente de gelación, como la sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfórico. Es decir, en los últimos años, el taponamiento de torres de refinería que
- 10 procesan petróleo producido de formaciones fracturadas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados ha causado muchos abandonos costosos, no planeados. El material de taponamiento es alto en fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de fosfato usados como agentes de gelación. Los ésteres de fosfato contribuyen a fósforo volátil el cual se condensa en bandejas de la torre
- 15 de destilación, causando el taponamiento. El fósforo volátil también puede transportarse a las superficies de las torres de destilación causando contaminación de los productos de hidrocarburo producidos.

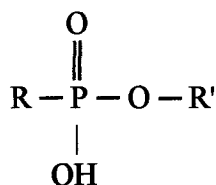
- Por ello, se requieren métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelados que cuando se rompan y sean refinados, reduzcan
- 20 sustancialmente el fósforo volátil en torres de destilación, agentes de gelación mejorados de hidrocarburo líquido y composiciones mejoradas de hidrocarburo líquido gelado. Más específicamente, en la fracturación de formaciones subterráneas productoras de petróleo en áreas donde el fósforo volátil es un problema en refinerías, existe la necesidad de reducir la producción de fósforo
- 25 volátil en las refinerías a niveles donde no se requieren las interrupciones no programadas de la refinería que se describen arriba sin comprometer la compatibilidad de CO₂ con los fluidos gelados de fracturación de petróleo que se usen. Concentraciones de CO₂ tan altas como 40-50% se usan comúnmente en fluidos gelados de fracturación de petróleo los cuales forman mezclas miscibles
- 30 con los fluidos. La presencia de CO₂ incrementa la recuperación de fluidos, minimiza la cantidad de fluido de fracturación basado en petróleo que deba recuperarse, y reduce costos en áreas donde CO₂ es menos costoso que el fluido de fracturación basado en petróleo.

175 5
TTA

Resumen de la Invención

La presente invención provee métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelados, agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos y composiciones mejoradas de hidrocarburos líquidos gelados que atiendan las anteriores necesidades y superen las deficiencias de la técnica anterior.

Los métodos mejorados de esta invención para fracturar formaciones subterráneas usando hidrocarburos líquidos gelados comprenden básicamente los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación mejorado de hidrocarburo líquido gelado compuesto por un líquido de hidrocarburo, un agente de gelación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de sostén, agua y una cantidad de un rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo gelado. El éster de ácido fosfónico utilizado en el agente de gelación que minimiza el fósforo volátil en torres de destilación de refinerías tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Una vez se prepara el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado, la formación subterránea que vaya a ser fracturada es contactada con el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

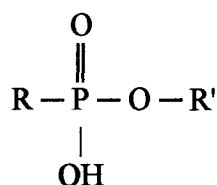
Los métodos mejorados de esta invención para preparar hidrocarburos líquidos gelados consisten básicamente en adicionar un éster de ácido fosfónico de la siguiente fórmula:



176 8
100

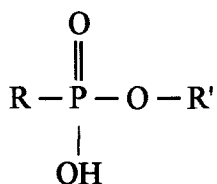
en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y preferiblemente, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio a un líquido de hidrocarburo. La fuente metálica polivalente reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de lo mismo. Al líquido hidrocarburo también se le agrega agua y una cantidad de rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado.

Los agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos están compuestos por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Las composiciones mejoradas de hidrocarburo líquido mejorado de esta invención comprenden un líquido de hidrocarburo, un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de éster de ácido fosfónico producida de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, agua y un rompedor de gel demorado presente en una cantidad efectiva para romper el gel formado por el agente de gelación y el líquido de hidrocarburo.

5 177-2
101

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proveer métodos y composiciones mejorados útiles para el tratamiento de formaciones subterráneas, así como en otras aplicaciones similares.

Otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán
5 fácilmente aparentes para la persona versada en la técnica luego de leer la descripción de las siguientes realizaciones preferidas.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

La presente invención provee métodos para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por pozos con fluidos de hidrocarburo líquido gelado. Por ejemplo, los fluidos de hidrocarburos líquidos gelados se indican para uso en

5 tratamientos de fracturación que se hacen en formaciones subterráneas mediante lo cual se estimula la producción de hidrocarburos de las formaciones subterráneas. De acuerdo con la presente invención, un fluido de fracturación compuesto por un hidrocarburo líquido gelado o una mezcla de hidrocarburos que contenga un material de sostén y un rompedor de gel demorado son bombeados a

10 través de un pozo dentro de una formación subterránea que vaya a ser estimulada. El fluido de fracturación es bombeado a una tasa y presión de modo que se formen una o más fracturas y se extiendan en la formación subterránea. El material de sostén que es suspendido en el fluido de fracturación es depositado en las fracturas cuando se rompe el gel y regresa a la superficie. El material de

15 sostén queda en las fracturas y sirve para evitar que las fracturas se cierren con lo cual se forman canales conductores a través de los cuales pueden pasar fácilmente los fluidos producidos de la formación subterránea al pozo.

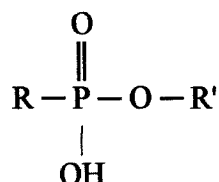
Tal como se menciona arriba, hasta ahora, los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados han sido formados con un agente de gelación

20 compuesto por una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfórico. El éster de ácido fosfórico tiene el problema de que se descompone en las torres de destilación de las refinerías para formar fósforo volátil el cual se condensa en las bandejas de las torres de destilación causando taponamiento. También, el éster de ácido fosfórico puede ser volátil en sí,

25 dependiendo de su peso molecular. Mediante la presente invención, se proveen métodos y composiciones mejorados para fracturar formaciones subterráneas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelados, en donde el agente de gelación empleado es una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico. Al contrario de los ésteres de ácido fosfórico utilizados

30 hasta ahora, los ésteres de ácido fosfónico de la presente invención tienen una estabilidad térmica mucho más alta y por lo tanto, no se descomponen ni desasocian tan fácilmente en las torres de destilación.

Así, los métodos mejorados de fracturación de formaciones subterráneas de la presente invención comprenden básicamente de los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado compuesto por un líquido de hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de sostén, agua y una cantidad de un rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelado. El éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Una vez se prepara el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado, la formación subterránea que vaya a ser fracturada es contactada con el fluido de fracturación bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

El líquido de hidrocarburo utilizado para formar el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado puede ser cualquiera de los líquidos de hidrocarburo utilizados anteriormente, incluidos, más no limitados a: oleofinas, kerosén, aceite diésel, gas-petróleo (conocido también como condensado de gas), aceite combustible, otros destilados de petróleo y algunas mezclas de crudo. Generalmente, se prefieren los fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido diseñados específicamente para uso con CO₂. Este tipo de fluido de fracturación de hidrocarburo líquido es vendido en el comercio por Trysol Corporation of Sundre, Alberta, Canada, bajo el nombre de "FRACSOLTM".

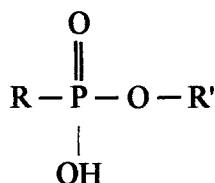
Como ya se dijo, el agente de gelación utilizado para la gelación del líquido de hidrocarburo con lo cual tenga una alta viscosidad suficiente para transportar el material de sostén y producir fracturas en una formación subterránea es una sal metálica polivalente de hierro o aluminio férrico de un éster de ácido fosfónico el cual tiene la fórmula que se indica arriba. Preferiblemente, la sal metálica polivalente del éster de ácido fosfónico es producida en el sitio del pozo agregando el éster de ácido fosfónico, y preferiblemente, al menos una cantidad catalítica de una sal metálica polivalente (preferiblemente una sal de hierro

180.10
104

férrico o un compuesto de aluminio). Además, si el líquido de hidrocarburo no contiene agua o si se le agrega como componente en una solución de enlace cruzado o similar, se agrega agua al líquido de hidrocarburo en una cantidad de por ejemplo, 0,05% o más por peso del líquido de hidrocarburo. La presencia de agua permite que el agua soluble o los rompedores encapsulados se disuelvan o liberen lentamente. Ver por ejemplo, Smith et al. Patente U.S. No. 5,846,915 expedida el 8 de diciembre de 1995, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia.

Cuando se utilice una sal de hierro férrico, preferiblemente la misma es seleccionada de sulfato férrico o cloruro férrico, prefiriéndose sulfato férrico. Típicamente, la sal de hierro férrico es mezclada con aminas, surfactantes y agua para formar una solución líquida de enlace cruzado. Un ejemplo de solución de enlace cruzado de hierro férrico es la solución "EA-3TM" comercializada por Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, South Carolina. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, preferiblemente es seleccionado de cloruro de aluminio o isopropóxido de aluminio, prefiriéndose cloruro de aluminio. El compuesto metálico polivalente utilizado reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar el agente de gelación líquido de hidrocarburo de esta invención, el cual gelatiniza el líquido de hidrocarburo. El éster de ácido fosfónico es agregado al líquido de hidrocarburo junto con la fuente metálica polivalente para formar el agente de gelación en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del líquido de hidrocarburo.

Como se dijo arriba, el éster de ácido fosfónico puede utilizarse para formar el agente de gelación del líquido de hidrocarburo de esta invención tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Las técnicas que pueden utilizarse para la preparación de éster de ácido fosfónico útiles según esta invención se describen, por ejemplo en la Patente U.S. No. 3,798,162 expedida a

Dickert Jr. El 19 de marzo de 1974, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia.

En la técnica son bien conocidos los materiales de sostén que pueden utilizarse en los fluidos de fracturación. Por ejemplo, se pueden utilizar materiales de sostén tales como arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita sinterizada, varios materiales de térmica particulada, perlas de vidrio y similares. El tamaño particular del material de sostén empleado depende de la formación en particular que se vaya a fracturar y otras variables. Generalmente, los tamaños de malla de partícula del material de sostén varían en el rango entre 2 a 200 en escala de tamiz (*U.S. Sieve Series*).

Según la presente invención se puede utilizar una variedad de rompedores de gel demorados para hacer que el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado se revierta en un fluido delgado el cual es producido luego de que se formen las fracturas en una formación subterránea. Los rompedores de gel pueden ser materiales que sean lentamente solubles en agua, los cuales, como ya se dijo, pueden combinarse o estar presente en el líquido del hidrocarburo. La ruptura del gel no ocurre sino hasta que los rompedores lentamente solubles se disuelven en el agua. Ejemplos de dichos rompedores lentamente solubles se describen en la Patente U.S. No. 5,846,915 expedida a Smith et al., el 8 de diciembre de 1998, cuyo contenido se incorpora en este contexto por referencia. Tal como se indica en la Patente No. 5,846,915, se prefiere el óxido de magnesio duro quemado tiene un tamaño de partícula el cual pasa a través de de un tamiz Tyler malla 200. El óxido de magnesio duro quemado y otros rompedores similares no están presentes inmediatamente para la ruptura del gel debido a su naturaleza lentamente soluble. Otros rompedores, tales como carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, otros óxidos de metal térreo alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas, ácidos débiles y similares pueden encapsularse con materiales de encapsulamiento lentamente solubles en agua u otros materiales de encapsulamiento. En la técnica se conoce este tipo de materiales los cuales sirven para demorar la ruptura del líquido de hidrocarburo gelado por un periodo de tiempo requerido. Ejemplos de materiales de encapsulamiento solubles en agua y otros materiales de encapsulamiento similares que se pueden utilizar incluyen, más no se limitan a materiales sólidos

10 182-12
186

porosos tales como sílice precipitado, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, acrílicos hidrolizados parcialmente de enlace cruzado y similares. De los rompedores encapsulados o solubles lentamente arriba mencionados, se prefiere para uso de acuerdo con esta invención, óxido de magnesio duro quemado de Clearwater Inc. de Pittsburgh, Pennsylvania. Cuando se utiliza un rompedor alcalino, como óxido de magnesio, el grupo ácido del éster de ácido fosfónico en el agente de gelación es neutralizado, lo cual aumenta inicialmente la viscosidad del líquido hidrocarburo gelado una vez se rompe el gel.

Otro tipo de rompedor que puede utilizarse cuando el agente de gelación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico de esta invención, o una sal metálica polivalente de hierro férrico del éster de ácido fosfórico utilizado hasta ahora, es un agente reductor que reduzca hierro férrico a hierro ferroso. Puesto que solo el hierro férrico puede formar un complejo de coordinación viscoso con un éster de ácido fosfónico o un éster de ácido fosfórico, el complejo puede desasociarse reduciendo el hierro férrico a estado ferroso. La disociación hace que se rompa el líquido de hidrocarburo gelado. Ejemplos de agente de reducción que se pueden utilizar incluyen, más no se limitan a cloruro estanoso, ácido tioglicólico (ácido 2-mercaptoacético), sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico, hipofosfito sódico, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, (2-mercaptoetanol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionita sódica y sulfito sódico. De éstos, los agentes de reducción preferidos para uso a una temperatura de aproximadamente 90°C son cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato sódico y dimetilditiocarbamato sódico. El agente reductor más preferido es ácido tioglicólico el cual puede ser retardado por formación de sal o encapsulamiento. Tal como se menciona arriba en relación con otros rompedores que pueden utilizarse, el agente reductor también puede retardarse encapsulándolo con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento.

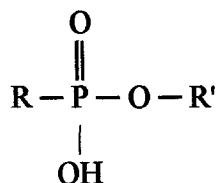
El rompedor de gel utilizado en un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelado que contenga agua de esta invención, está presente generalmente en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido hidrocarburo, más preferiblemente en el rango entre 0,05% a 1%

12 134 14
100

en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio que reaccione con el éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio, agua y una cantidad de rompedor de gel demorado efectivo para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo gelado.

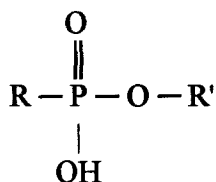
La sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio del éster de ácido fosfónico que se forma en el líquido de hidrocarburo está presente allí en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,2% a 1%. El rompedor de gel demorado utilizado está presente en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido del hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%.

Un agente de gelación líquido de hidrocarburo preferido de esta invención comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

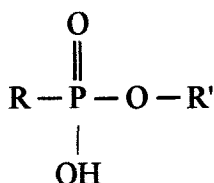
Un agente de gelación líquido de hidrocarburo más preferido comprende una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico; el éster tiene la fórmula:



18 185-15
180

en donde R es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo.

Una composición preferida de hidrocarburo líquido gelado de esta invención está compuesta por: un líquido de hidrocarburo; un agente de gelación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico producida de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio; el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



en donde R es un grupo alquilo que tiene de 14 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo, agua y un rompedor de gel demorado presente en una cantidad efectiva para romper el gel formado por el agente de gelación y el líquido de hidrocarburo.

Tal como se menciona arriba, el rompedor de gel demorado puede ser cualquier óxido de metal térreo alcalino incluido óxido de magnesio duro quemado, carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, aminas y ácidos débiles que sean lentamente solubles en agua o encapsulados con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento. El rompedor de gel demorado también puede ser un agente reductor que reduzca el hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material de encapsulamiento lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento. El rompedor de gel demorado está presente en el líquido de hidrocarburo gelado en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del líquido de hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%.

Como lo entenderán las personas versadas en la técnica, el uso de los agentes de gelación mejorados de hidrocarburos líquidos y las composiciones de hidrocarburos líquidos gelados no se limita a formaciones subterráneas. Por ejemplo, las composiciones de hidrocarburos líquidos gelados pueden usarse para formar paquetes de gravilla en los pozos, en operaciones de limpieza de tubería y

14 126 16
190

en otras operaciones en las que se utilice un líquido de hidrocarburo gelado que posteriormente se rompa en un fluido delgado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más aún los métodos y composiciones de la presente invención:

5 Ejemplo 1

Se prepararon en el laboratorio un número de monoésteres de ácidos alquilfosfónicos así: éster monometil de ácido dodecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido tetradecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido hexadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido octadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido fosfónico C₂₀₋₂₄ sólido, éster monobutilo de ácido de octadecilfosfónico sólido, éster monometil de ácido octilfosfónico líquido.

En la preparación de los anteriores ésteres se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio. Primero se prepararon ésteres de dimetilo (o dibutilo) de ácido alquilfosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres
15 cuellos de 250 ml con 0,2 mole de 1-alqueno y 0,5 mole de fosfito de dimetilo o dibutilo. Luego el frasco se adaptó con un condensador de reflujo, termómetro, controlador de temperatura, retenedor de septo y purga de nitrógeno. La mezcla se agitó magnéticamente y se calentó a 150°C o el punto de ebullición de 1-alqueno, el que fuera más bajo. Durante 1 hora se agregaron 2,5 ml de peróxido de t-butilo con una jeringa. La mezcla se calentó a 150°C por otras 1,5 horas. El
20 exceso de fosfito de dialquilo se retiró usando destilación al vacío.

El siguiente procedimiento de laboratorio se utilizó en la preparación de monometil (monobutil) ésteres que son líquidos a temperatura ambiente. Es decir, se prepararon monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico usando los
25 dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico de acuerdo con el procedimiento descrito arriba, así: se cargó 0,045 mole de dimetil (o dibutil) éster de ácido alquilfosfónico a un frasco de fondo redondo de 100 ml. Al frasco se agregó una solución de 1,9 gramos (0,048 mole) de hidróxido de sodio en 38 ml de etanol y se le adaptó un condensador de reflujo. La mezcla se agitó magnéticamente y se
30 calentó a reflujo durante 3 horas. Se agregaron 10 ml. de agua y 50 ml de hexano y se agitó la mezcla resultante. Las fases se separaron y se descartó la capa de hexano que contenía el dimetil o (dibutil) éster sin reaccionar. La capa acuosa se

15 187 17
191

lavó 2 veces con porciones de 20 ml. de hexano y se descartó la capa de hexano. A la fase acuosa se agregaron 3,6 ml. de ácido clorhídrico al 38% (0,045 mole) seguidos por 40 ml. de agua. La mezcla se extrajo 3 veces con porciones de 20 ml. de hexano. Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua y se
5 secaron en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se removió usando un evaporador rotatorio. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquifosfónico producidos estuvieron líquidos a temperatura ambiente.

También se prepararon monoésteres de ácido alquifosfónico los cuales son sólidos a temperatura ambiente. Estos fueron los monometil ésteres de ácido
10 alquil fosfónico C12 a C24. Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio. Se cargó un frasco de fondo redondo de 100 ml con 0,05 mole de dimetil éster de ácido alquifosfónico y se calentó el frasco para derretir el sólido. Se agregó una solución de 2,5 g (0,063 mole) de hidróxido sódico en 38 ml de metanol y se adaptó el frasco con un condensador de reflujo. La mezcla se agitó
15 magnéticamente y se calentó a reflujo durante 3 horas. El frasco se enfrió y se agregaron 5 ml de ácido clorhídrico al 38% (0,062 mole), seguido por la adición de 125 ml de agua. La suspensión se extrajo en hexano. La solución de hexano se lavó con agua, se secó en sulfato de magnesio anhidro y se concentró en un evaporador rotatorio. Se dejó recrystalizar el producto y luego se recogió en un
20 embudo büchner, se lavó con hexano y se secó al aire.

Ejemplo 2

Se obtuvo un monometil éster de ácido octilfosfónico comercial que contenía 55-65% de monometil éster de ácido octilfosfónico, 20-30% de ácido octilfosfónico y 10-20% de dimetil éster de ácido octilfosfónico. 2 ml del monometil
25 éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 ml de un enlazador cruzado de hierro férrico de Clearwater Inc. of Pittsburg, Pennsylvania, bajo el nombre comercial de "HGA-65TM" se agregaron a 200 ml de kerosén. El enlace cruzado inicial se observó luego de 20 segundos de agitación con un agitador aéreo. En gel de enlace cruzado fuerte se observó luego de 1 minuto.

30 Esta prueba demuestra que el éster de ácido fosfónico no tiene que ser puro, es decir, que puede contener porciones del ácido fosfónico y del dialquil éster de ácido fosfónico.

16 188-48
192

Ejemplo 3

A 200 ml de kerosén se agregaron 2 ml del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial descrito en el Ejemplo 2, junto con una composición de enlace cruzado de hierro férrico. La composición de enlace cruzado de hierro
5 férrico comprendía 240 gramos de agua desionizada, 60 gramos de pentahidrato de sulfato férrico y 33,3 gramos de trietanolamina.

Luego de la mezcla, la reacción de enlace cruzado fue más lenta que la que se observó en el Ejemplo 2, pero luego de 2 a 3 minutos se observó un buen enlace cruzado.

10

Ejemplo 4

A aceite diesel (*off road*) No. 2 se le agregó el monometil éster de ácido octilfosfónico descrito en el Ejemplo 2, junto con una composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial de Ethox Chemicals, Inc. of Greenville, S.C. vendida bajo el nombre comercial de "EA-3TM" (ver Patente U.S. No. 6,149,693
15 expedida a Geib el 21 de noviembre de 2000). Se prepararon tres mezclas diferentes que tenían las cantidades de los componentes que se indican en la Tabla I siguiente. Luego de la mezcla, cada una de las mezclas se colocó en un viscómetro Modelo 50 a 68°C y se observaron con el tiempo las viscosidades de las mezclas. La siguiente Tabla I muestra los resultados de estas pruebas.

20

139 19 19

TABLA I

Viscosidades de aceite diesel gelado usando componentes de agente de gelación comerciales a 68°C

Tiempo minutos	Viscosidad cp. @ 170/seg		
	Mezcla A ¹	Mezcla B ²	Mezcla C ³
30	297	169	197
60	243	172	210
90	218	187	212
120	205	209	204
150	193	217	199
180	184	218	193
210	175	218	188
240	167	217	184
270	158	216	182
300	152	217	-

5 ¹ La mezcla A contenía 6 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

10 ² La mezcla B contenía 5 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

³ La mezcla C contenía 5 ml de ITC™ 996" comercial de Albright & Wilson, monometil éster de ácido octilfosfónico por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

15 De la Tabla I se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y el enlazador cruzado produjeron excelentes viscosidades y un rápido enlace cruzado.

Ejemplo 5

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, salvo que el monometil éster de ácido octilfosfónico se sintetizó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 y la tercera mezcla, es decir, la mezcla F incluía el rompedor de óxido de magnesio. La Tabla II siguiente muestra los resultados de estas pruebas:

18
20
190
194

TABLA II

Viscosidades de aceite diesel gelado usando monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado y una composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a 68°C

5

Tiempo minutos	Viscosidad, cp. @ 170/seg		
	Mezcla D ¹	Mezcla E ²	Mezcla F ³
4	299	388	395
30	131	143	85
60	135	146	47
90	140	151	34
120	146	156	25
150	149	160	17
180	-	162	10
210	-	163	-
240	-	164	-

¹ La mezcla D contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

10 ² La mezcla E contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

15 ³ La mezcla F contenía 5 ml de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlace cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

20 De la Tabla II se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado produjo excelentes geles. Además, la mezcla F que incluía rompedor de gel de óxido de magnesio demostró una mayor viscosidad como resultado de la neutralización del éster de ácido fosfónico por el rompedor de óxido de magnesio que había allí luego de romperse el gel.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 salvo que el éster de ácido fosfónico utilizado era monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado. La Tabla III muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA III

Viscosidades de Aceite diesel gelado utilizando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a 68°C

Tiempo minutos	Viscosidad, cp. @ 170/seg							
	Mezcla G ¹	Mezcla H ²	Mezcla I ³	Mezcla J ⁴	Mezcla K ⁵	Mezcla L ⁶	Mezcla M ⁷	Mezcla N ⁸
3.5	36	121	70	162	107	179	235	292
30	145	199	190	183	165	177	175	186
60	171	176	169	195	166	187	172	181
90	177	186	169	208	167	192	173	177
120	187	197	175	213	169	194	174	172
150	189	203	179	218	175	200	178	176
180	191	209	189	221	181	202	178	174
195	193	209	190	222	181	203	181	174

¹ La Mezcla G contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 4,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

² La Mezcla H contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla I contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5,5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁴ La Mezcla J contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁵ La Mezcla K contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6,5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁶ La Mezcla L contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 7,0 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁷ La Mezcla M contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 9,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁸ La Mezcla N contenía 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 11,0 ml de composición de enlazador de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

192
20
22
+26

De la Tabla III se puede observar que monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y el enlazador cruzado de hierro férrico utilizado forman excelentes geles en aceite diesel a 68°C,

Ejemplo 7

- 5 Se repitió el procedimiento de prueba del Ejemplo 4, excepto que se utilizó monometil éster de ácido octadecilfosfónico; la temperatura del aceite diese se aumentó con el tiempo y dos de las cuatro mezclas geladas probadas contenían un rompedor de óxido de magnesio. La Tabla IV siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

193

TABLA IV
Viscosidades de Aceite diesel gelado utilizando
Monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y
Composición de enlace cruzado de hierro férrico comercial a varias temperaturas

Tiempo en minutos	Mezcla O ¹		Mezcla P ²		Mezcla Q ³		Mezcla R ⁴	
	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg
0	33	236	32	165	26	210	27	260
30	66	243	66	200	67	245	55	295
60	67	247	68	220	68	250	88	320
90	67	247	68	222	68	253	117	355
120	67	247	68	227	68	255	141	375
150	86	254	85	265	86	280	145	390
180	132	44	129	60	131	45	152	310
210	145	37	145	42	145	35	162	150
240	146	36	146	42	146	32	173	27
270	-	-	-	-	-	-	174	16
300	-	-	-	-	-	-	183	15
330	-	-	-	-	-	-	193	14

¹ La Mezcla O contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

² La Mezcla P contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,24 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla Q contenía 0,02 M (7 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 ml de composición de enlazador cruzado de hierro "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

⁴ La Mezcla R contenía 0,04 M (14 g/L) de monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 12 ml de composición de enlazador cruzado de hierro "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,48 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

Como se puede observar en la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfonico sintetizado y el enlazador cruzado de hierro férrico forman geles excelentes en aceite diesel en un amplio rango de temperatura. Además, el rompedor de óxido de magnesio neutralizó el éster de ácido el cual aumentó con la viscosidad que se obtuvo a través de un amplio rango de temperaturas.

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento de prueba del Ejemplo 4, excepto que se utilizó un reómetro Tempco Rheo-15 para medir viscosidades aparentes a varias temperaturas con fluidos que contenían 40% por volumen de CO₂. Una de las mezclas de prueba se formó con fluido de hidrocarburo diesel Off road #2 y otra mezcla de prueba incluía óxido de magnesio. La Tabla V siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

25
195

TABLA V
Viscosidades de diesel gelado utilizando
Componentes de agente de gelación comercial
Y 40% por volumen de dióxido de carbono a varias temperaturas

Tiempo Minutos	Mezcla S ¹		Mezcla T ²		Mezcla U ³	
	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg	Temp °C	Viscosidad, cp. @170/seg
0	10	120	7	120	7	100
10	66	155	52	195	60	295
20	85	115	66	205	63	330
30	85	95	68	195	66	340
40	85	85	71	190	68	345
50	85	85	74	175	71	350
60	85	85	77	165	72	350
70	-	-	82	145	74	340
80	-	-	85	130	77	335
90	-	-	88	110	79	320
100	-	-	91	90	85	315
110	-	-	93	80	88	300
120	-	-	96	65	90	285
130	-	-	99	45	91	265
140	-	-	102	35	93	240
150	-	-	104	20	96	210

¹ La Mezcla S contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

² La Mezcla T contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de aceite diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

³ La Mezcla U contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel # 2* que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono y 0,240 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de diesel que contenía 40% por volumen de dióxido de carbono.

De la Tabla V se puede observar que se formaron geles excelentes aunque los geles contenían 40% por volumen de dióxido de carbono. También se obtuvo un aumento en viscosidad cuando el gel incluyó únicamente rompedor de óxido de magnesio suficiente para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido fosfónico.

24 28 200
196

Ejemplo 9

Se agregaron varios ésteres de ácido fosfónico sintetizado en varias cantidades a aceite diesel o kerosén, junto con varias cantidades de composiciones de enlazador cruzado de hierro férrico ETHOX "EA-3TM" y se observaron los geles resultantes. La Tabla VI siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VI
Observaciones de varios geles
Formados con monometil ésteres de ácido alquilfosfónico
Y enlazadores cruzados comerciales

Líquido hidrocarburo utilizado	Éster	Cantidad de éster en líquido de hidrocarburo	Enlazador cruzado	Cantidad enlazador cruzado, ml/L de líquido de hidrocarburo	Observaciones
iesel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	2.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	2	Gel elástico débil
iesel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	33.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	3	Gel espuma fina débil
iesel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	5.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel espuma fina fuerte
iesel off road	Monometil éster de ácido decilfosfónico	5.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel elástico débil
iesel off road	Monometil éster de ácido decilfosfónico	10.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel espuma fina
Kerosén	Monometil éster de ácido hexadecilfosfónico	9.9 g/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel espuma firma muy fuerte
Kerosén	Monometil éster de ácido octadecilfosfónico	8.0 g/L	Ethox "EA-3 TM "	6	Gel espuma fina muy fuerte
Kerosén	Monometil éster de ácido octadecilfosfónico ¹	10.0 ml/L	Compuesto de aluminio ²	0,8	Gel espuma fina bueno

er Albert & Wilson "ITC-966"

enzador cruzado de aluminio de Halliburton Energy Services, Inc. of Duncan, Oklahoma

36 28 202 198

Ejemplo 10

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, excepto que el rompedor de óxido de magnesio se incluyó en las tres mezclas probadas.

- 5 Además, uno de los geles se produjo utilizando un líquido hidrocarburo comercial de Trisol Corp. Of Sundre, Alberta, Canadá bajo el nombre de "FRASCOL™" al que se le adiciono 40% por volumen total de dióxido de carbono. La Tabla VII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

21
22
199

TABLA VII

Tiempos de ruptura de varios geles con óxido de magnesio

Tiempo Minutos	Mezcla V ¹		Mezcla W ²		Mezcla X ³	
	Temp °C	Viscosidad, cp.	Temp °C	Viscosidad, cp.	Temp °C	Viscosidad, cp.
		@170/seg		@170/seg		@170/seg
5	31	366	33	375	39	370
10	46	365	48	307	68	365
15	54	365	55	240	85	360
20	59	364	58	173	85	200
25	62	363	61	105	85	70
30	64	360	62	83	85	30
35	65	357	64	76	85	15
40	66	353	65	67	85	13
45	67	335	65	62	85	10
50	67	318	66	56	85	9
55	67	302	66	51	85	5
60	68	293	66	47	85	2
90	68	185	66	34		
120	68	97	67	25		
150	68	74	67	17		
180	68	67	67	11		
210	68	60				
240	68	54				
270	68	47				
300	68	35				
330	68	25				
360	68	18				
390	68	14				
420	68	12				

¹ La Mezcla V contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel* y 2,4 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel *off-road*. El aceite diesel *off-road* contenía agua.

² La Mezcla W contenía 5 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de *Off Road Diesel Fuel* y 1,2 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel *off-road*. El aceite diesel *off-road* contenía agua.

³ La Mezcla X contenía 7 ml de monometil de ácido octilfosfónico de Albright & Wilson "ITCTM-966TM" por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono. La mezcla X también contenía agua.

De la Tabla VII se puede observar que se obtuvieron rompedores progresivos completos con la presencia de óxido de magnesio. El éster de ácido fosfónico sintetizado requirió considerablemente menos rompedor y aún demostró una tasa de ruptura más rápida que el éster de ácido fosfónico comercial. El gel contenía 60% por volumen de líquido hidrocarburo "FRACSOLTM" y 40% por volumen de dióxido de carbono y también alcanzó una ruptura progresiva y completa como resultado de la presencia del óxido de magnesio.

Ejemplo 11

Se prepararon muestras de prueba de líquido de hidrocarburo gelado combinando 0,02M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por un litro de aceite diesel *off-road*. A las muestras de prueba se agregaron varios agentes de reducción para reducir hierro férrico en hierro ferroso y con ello, romper los geles. En seguida se midieron las viscosidades de las muestras de la prueba para determinar la efectividad de los agentes de reducción en la ruptura de los geles. La Tabla VIII siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA VIII
Tiempos de ruptura de gel de aceite diesel¹
que contenía varios agentes de reducción @ 90°C

Agente de reducción utilizado	Viscosidad, cp. @ 170/seg a la vez				
	0	2 horas	21 horas	45 horas	242 horas
Blanco – Ningún agente reductor	60	66	66	66	66
Dihidrato de cloruro estano	7	3	-	-	-
Sodio de ácido trioglicólico	45	3	-	-	-
Sodio de dietildiocarbamato	141	18	3	-	-
Sulfato de hidrazina de dimetildiocarbamato	123	42	30	3	-
Clorhidrato de hidroxilamina	45	96	57	33	3
	75	69	15	3	-

¹ Se agregó 0,02 M (0,64%/peso) de monometil éster de ácido hexadecil fosfónico por litro de aceite diesel *off road*, 5 ml de composición de enlazador cruzado de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de aceite diesel *off-road* y 0,01M de agente reductor por litro de aceite diesel *off-road*. [0,1 molar para dihidrato de cloruro estano = 22,56 g/L; 0,1M para ácido tioglicólico (ácido mercaptoacético) = 9,21 g/L; 0,1 M para dietildiocarbamato sódico = 22,53 g/L; 0,1 M para dimetildiocarbamato sódico = 14,32 g/L; 0,1 m de clorhidrato de hidroxilamina = 6,95 g/L]. los geles de aceite diesel *off-road* contenían agua

De la Tabla VIII se puede observar que los agentes reductores que comprenden cloruro estanoso, ácido tioglicólico dietilditiocarbamato sódico, dimetilditiocarbamato sódico y sulfato de hidracina pueden ser utilizados como rompedores eficientes de agente reductor para los geles de hidrocarburo de esta invención, a 90°C.

Se evaluaron otros agentes reductores pero se encontraron demasiado débiles con geles de fosfonato a 90°C. Sin embargo, debe entenderse que otros agentes reductores podrían ser agentes reductores preferidos a temperaturas más altas donde se requiera una tasa de reacción más baja. Los agentes reductores adicionales incluyen, más no se limitan a hipofosfito sódico, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato sódico, ditionita sódica, sulfito sódico y sales de lo anterior.

Ejemplo 12

Se disolvieron varios monometil ésteres de ácido alquifosfónico en un aceite minera de punto de ebullición alto en cantidades de modo que se formaran soluciones de 0,1 M. Cada una de las soluciones se destiló de acuerdo con ASTM D-86 y se les analizó fósforo a los destilados obtenidos por metodología de Plasma Acoplada Inductivamente (ASTM D-4951). La Tabla IX siguiente muestra los resultados de estas pruebas.

TABLA IX

Fósforo volátil formado de la destilación de monometil ésteres de ácido alquifosfónico en aceite mineral

Éster	Fósforo en destilado, ppm
Monometil éster de ácido octilfosfónico	148
Monometil éster de ácido decilfosfónico	38
Monometil éster de ácido dodecilfosfónico	12
Monometil éster de ácido tetradecilfosfónico	6
Monometil éster de ácido hexadecilfosfónico	5
Monometil éster de ácido octadecilfosfónico	3
Monometil éster de ácido alcanofosfónico C ₂₀₋₂₄	<1

La Tabla IX muestra una clara tendencia en la cual el fósforo volátil producido por los monometil ésteres de ácido alquil-fosfónico es una función de peso molecular. El monometil éster de ácido tetradecilfosfónico muestra una reducción de 96% en fósforo volátil sobre monometil éster de ácido octilfosfónico.

30 32 32

El hecho de que el monometil éster de ácido alquilfosfónico C_{20-24} no tuviera fósforo volátil detectable demuestra que la descomposición debida a hidrólisis ha sido eliminada bajo las condiciones de prueba.

5 De la Tabla IX es aparente que los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico de C_{14} (tetradecil) o más se prefieren para minimizar el fósforo volátil. De éstos, el monometil éster de ácido tetradecilfosfónico es el más preferido para reducir el fósforo volátil conservando al mismo tiempo buenas propiedades de solubilidad a temperatura ambiente.

10 Por ello, la presente invención es idónea para llevar a cabo los objetos y alcanzar los beneficios y ventajas mencionados, así como los que son inherentes a la misma. Si bien las personas versadas en la técnica se pueden hacer varios cambios a los métodos y composiciones, dichos cambios están abarcados dentro del espíritu de esta invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

33
227
103

REIVINDICACIONES:

1. Un aditivo, para hacer que un gel de hidrocarburo líquido que contenga agua, formado con un agente de gelación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico o de un éster de ácido fosfórico, se rompa y revierta en un fluido delgado, que comprende un agente de reducción soluble en agua, el cual luego de disolverse en dicha agua y contactar dicho gel de hidrocarburo líquido reduce el hierro férrico en el gel a hierro ferroso.

2. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es seleccionado del grupo compuesto por cloruro estanoso, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfito de sodio, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio, ditionito de sodio y sulfito de sodio.

3. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es seleccionado del grupo de ácido tioglicólico o sus sales y ácido ascórbico y sus sales.

4. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es cloruro estanoso.

5. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es clorhidrato de hidroxilamina.

6. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es hipofosfito de sodio.

7. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es yoduro de potasio.

8. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual la solubilidad de agua de dicho agente de reducción es demorada encapsulado dicho agente de reducción con un material lentamente soluble en agua.

32 34 200
704 140

9. El aditivo de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y la solubilidad de agua de dicho ácido tioglicólico es demorada formándose en una sal lentamente soluble en agua.

5 10. En un gel de hidrocarburo líquido compuesto de un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfórico, agua y un aditivo para romper dicho gel en un fluido delgado; el mejoramiento comprende:

10 dicho aditivo para romper dicho gel siendo un agente de reducción soluble en agua el cual, una vez se disuelve en dicha agua y contacta dicho gel de hidrocarburo líquido, reduce dicho hierro férrico en el gel a hierro ferroso.

15 11. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es seleccionado del grupo compuesto por cloruro estanoso, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidrazina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hidrofosfito de sodio, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio, ditionito de sodio y sulfito de sodio.

12. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y sus sales.

20 13. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es cloruro estanoso.

14. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es sulfato de hidrazina.

15. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es hipofosfito de sodio.

25 16. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es yoduro de potasio.

17. El gel de la reivindicación 10, en el cual en el cual la solubilidad de agua de dicho agente de reducción es demorada encapsulando dicho agente de reducción con un material lentamente soluble en agua.

35
35
205

18. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y la solubilidad de agua de dicho ácido tioglicólico es demorada formándose en una sal lentamente soluble en agua.

5 19. El gel de la reivindicación 10, en el cual dicho líquido hidrocarburo es seleccionado del grupo compuesto por olefinas, kerosén, aceite diesel, gas petróleo, aceite combustible, destilado de petróleo y crudo.

20. El gel de la reivindicación 10, en el cual en el cual dicho aditivo está presente en dicha gel en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso de líquido de hidrocarburo en dicho gel.

 COPY

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

① SOLICITUD DE:

☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud

② Nombre: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.**
SOLICITANTE Dirección: **P.O. BOX 1431**
Domicilio: **Duncan, Oklahoma, Estados Unidos de América**

③ Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
REPRESENTANTE Dirección: **Cra. 7 No. 74-64, Of. 506** C.C. ☒ NIT ☐
O APODERADO Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** C.E. ☐ OTRO ☐
E-mail: No. **17'192.062** TP. **50.007**

④ Número de expediente: **02-015.139** Título: **"MÉTODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBUROS GELADOS"**

⑤ Descripción de la corrección o modificación solicitada

Conforme a lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, solicito sean tenidas en cuenta para el estudio de la presente solicitud, las siguientes modificaciones: 1. Nuevo título. 2. Nuevo Capítulo Descriptivo y 3. Nuevo Capítulo de Reivindicaciones. Para que la presente petición sea viable, se anexan los nuevos capítulos señalados anteriormente. Estas modificaciones no implican ningún cambio sustancial, ni ampliación de la protección de la solicitud presentada inicialmente.

⑥ Comprobante de pago No. **06-33,905** Fecha: **08 de mayo de 2.006**

⑦ Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa
☒ Poderes, si fuere el caso. **PROTOCOLO No. 18581 DE 18/08/1998**
☒ Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas. **PROTOCOLO No. 18581 DE 18/08/1998**

214 208
216

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Bogotá, D. C., 25 de Mayo de 2006

Doctor

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

Representante **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.**

ASUNTO	Radicación No.	02-15139
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	5878
	Folios	019

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica

1) Documentos estudiados:

- a) Para el presente estudio se tendrán en cuenta el capítulo descriptivo, comprendido en los folios 177 a 206 de la solicitud en estudio. Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante a este capítulo ya que no implican ampliación de la solicitud inicial.
- b) Para el presente estudio se tendrá en cuenta el capítulo reivindicatorio que comprende 20 reivindicaciones en los folios 207 a 209 de la solicitud en estudio. Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante a este capítulo ya que no implican ampliación de la solicitud inicial, conforme lo establece el artículo 34 de la Decisión 486.
- c) Conforme lo establece los artículos 9, 10 y 11 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, la presente solicitud en estudio fue presentada el 22 de febrero de 2002, y en el momento de la radicación SI se reclamo prioridad de la primera solicitud presentada en Estados Unidos US 09/792165

2) Objeto de la invención

- a) Las reivindicaciones 1 a * de la solicitud en estudio se refieren de la solicitud en estudio se refieren a:
 - i) Un aditivo para hacer que un gel de hidrocarburo líquido que contenga agua, formado por un agente de gelación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico o de un éster de ácido fosfórico, se rompa y se revierta en un fluido delgado que comprende un agente de reducción soluble en agua, el cual luego de disolverse en dicha agua y contactar dicho gel de hidrocarburo líquido, reduce el hierro férrico en el gel, a hierro ferroso

215 211 209

- ii) En un gel de hidrocarburo líquido compuesto de un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfórico, agua y un aditivo para romper dicho gel en un fluido delgado, el mejoramiento comprende: dicho aditivo para romper dicho gel, es un agente de reducción soluble en agua el cual una vez se disuelve en dicha agua y contacta dicho gel de hidrocarburo líquido reduce dicho hierro férrico en el gel, a hierro ferroso.
- b) Los anteriores productos buscan mejorar el tratamiento de pozos de producción de petróleo
- c) Según la Clasificación Internacional de Patentes, la codificación para esta solicitud corresponde a C 10 G 3/00

3) Claridad de la Solicitud

- a) El artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina de Naciones establece

"La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla"

La descripción no es clara toda vez que aun presenta problemas de traducción. Por ejemplo, en español técnico no existen los compuestos "gelados". Todo obedece a quién traduce, emplea la misma palabra en inglés con una adaptación al español. Eso no implica que esa palabra exista en español. Todo el documento adolece del mismo problema.

También existen incongruencias técnicas en varios apartes. Por ejemplo, en el folio 180 hablan del "aluminio férrico" (sic) (¿?). Incongruente. Como este hay varios apartes.

Por otra parte, las unidades de medida no se encuentran en el Sistema Internacional De Unidades.

Además, la descripción es incongruente, porque refiere que lo nuevo (folio 179) son métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelados (sic), agentes de gelación mejorados y composiciones mejoradas de hidrocarburos líquidos gelados (sic). Sin embargo, al leer la solicitud lo el solicitante describe como nuevo son un éster de ácido fosfónico y un "rompedor de gel" (sic). No se observa descripción de método nuevo alguno. El que se use un supuesto nuevo compuesto en un método no hace necesariamente nuevo el método. Sorprende que todo lo que se describe, esté basado en el éster de ácido fosfónico, y no se quiera proteger en las reivindicaciones.

En general la solicitud continúa con muchos problemas en su presentación, ya que un experto en el arte no ha revisado la solicitud colombiana. Por lo anterior la presente solicitud no cumple con el Art. 28 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina de Naciones.

216 210
HE

- b) El artículo 30 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que

“Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. Las reivindicaciones podrán ser independientes o dependientes. Una reivindicación será independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior.- Una reivindicación que se refiera a dos o más reivindicaciones anteriores se considerará reivindicación dependiente múltiple.”

El capítulo reivindicatorio no es claro toda vez que:

- i) No está de acuerdo con el título de la solicitud. Allí se menciona como nuevo métodos, y en las reivindicaciones no existe ninguno. El título solo debería referirse al aditivo.
- ii) Se recomienda al solicitante el empleo de signos de puntuación. Dado que no los emplea convenientemente se torna confusa la lectura del escrito. Por ejemplo, en la primera reivindicación habla de un aditivo, pero tal como se encuentra la redacción podría entenderse que “está formado con un agente de gelación (sic) compuesta por una sal,...” etc. o podría entenderse que el gel de hidrocarburo es el que tiene esa configuración, o... existen muchas formas de interpretar la reivindicación. Debe recordarse que las reivindicaciones deben ser claras y precisas.
- iii) La reivindicación 10 es un total caos. La preposición “en” denota en qué lugar, tiempo o modo se realiza lo expresado por el verbo a que se refiere. Sin embargo, esta preposición está sola, sin verbo que lo acompañe. Por tanto, la oración está incompleta y sin sentido alguno. También hace una introducción larga para caracterizar un aditivo con las mismas características de la reivindicación 1. Por tanto, la reivindicación debería encabezarse solo con el aditivo, pues lo nuevo es el aditivo. Pero como es exactamente lo mismo que en la primera reivindicación deberían eliminarse el grupo de reivindicaciones de la 10 a la 20.

De acuerdo a lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad de acuerdo a lo establecido en el Art. 30 de la Decisión 486.

4) Determinación del Estado de la Técnica

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión establece:

“El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de la patente.”

21
277 913

Aunque la solicitud presenta graves errores de forma, se hará una primera aproximación al estudio técnico. Sin embargo, este solo se podrá hacer de forma completa cuando el solicitante haya presentado una solicitud correctamente diligenciada. El solicitante solo tendrá una oportunidad más para corregir los defectos enumerados.

Consultadas las bases de datos y los archivos con que cuenta la entidad, especialmente bajo las clasificaciones **C 10 G 3/00** y las más cercanas a ellas, se encontró que antes del 23 de febrero de 2001 (fecha para determinar el estado de la técnica) habían sido publicados los documentos que se enumeran en la siguiente tabla los cuales se relacionan con composiciones para el tratamiento de formaciones subterráneas.

De acuerdo con lo establecido en el artículo 16 se determinó el estado de la técnica y se encontró el siguiente antecedente:

Nº	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	US 5 622 919	Composition and methods for controlling precipitation when acidizing wells	1997.04.22
D2	EP 0 599 474	Controlling iron in aqueous well fracturing fluids	1994.06.01
D3	EP 0 919 695	Encapsulated breaker for oil gel system	1999.06.02

5) Evaluación de los requisitos de patentabilidad

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

“Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial”.

En cumplimiento con este artículo, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

a) Evaluación de la novedad y el del Nivel Inventivo

El art. 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

“Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.” “El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.”

El art. 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

“Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en el arte en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica”.

218 212
214

El solicitante considera como nuevo un aditivo que comprende un agente de reducción soluble en agua, el cual al disolverse reduce el hierro férrico de un gel de hidrocarburo de líquido a hierro ferroso. D1 relaciona un aditivo con dichas características D2 también. D3 lo sugiere además, de enumerar otras consideraciones presentes en la actual solicitud.

Al parecer la presente solicitud no tendría los requisitos para que se le conceda el privilegio solicitado.

b) Resumen

En conclusión los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se podrían ver afectados así:

Nº	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US 5 622 919	1 - 20	Novedad
			Nivel inventivo
D2	EP 0 599 474	1 - 20	Novedad
			Nivel inventivo
D3	EP 0 919 695	1 - 20	Novedad
			Nivel inventivo

6) Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación debe responder a la notificación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto por el numeral 5.2, literal e) del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en la lista, de fecha

01 JUN. 2006

Concepto Técnico N°	EXAMINADOR TÉCNICO Código No.	EXAMINADOR JURÍDICO Código No.
855	202003	

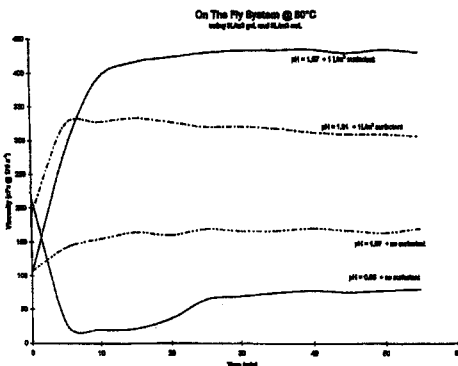
EUROPEAN PATENT APPLICATION

Publication: (51) Int. Cl.⁶: E21B 43/26
Bulletin 1999/22
Number: 96122163.3
Date: 25.11.1998

Contracting States: DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
Extension States: RO SI
1.1997 CA 2222087
ACMASTER LTD
Gart, T2P QJ1 (CA)
(72) Inventors:
• Amin, Junad
N.W. Calgary, Alberta, T3B 4K3 (CA)
• Gupta, Satyanarayana
N.W. Calgary, Alberta, T3A 4T4 (CA)
(74) Representative:
Müller-Boré & Partner
Patentanwälte
Graßinger Strasse 2
81671 München (DE)

ulated breaker for oil gel system

ulated breaker for a fracturing fluid
g subterranean formations compris-
base; neutralized alkyl phosphate
esters complexed with metallic cations, to form a gel, in
said hydrocarbon base.



EP 0 919 695 A2

Description

[0001] The present invention relates to methods and compositions for fracturing subterranean formations. In particular, the present invention describes a novel encapsulated breaker for use with a fracturing fluid such as those described in copending Canadian patent application No. 2237383.

[0002] In order to increase the productivity of oil and gas wells, or to bring back into production wells that have essentially gone dry, it is common practice to conduct a procedure known as fracturing the well. In such a procedure, fluids known as fracturing fluids, are injected into the well at very high hydrostatic pressures. The fluids are typically viscous gels, and act under pressure to open pores and cracks in the formation, thereby to increase the overall permeability of the well. Typically, the fluids also are used to transport proppants, such as sand or ground walnut shells into the cracks and pores, thereby to ensure that the pores and cracks formed during fracturing remain open under the lower pressures that will exist after fracturing, when the well is producing.

[0003] The fluid that has been used to fracture the formation is removed by the introduction of viscosity lowering agents into same, which permit the fluid to be more easily pumped from the formation. These agents are known as breakers because they tend to break down the fracturing gel. Breakers can act on a gel in a number of ways, such as by the random oxidation of polymers to shorten the chain length thereof. In the present invention, a breaker is utilized to adjust the pH of a gel, to break same by hydrolysis.

[0004] The fracturing fluid of the present invention is a phosphate alkyl ester gel. It is known that a gel can be produced by mixing trivalent cations, such as aluminum, with a phosphate alkyl ester. However, gels obtained with known phosphate alkyl esters have not been commercially acceptable, because the viscosity developed with same has been insufficient or slow to develop, and usually required tank mixing.

[0005] Phosphate alkyl esters may be mono-esters, di-esters or tri-esters. In the mono-ester, one primary mono-hydric alcohol, of C₅-C₁₆ length is ester linked to a phosphate. A di-ester has two such alkyl alcohols linked to a phosphate. A tri-ester has three alkyl alcohols linked to it. The applicants have discovered that commercially valuable gels are feasible with a di-ester content above 50%, preferably above 65%, and a tri-ester content below 5%. The remainder may be mono-ester.

[0006] The applicants enhance gel development in two important ways. First, the phosphal alkyl esters are neutralized with primary amines. Secondly the applicants utilize a surfactant to enhance gel development. An appropriate surfactant is ammonium alkyl (C₈-C₂₀) sulfate.

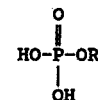
[0007] In order to break the gel described herein the preferred breaker of the present invention is a pH adjusting breaker, such as calcium oxide and sodium carbonate. It is preferred that the breaker be encapsulated in a porous inert substance, such as nylon.

[0008] In a broad aspect, then, the present invention relates to an encapsulated breaker for a fracturing fluid for use in fracturing subterranean formations comprising: a hydrocarbon base; and neutralized alkyl phosphate esters complexed with metallic cations, to form a gel, in said hydrocarbon base.

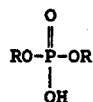
[0009] In drawings that illustrate the present invention by way of example:

Figure 1 is a graph illustrating the effect of pH and surfactant on the phosphate alkyl ester gels of the present invention.

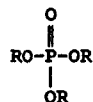
[0010] The phosphate ester gels of the present invention are made from primary mono-hydric alcohols of C₅-C₁₆ chain length. It is preferred to utilize alcohols of chain length C₈-C₁₂, but it will be understood that since the gels of the present invention are intended to act on hydrocarbon fluids, such as diesel fuel, kerosene, or other common hydrocarbon fluids, the selection of an optimal chain length alcohol will be a matter of choice for one skilled in the art. The alkyl alcohols are combined with phosphates, by known techniques to produce mono-di and tri-alkyl esters which may generally be represented as follows:



mono-alkyl phosphate ester



phate ester



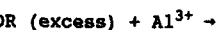
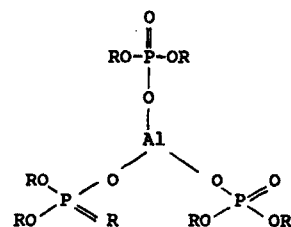
phate ester

proportions of mono-alkyl, di-alkyl and tri-alkyl esters are important. The applicant has discovered phosphate ester content must be at least 50% for any gel development to occur, and must be at least 10% for a fully feasible gel to form. Moreover, tri-alkyl phosphate ester content must be lower than 5%, or poor characteristics will result. There must be at least a small percentage of mono-alkyl phosphate ester in the gel.

amines are used to neutralize esters. The quantity of amine used will, of course depend on the amine. The amine is mono-ethanol amine (MEA). From 1% to 5% of a concentrated (99%) MEA solution (relative to the phosphate alkyl esters) is used to produce a desired level of neutralization (pH) in the esters. About 1.4-1.8.

fully neutralized phosphate ester is then mixed in the hydrocarbon fluid to be gelled, with a trivalent cation or ferric. It is, moreover, preferred to utilize chelated ions, since these readily disperse in organic fluids, enhancing the rate of gelation. Examples of suitable compounds are aluminum isopropoxide, aluminum tri-sec-butyl phosphate, and so on.

phosphate-alkyl esters and cations form a mesh-like network in the hydrocarbon fluid, resulting in a gel. The reaction is as follows:



understood that such a network will transform the essentially two dimensional phosphate-alkyl ester into a three dimensional, very viscous gel.

rate can moreover be greatly enhanced using a surfactant. Sulphates or sulphonate groups provide a means of surface chemistry to result in enhancement of reaction rates. Aluminum alkyl ($\text{C}_6\text{-C}_{20}$) sulphonates can be an appropriate surfactant.

of partial neutralization and the use of surfactants are illustrated in Figure 1. In the examples shown it is seen that the lowest viscosity is achieved with an unneutralized gel, and no surfactant. It will be appreciated that in each case 8 litres per cubic metre diesel oil, of a 70% dialkyl phosphate ester are utilized, with

8/cubic metre of aluminum tri-isopropoxide.

[0018] In the example neutralized to a pH of 1.57, resulting viscosity is about doubled, with the use of a surfactant resulting in a further tripling of the achieved viscosity. As shown, if the pH is permitted to rise, viscosity will be lowered somewhat. This information can be utilized, however, to advantage, to design gels with viscosity characteristics to particularly match those desired for fracturing a given formation.

[0019] To form a gel in a hydrocarbon solvent according to the present invention, 0.5 - 1.5% (by weight of hydrocarbon) partially neutralized phosphate alkyl ester are utilized with 0.025 - 0.2% surfactant and 0.1 - 1.5% trivalent cation. About 80% of the maximum viscosity of the gel is attained, typically, in the first minute of mixing. The constituents can and advantageously are, therefore, blended "on the fly" as they are pumped into a formation. Aluminum acetate may also be added, to stabilize the gel.

[0020] The gel may be broken by the use of pH adjusting breakers, such as soda ash, caustic, lime, amines, and acids.

[0021] Particularly preferred breakers are calcium oxide, and calcium peroxide, encapsulated in a particle of about 80-100 mesh size. The breaker is encapsulated by known techniques, such as a fluidized bed process, or interfacial polymerization. The thickness, and permeability, of the membrane of the breaker can be adjusted, by known techniques, to provide any desired release rate of breaker.

[0022] The effect of encapsulated calcium oxide breaker, on a gel described herein, is summarized in Table I which follows. The procedure used to generate the data of Table I is as follows:

1. The gellant (OG-14X Gellant) at 0.8 vol.% loading is added to the hydrocarbon fluid (diesel) while stirring at 1200 rpm with a lab stirrer.
2. Activator (OG-14X Activator) at 0.8 vol.% loading is added to the fluid.
3. Mixing speed is increased to 1500 rpm.
4. After 15 sec. mixing (to mimic suction manifold to tub time), the stabilizer (AS) at 0.025 wt% is added followed by the encapsulated breaker of this invention.
5. Mixing speed is increased to 2500 rpm and the fluid is mixed for additional 45 sec.
6. The fluid is placed in the high temp. rheometer (Fann 50) and tested.

[0023] The procedure was then repeated, with various concentrations of water present, to simulate various well conditions.

216
219

[0024] It will be appreciated, therefore, that the present invention provides a reliable viscous gel and encapsulated breaker for use with hydrocarbon solvents, which can be broken on a consistent and effective basis.

SAMPLE		J	
		μ	n^1
INITIAL	200	0.72	5.44
AFTER SCAN	380	—	—
10 min	185	0.60	6.80
20 min	245	0.49	11.54
30 min	275	0.42	17.71
max visc.	430	—	—

SAMPLE		G		H		I	
		μ	n^1	μ	n^1	μ	n^1
INITIAL	190	0.22	20.78	0.24	27.72	0.27	—
AFTER SCAN	205	—	—	—	—	—	—
10 min	370	0.10	53.83	0.12	33.15	0.19	40.5
20 min	410	0.10	59.48	0.22	12.08	0.24	32.14
30 min	400	0.10	59.33	0.44	2.79	0.30	23.27
max visc.	410	—	—	—	—	—	—

SAMPLE		D		E		F	
		μ	n^1	μ	n^1	μ	n^1
INITIAL	164	0.14	21.55	0.96	1.09	0.33	13.61
AFTER SCAN	189	—	—	—	—	—	—
10 min	200	0.02	33.3	0.35	28.09	0.22	38.69
20 min	135	0.11	19.58	0.13	58.71	0.11	57.15
30 min	95	0.23	9.77	0.14	52.73	0.10	57.36
max visc.	280	—	—	—	—	—	—

SAMPLE		A		B		C	
		μ	n^1	μ	n^1	μ	n^1
INITIAL	278	0.25	27.12	0.17	28.17	0.20	23.72
AFTER SCAN	330	—	—	—	—	—	—
10 min	435	0.17	51.95	0.08	61.72	0.07	31.23
20 min	440	0.15	54.58	0.06	62.69	0.09	22.17
30 min	440	0.13	57.76	0.06	60.80	0.18	11.74
max visc.	445	—	—	—	—	—	—

96-331XO RESULTS

TABLE 1

SAMPLE TEMP. C DESCRIPTION

A 80 No breaker

B 60 96-331XO @ 2.0 (No H₂O)

C 60 96-331XO @ 2.0 (1% H₂O)

D 60 96-331XO @ 2.0 (3% H₂O)

E 80 94-44X @ 3.0 OG Breaker B @ 0.3 *NOIHC-B-1

F 35 96-331XO @ 4.0 (0.5% H₂O)

G 35 96-331XO @ 4.0 (0.5% H₂O)

H 80 96-331XO @ 2.0 (No H₂O)

I 60 OG Breaker B @ 2.0 (No H₂O)

J 60 P-40 OG-14X Gel @ 8 OG-14X Act @ 8 IHC-B-1 @ 0.25 (±)

K¹ is a unitless constant (power law coefficient)
K¹ is expressed as (Pa.s)ⁿ for a power law fluid.

and breaker for a fracturing fluid for use in fracturing subterranean formations comprising:

carbon base;
 zed alkyl phosphate esters complexed with
 cations, to form a gel, in said hydrocarbon base.

fluid as claimed in claim 1, wherein said encapsulated breaker is a peroxide or oxide.

fluid as claimed in claim 2, wherein the breaker is encapsulated calcium oxide.

fluid as claimed in claim 1, 2 or 3, wherein said breaker is encapsulated in a porous, inert encapsu-

fluid as claimed in claim 4, wherein said encapsulant is nylon.

fluid as claimed in claim 5, wherein said encapsulated breaker has an average size of 80 - 100 mesh.

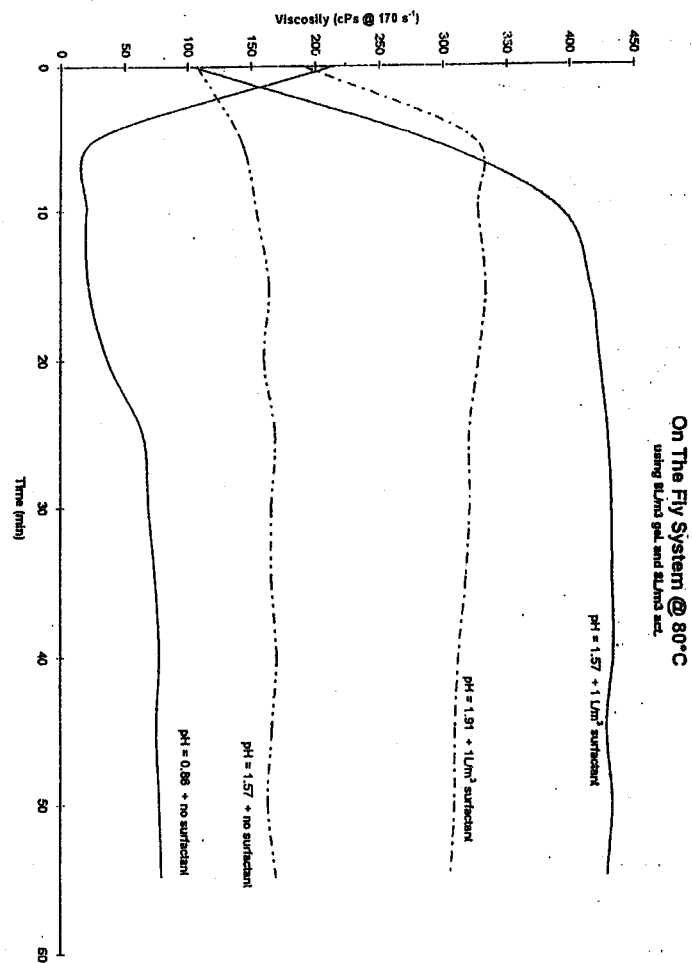


FIGURE 1

216
222



US005622919A

tes Patent [19] [11] Patent Number: 5,622,919
[45] Date of Patent: Apr. 22, 1997

AND METHOD FOR G PRECIPITATION WHEN ELLS

ael M. Brezniski; Tommy R.
ner; Karen L. King; James L.
y, Jr., all of Duncan, Okla.

burton Company, Duncan, Okla.

79

13, 1995

U.S. Application Data

er. No. 73,370, Jun. 7, 1993, which is a
t of Ser. No. 840,371, Feb. 24, 1992,
t, 881,590, Jun. 29, 1992, abandoned, and
Sep. 23, 1992, abandoned.

..... C09K 7/00; E21B 37/06
..... 507/90; 507/203; 507/263;
50; 208/48 R; 208/48 AA; 166/304;
134/39; 134/40; 134/42; 210/698
..... 507/933, 934,
3, 263; 585/950; 208/48 R, 48 AA;
166/304; 210/698; 134/39, 40, 42

ferences Cited

ENT DOCUMENTS

Eberhard 252/151
Dill et al.
Mayo 252/87
Winkler 423/226
McLaughlin et al. 166/698
McLaughlin et al. 166/307
Barrault et al. 260/329 R
Street 166/307
Johnston et al.
Crowe
Blytas et al. 423/226
Schmitt 436/27
Gallup et al. 210/696
Crowe et al.

4,633,949 1/1987 Crowe .
4,646,835 3/1987 Watkins et al. 166/295
4,675,120 6/1987 Martucci .
4,676,916 6/1987 Crema .
4,709,767 12/1987 Alexander 175/65
4,762,626 8/1988 Emmons et al. .
4,781,901 11/1988 Jeffrey 423/226
4,784,778 11/1988 Shin .
4,784,779 11/1988 Dadgar .
4,815,537 3/1989 Jones 166/281
4,830,766 5/1989 Gallup et al. 252/87
4,836,286 6/1989 Edwards 166/304
4,871,024 10/1989 Cizek 166/307
4,888,121 12/1989 Dill et al. .
4,949,790 8/1990 Dill et al. 166/307
5,017,281 5/1991 Sadeghi et al. 208/390
5,058,678 10/1991 Dill et al. .
5,063,997 11/1991 Pachia et al. 166/279
5,073,270 12/1991 Gallup et al. 210/698

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

873792 6/1971 Canada 31/25
1197673 12/1985 Canada 43/22
1275794 6/1990 Canada 31/32
1278178 12/1990 Canada 43/22
1281178 3/1991 Canada 14/24

Primary Examiner—Sharon Gibson
Assistant Examiner—Valerie Fee
Attorney, Agent, or Firm—Robert A. Kent

[57]

ABSTRACT

A composition and method for acidizing a formation in the presence of ferric ion, free sulfur and/or sulfides is disclosed. The composition employs a ferric ion reducing agent and a sulfide reactant separately or in combination. The ferric ion reducing agent is a thioalkyl acid. The sulfide reactant compounds include α -diketones and saturated and α -unsaturated cyclic ketones. In another aspect, the reducing activity of the thioalkyl acid is accelerated by the presence of a catalytic quantity of a compound or mixture of compounds which yield in acid solution cuprous iron, cupric ion or combinations thereof with iodide ion.

20 Claims, No Drawings

1 COMPOSITION AND METHOD FOR CONTROLLING PRECIPITATION WHEN ACIDIZING WELLS

This application is a continuation of application Ser. No. 5 08/073/370, filed Jun. 7, 1993, pending which is a Continuation-in-part of Application Ser. No. abandoned 07/840,371 filed Feb. 24, 1992, Application Ser. No., abandoned 07/881,590 filed Jun. 29, 1992 and Application Ser. No. abandoned 07/950,374 filed Sep. 23, 1992.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Technical Field of the Invention

This invention broadly relates to the treatment of a 15 subterranean formation containing crude oil with an acidic composition to aid in the recovery of the crude oil from the formation. The invention more specifically relates to the acid treatment of such a formation in the presence of ferric ion and/or sulfides. The invention still further relates to the treatment of the formation with a specific aqueous acidic composition formulated to prevent the precipitation of ferric hydroxide, free sulfur and metal sulfides in the formation and to resist the formation of sludge in the crude oil.

This invention still further pertains to the removal of 25 sulfide from acidic solutions and to compositions for and methods of controlling the precipitation of metal sulfides when treating a sour oil and gas well in the presence of ferric ion with an acid solution.

For purposes of this invention, sludge is defined as a solid material formed in crude oil containing asphaltenes and maltenes which constituents may, under certain conditions, precipitate from the crude oil. Formation of sludge in crude oil while the crude oil is in the formation can render very difficult the task of recovery of the oil from the formation. For purposes of this invention crude oil containing quantities of asphaltenes and maltenes subject to the formation of sludge is referred to as heavy crude and sometimes as sludging crude.

2. Description of the Prior Art and Problem Solved

Formation acidizing or, simply, acidizing, is a method, well known in the prior art, utilized to increase the flow of fluid from a subterranean formation. Under these methods the formation is contacted with an acidic composition to react with and dissolve materials contained therein for the purpose of increasing the conductivity of the formation. The flow of fluid from the formation is therefore increased because of the increase in formation conductivity caused by the dissolution of the material.

A known method of acidizing a subterranean formation comprises the steps of: conducting an acid composition to the formation through tubing disposed in a borehole penetrating the subterranean formation; forcing the acid composition into contact with the formation; and permitting the acid to react with and dissolve certain materials contained therein to thereby enlarge pore spaces within the formation and thus to increase the permeability thereof. Acidizing calcareous formations, such as limestone, has been successfully conducted utilizing hydrochloric acid, certain organic acids, such as acetic acid, citric acid and formic acid, and mixtures thereof.

The object of formation acidizing—increasing formation conductivity—can be frustrated if the specific acid employed in the treatment provides an environment which 65 fosters the production of precipitates within the formation which fill and plug the pore spaces in the formation with the

5,622,919

consequent result of failing to increase and possibly even of decreasing formation conductivity.

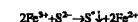
The precipitation of compounds containing iron, nonferrous metals, free sulfur and metal sulfides has been a problem encountered in acidizing operations. One such problem features the precipitation of iron compounds, such as ferric hydroxide, from the acid composition used to perform the acidizing. Hydrochloric acid upon spending to pH values of about 2.5 and greater permits the precipitation of ferric hydroxide.

In one aspect, the acid may dissolve iron-containing scale from pipe and equipment and iron-containing minerals present in the formation. As the acid reacts, with consequent increase in pH of the acid solution, dissolved iron present in the solution in the ferric, Fe (III), oxidation state precipitates as ferric hydroxide (Fe(OH)₃). Ferric hydroxide precipitate can plug the formation and thus cause serious well damage. Iron control is thus a problem.

In another aspect, the acid may dissolve ferrous iron-containing scale from pipe and equipment and ferrous iron-containing minerals present in the formation. As the acid spends, with consequent increase in pH of the acid solution, dissolved iron present in the solution in the ferrous, Fe (II), oxidation state, upon contact with sulfide present in the solution, can precipitate as ferrous sulfide. Ferrous sulfide precipitate can plug the formation and thus cause serious well damage. Sulfide control is thus a problem.

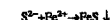
Hydrochloric acid may precipitate sludge from the crude oil contacted. The quantity of precipitated sludge is related to formation temperature, acid concentration, ferric iron concentration and the concentration of asphaltenes and maltenes in the crude oil.

In other instances, wells containing quantities of sulfide and particularly hydrogen sulfide are sometimes referred to as "sour wells". In these instances, the combination of sulfide ions and iron create precipitation problems. Sulfide ions reduce ferric ions to ferrous ions by the following reaction:



This reaction is beneficial because ferric ions are reduced to ferrous ions with the result that precipitation of ferric hydroxide is reduced. However, the reaction is detrimental because as a result thereof, elemental or free sulfur is caused to precipitate. Sulfur precipitate can plug a formation and thus cause serious well damage.

In addition, sulfide ions can also react with ferrous ions to form ferrous sulfide, FeS, which also precipitates.



It is believed that sulfide ion and ferrous iron in an acid solution form a precipitate when the pH of the acid is about 1.9. The pH value of completely spent acid used to treat subsurface formations is greater than 1.9, therefore, any ferrous sulfide which may be dissolved in the unspent acid solution will precipitate when pH rises to a value of about 1.9. Like free sulfur, ferrous sulfide precipitate can plug a formation and cause serious damage.

This invention thus addresses problems encountered in acid treatment operations conducted in the presence of ferric ions, free sulfur, and/or sulfides. Therefore, when treating a sour well with acid contaminated with iron, a problem to be solved is to prevent or at least to reduce the precipitation of ferric hydroxide, free sulfur and ferrous sulfide.

3

precipitation of ferrous sulfide by the acid solution below 1.9 have not feasible, in most acid treatment in the pH of the acid solution below 1.9

RY OF THE INVENTION

provides an aqueous acidic composition of an aqueous acid solution and a agent. The aqueous acid solution may hydrochloric acid, organic acids such as acid and formic acid, and mixtures on reducing agent very rapidly reacts ions to ferrous ions in the presence before the ferric ion can be reduced by e and before the ferric ion can produce hydroxide.

finds specific use in the acidizing of clean calcareous formations. When used this invention, the composition will the formation to thereby increase the , but it will not produce, foster or environment conducive to the formation insoluble ferric compounds.

on being treated includes a sludging on may also include a blend of chemicals as antisludge agents, which inhibit asphaltene and maltenes from heavy

, when the formation being treated exhibits iron enhanced sludging characteristics of this invention will reduce or caused by ferric ion contamination of

this invention provides a composition least reducing the precipitation of free e, and ferric hydroxide when treating a with an acid solution in the presence of 40 ing ferric ion to ferrous ion and by reducing the sulfide content of the acid. to herein as a sulfide reactant, is dispersed in the acid solution previously en placed in the presence of a sulfide sulfide reactant of this invention then ves reactive sulfides present in the acid prevent precipitation of ferrous sulfide as a result, damage caused by ferrous prevented.

of the invention also controls the previous sulfides, such as zinc sulfide and same mechanisms described for control of ferrous sulfide.

of this invention is, accordingly, and combination of ingredients broadly as acid solution, a ferric ion reducing reactant.

the present invention provides a method well in the presence of ferric ion. The steps of formulating an acidizing as an acid solution having a ferric ion as sulfide reactant dissolved, or at least thereafter introducing the acidizing well to reduce ferric ion to ferrous ion sulfides present in the acid solution to

4

thereby prevent precipitation of metal sulfides and particularly ferrous sulfide, zinc sulfide and lead sulfide.

The acidizing composition of the present invention can be used in many ways. For example, the compositions can be used for small perforation cleanup treatments in wells with ferrous sulfide scaling and/or hydrogen sulfide present in the formation. The compositions can be used as a spearhead in the leading 25 to 33 percent of the volume of acid used for stimulating and fracturing treatments. They can be used to clean up disposal and injection wells as well as flow lines that contain ferrous sulfide. The compositions are very effective for cleaning tubing and casing in sour wells. They are useful for acidizing sweet wells with tubing obtained from a sour well or for acidizing sour wells with tubing obtained from sweet wells.

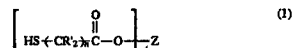
The additive composition of the present invention effectively inhibits precipitation of ferrous sulfide and other metal sulfide compounds from cleaning solutions that become contaminated with iron and sulfides when used to clean the surfaces of industrial equipment and the like.

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

In accordance with the present invention, an acidizing composition for and a method of treating a sour well are provided.

As used herein the term "well" refers to a bore, shaft, hole or wellbore penetrating a subterranean formation and all piping and equipment associated therewith. The term "well" includes both injection and production wells. As previously defined, the expression "sour well" refers to an oil and gas well that contains reactive sulfides and sulfides. The terms "sulfides" and "reactive sulfides" include free sulfide ions, sulfides combined with hydrogen in the form of hydrogen sulfide and sulfides combined with other elements, such as metals, in the form of other compounds. Examples of metal sulfides include ferrous sulfide, zinc sulfide and lead sulfide.

The ferric ion reducing agent of this invention is a compound represented by the general formula



wherein n is an integer having a value in the range of from 1 to 10, Z is a group selected from R' and M and d is 1 or 2 depending upon the valence of M.

In equation (1) above, R' is selected from hydrogen, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $(\text{CH}_2)_2$, CH_3 and $(\text{CH}_2)_2$, C_6H_5 wherein X is a number in the range of from 0 to 6 and M is selected from sodium, potassium, ammonium, hydroxylammonium, calcium and magnesium.

A preferred ferric ion reducing agent of this invention is a compound represented by the formula



wherein R'' is hydrogen and n is one.

Compounds believed to be useful herein which are within the scope of equation (1), above, include but are not limited to: thioglycolic acid, α -methylthioglycolic acid, methylthioglycolate, α , α -dimethylthio glycolic acid, α -phenylthioglycolic acid, methyl- α -methylthioglycolate, benzylthioglycolate, α -benzylthioglycolic acid, ammonium thioglycolate, calcium dithioglycolate, β -thiopropionic acid,

5

methyl- β -thiopropionate, sodium- β -thiopropionate, thiomalic acid and thiolactic acid.

Without being held to a particular theory of operation, it is believed that the Z group in equation (1), above, in the presence of an acid, preferable a strong acid such as HCl, hydrolyzes with the net result that the functioning ferric ion reducing agent of this invention is a thioalkyl acid.

The amount of ferric ion reducing agent effective to reduce substantially all ferric ion to ferrous ion in the presence of an acid solution is believed to be dependent upon the strength of the acid and the presence or absence of a catalyst as is hereinafter further described. A preferred effective amount of ferric ion reducing agent to achieve a satisfactory rate of reduction is referred to herein as the threshold amount. By this invention, a satisfactory rate of reduction is provided by an amount of ferric ion reducing agent which will produce the required reduction in less than one hour.

For example, at a reaction environment temperature of about 72° F. the threshold amount of ferric ion reducing agent is believed to be no less than about 0.8 percent by volume of a 11.5% HCl acid solution. If concentrations of ferric ion reducing agent less than 0.8 percent are utilized, then a catalyst or combination of catalysts must be present in the acid solution together with the ferric ion reducing agent in order to reduce ferric ion to ferrous ion at a satisfactory rate of reduction. As will be further described, illustrated and understood, in subsequent Examples, the presence of a catalyst or combination of catalysts with the ferric ion reducing agent concentrations in excess of 0.8 percent by volume of acid solution improve the reduction of ferric ion to ferrous ion.

The preferred first catalytic sources are a monovalent or divalent metal ion, and more preferably copper ion releasing compounds, and most preferably cuprous chloride or cupric chloride. In this way, for example, a 15% HCl acid solution having less than 0.8% ferric ion reducing agent generally requires at least about 0.015 grams of cuprous chloride per 50 milliliters of acid solution. Generally, amounts of cuprous chloride per 50 milliliters of acid solution in excess of about 0.3 may result in precipitation of such chloride compounds as CuCl or CuCl₂.

However, for solutions having percentage acid concentrations of generally less than 15% acid the quantity of catalytic copper ion required is less than 0.01 grams. For example, a 1000 milliliter acid solution of 7.5% HCl having less than 0.8% of ferric ion reducing agent present required 0.009 grams to achieve a satisfactory rate of reduction of ferric ion to ferrous ion.

The preferred second catalytic sources are compounds which solubilize and produce iodide ion (hereinafter referred to as iodide releasing compounds), and more preferably KI and NaI. For example, a 28% HCl solution including 1% by volume ferric ion reducing agent and 0.08 grams of cuprous chloride reduced 250 mg/L of ferric ion to ferrous ion. When 0.134 grams of KI was added to a similar solution of 28% HCl, 5,125 mg/L of ferric ion was reduced to ferrous ion.

Laboratory screening procedures, such as those described in subsequent Examples, may be performed to determine the acid strengths, catalyst and/or combination of catalyst, and threshold amount of ferric ion reducing agent required to reduce ferric ion to ferrous ion.

In view of the above Examples, it is believed that the minimum quantity of ferric ion reducing agent required herein for desired operation in the absence of a catalyst at 72° F. is about 0.8 percent by volume of at least a 11.5% HCl acid solution. There is no known maximum operable con-

6

centration of ferric ion reducing agent, but for practical uses it is believed that 20 percent by volume of acid is very adequate.

As previously mentioned, the ability of the ferric ion reducing agent of this invention to reduce ferric ions to ferrous ions is enhanced by use of a materials referred to herein as a catalyst. The catalyst material useful herein enable the reduction to proceed at acid strengths higher than possible in the absence of the catalyst material; and/or with a quantity of reducing agent less than required in the absence of the catalyst material; and/or faster and more complete in the presence of a quantity of reducing agent greater than or equal to such minimum required quantity of reducing agent. Although the catalyst material useful to enhance or otherwise to accelerate the activity of the reducing agent has been referred to as a catalyst, it is not known at this time whether the material itself enters into the reduction reaction or survives the reaction essentially unchanged.

As previously discussed, the catalyst material useful herein, in broad terms are referred to as first and second catalytic sources. The first catalytic sources are believed to be inorganic compounds which will dissolve in aqueous acid solution to produce monovalent and divalent non-ferrous metal ions in the presence of ferric ions and which will not produce precipitates with reactive species in the solution. In more specific terms the first catalyst materials are ones compatible with the aqueous acid which will produce cuprous or cupric ions, such as a water soluble copper salt, in the presence of ferric ion. Cuprous and cupric chloride are the most preferred first catalyst materials for use herein.

Preferably, the first catalytic material is added to the acidizing solution in the form of an acidic solution of cuprous chloride. This acidic solution of cuprous chloride is prepared by dissolving cuprous chloride in 20° Baume hydrochloric acid (31.45 percent hydrochloric acid). The first catalytic material may be solubilized in other solvents, such as water or 15% HCl or a combination thereof. The catalyst solution thus prepared is added to the acidizing solution in an amount required to provide a quantity of cuprous chloride.

The second catalytic sources are believed to be compounds which will dissolve in aqueous acid solution to produce iodide ions in the presence of ferric ions and which will not produce precipitates with reactive species in solution. In more specific terms the second catalyst materials are ones compatible with the aqueous acid which will produce iodide ions such as water soluble iodide salts. Potassium iodide and sodium iodide are the most preferred second catalytic sources for use in combination with the first catalytic sources.

The quantity of first catalyst material or combination of first and second catalyst materials required, wherein the ratio of first to second catalyst materials is generally around 1:1, (to enhance the ability of the ferric ion reducing agent of this invention to effectively reduce ferric ion to ferrous ion) is believed to be in the range of from about 0.001 to about 1.0 moles catalyst material per mole of ferric ion reducing agent. In situations where the quantity of ferric ion reducing agent is less than the threshold quantity, as discussed above, the minimum quantity of catalyst required to produce satisfactory reduction is in the range of from about 0.023 to about 0.035 moles catalyst material per mole of ferric ion reducing agent.

The sulfide reactant employed in this invention is particularly useful as an ingredient in an acidizing solution used to treat a sour well. The sulfide reactant combines with and ties up sulfides present in the acidizing solution to thereby

7 of metal sulfides such as ferrous sulfide can be used in all types of acid aqueous solutions comprising hydrochloric acid, formic acid, acetic acid and such acids. Preferably, the acid solution reactant is dispersed or dissolved in the acid. It may be desirable to mix an acid solution with one or more salts of the acid solution. The sulfide reactant combined with additives known to be used in acid solutions.

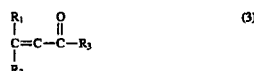
It is preferably admixed with the acid solution into the well. It is preferably dispersed or dissolved in the acid solution before the acid solution is introduced into a well to combine with sulfides present therein in the substantial absence of ferric ion. As the method is carried out, precipitation of metal sulfide, such as ferrous sulfide, zinc sulfide and lead sulfide is inhibited.

As mentioned previously, it is important that the sulfide reactant be dissolved or at least dispersed in the acid solution before the acid solution is introduced into the well by any technique known in the art. The acid solution is preferably recovered from the well after it has become substantially spent or after the well has been sufficiently treated. The spent acid can be removed from the formation via the wellbore or can be forced, through the formation to a recovery well, or can be forced over a wide area so that any precipitate that may form will have only a small detrimental effect if any.

The sulfide reactant chemically combines with sulfides present in the acid solution to thereby decrease the amount of sulfides that are capable of reacting with ferrous iron and nonferrous metals present in the solution.

The sulfide reactant includes compounds selected from the group consisting of α -unsaturated ketones, α -diketones, saturated cyclic ketones, α -unsaturated cyclic ketones and any precursors to these compounds capable of generating any of the above compounds in acid media. Such precursors include β -hydroxy ketones.

The α -unsaturated ketones of particular interest herein are compounds within the scope of the formula



wherein R_1 and R_2 are independently hydrogen, alkyl or cycloalkyl group having in the range of 1 to 6 carbon atoms per group, and benzyl groups. R_3 is an alkyl or cycloalkyl group having in the range of 1 to 6 carbon atoms per group and preferably an alkyl group and most preferably a methyl group.

The α -unsaturated ketones preferably have in the range of from about 3 to about 14 carbon atoms per molecule. Particularly preferred α -unsaturated ketones useful herein are 3-buten-2-one, 3-penten-2-one, 4-phenyl-3-buten-2-one and 5-methyl-3-penten-2-one.

The α -diketones of particular interest herein are compounds within the scope of the formulae



way that it functions in an acid solution used to treat a sour well. By suppressing or tying up sulfides dissolved in the acid cleaning solution, the sulfide reactant effectively inhibits precipitation of ferrous sulfide, zinc sulfide and lead sulfide from the solution.

In another aspect, the evolution of hydrogen sulfide gas can be prevented upon contact of ferrous sulfide scale with an acid solution, by including in the acid a quantity of the sulfide reactant of this invention.

The method of the present invention for treating a sour well comprises the steps of formulating an acidizing composition consisting essentially of an acid solution and the sulfide reactant and introducing the acidizing composition into a sour well to combine with sulfides present therein in the substantial absence of ferric ion. As the method is carried out, precipitation of metal sulfide, such as ferrous sulfide, zinc sulfide and lead sulfide is inhibited.

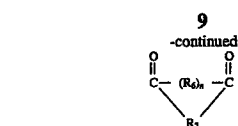
As mentioned previously, it is important that the sulfide reactant be dissolved or at least dispersed in the acid solution before the acid solution is introduced into the well by any technique known in the art.

The acid solution is preferably recovered from the well after it has become substantially spent or after the well has been sufficiently treated. The spent acid can be removed from the formation via the wellbore or can be forced, through the formation to a recovery well, or can be forced over a wide area so that any precipitate that may form will have only a small detrimental effect if any.

The sulfide reactant chemically combines with sulfides present in the acid solution to thereby decrease the amount of sulfides that are capable of reacting with ferrous iron and nonferrous metals present in the solution.

The sulfide reactant includes compounds selected from the group consisting of α -unsaturated ketones, α -diketones, saturated cyclic ketones, α -unsaturated cyclic ketones and any precursors to these compounds capable of generating any of the above compounds in acid media. Such precursors include β -hydroxy ketones.

The α -unsaturated ketones of particular interest herein are compounds within the scope of the formula

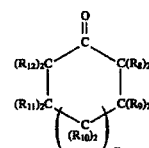


wherein R_4 and R_5 are independently alkyl and cycloalkyl groups having in the range of from about 1 to about 6 carbon atoms per group and benzyl groups. R_4 and R_5 are independently methylene groups having in the range of from about 1 to about 3 carbon atoms per group and n is an integer from 0 to about 3. R_4 and R_5 are preferably alkyl groups.

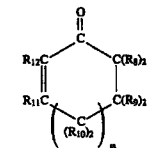
The α -diketones preferably have in the range of from about 2 to about 10 carbon atoms per molecule. The α -diketones preferably have in the range of from about 3 to about 10 carbon atoms per molecule.

Particularly preferred α -diketones and α -aldehydes useful herein are 3,4-hexanedione, 1,4-cyclohexanedione, 2-methyl-1,4-cyclohexanedione and glyoxal.

The saturated cyclic ketones and α -unsaturated cyclic ketones of particular interest herein are compounds within the scope of the formulae



and



wherein R_9 , R_{10} , R_{11} and R_{12} are independently hydrogen and alkyl groups having in the range of 1 to about 3 carbon atoms per group and m is an integer from 0 to 4.

The preferred saturated cyclic ketones and α -unsaturated cyclic ketones have in the range of from about 6 to about 11 carbon atoms per molecule.

Particularly useful of the above compounds, are cyclohexanone, 2-cyclohexenone, cyclopentanone, 4-methylcyclohexanone, 3-methylcyclopentanone, 2-cyclopentenone, 5-methyl-2-cyclohexenone, and 4-methyl-2-cyclopentenone.

Very effective control of precipitation of ferrous sulfide is achieved by this invention. The sulfide reactant inhibits precipitation of ferrous sulfide by combining with sulfides present in the acid solution to decrease the amount of sulfides capable of reacting with any ferrous iron also present therein.

Additives can be included in the acid composition of this invention. For example, one or more surface active agents can be employed to improve the dispersion of the components in the acid solution. Surface active agents are particularly useful when relatively long chain components are used in the acid solution. The surface active agents can be blended directly with the components by themselves or combined with the acid solution. Alternatively, the surface active agent or agents can be admixed with the acid solution before the

components are added thereto. The agent or agents should be used in amounts sufficient to thoroughly disperse or dissolve the components in the acid solution. Examples of surface active agents that can be used are ethoxylated nonylphenols, fatty amines, ethoxylated fatty amines, quaternary fatty amines and ethoxylated quaternary fatty amines.

Separation of the components from, or lack of sufficient dispersion thereof, in the acid solution may occur in some instances. Such lack of dispersion may result in lower efficiency. Accordingly, use of surface active agents, as above described, may be required to help produce sufficient dispersion to avoid precipitation. It is believed that sufficient dispersion may also be obtained by constant agitation or mixing of the acid solution and the components. Satisfactory agitation is thought to be provided by turbulent flow within the tubular goods in a well. A combination of mechanical mixing and the use of surface active agents may also be employed herein to obtain sufficient dispersion.

Other additives that can be combined with the sulfide reactant in the compositions of the present invention include corrosion inhibitors, pH control additives, fluid loss additives, nonemulsifying agents, reducing agents, such as the previously described ferric ion reducing agent, oxygen scavengers, catalyst, such as the previously described ferric ion reducing agent catalyst and mutual solvents.

Oxygen scavengers can be used to reduce the amount of oxygen present in the acid solution to inhibit formation of ferric iron by oxidation of ferrous iron. Compounds such as erythorbic acid and hydroxylamine complex serve as both iron reducing agents and oxygen scavengers. Erythorbic acid also acts as an iron complexing agent.

A suitable mutual solvent for use in the present invention is ethylene glycol monobutyl ether ($C_6H_{14}O_2$). Ethylene glycol monobutyl ether helps solubilize hydrophobic components in the solution.

The aqueous acid solution useful herein includes mineral acids, organic acids and mixtures thereof. Hydrochloric acid and hydrofluoric acid are examples of mineral acids known to be useful in acidizing and are particularly useful herein. Examples of organic acids particularly useful herein are formic acid, acetic acid and propionic acid.

Other acids useful herein include sulfonic acid, fluoboric acid, citric acid, glycolic acid and lactic acid.

Mixtures of acids including mixtures of organic acids, mixtures of mineral acids and mixtures of mineral acids and organic acids are useful herein.

Hydrochloric acid and acid solutions comprised of hydrochloric acid are preferred.

Strong acids are preferred.

Reduction of the ferric iron present in the acidizing solution does decrease sludging. The addition of surfactants can further decrease sludging when used in combination with the ferric ion reducing agent of this invention to thereby decrease or prevent plugging of the formation by sludge. Such surfactants include corrosion inhibitors, and dodecylbenzenesulfonic acid. The specific surfactant and corrosion inhibitor additives will be dependent upon the specific crude oil, formation characteristics, formation type and temperature of said environment in which the composition is used.

The surfactant additives not only aid in reducing sludging, but also facilitate the separation of the produced aqueous and hydrocarbon fluids.

The following examples are provided in order to help provide a clear understanding of the compositions and method of the present invention. The examples are presented to illustrate certain specific embodiments of the invention, but they are not to be construed so as to be unduly restrictive of the scope or spirit thereof.

11

EXAMPLE 1

Runs 6A and 6B show that the rate of reduction can be increased by increasing the concentration of thioglycolic acid.

Runs 6B and 6C show that the rate of reduction can be substantially increased by addition of a very small quantity of catalyst.

Referring to Runs 1-5, 6C and 6D of Table I it is evident that thioglycolic acid, when used in combination with cuprous ion, such as supplied by cuprous chloride, can be used in quantities less than required in the absence of cuprous ion to effectively reduce ferric ion.

It is thus seen that ferric ion can be reduced by thioglycolic acid alone and that reduction can be enhanced by cuprous ion in combination with the ferric ion reducing agent, or by increasing temperature or both.

indicated the tests were conducted at atmospheric pressure.

were analyzed for ferric ion content. e provided in Table I below.

12

EXAMPLE 2

Laboratory tests were conducted to determine the effect of ferric ion on sludge formation and the ability of Thioglycolic

TABLE I

Thioglycolic acid*			Cuprous Chloride		Reduction	Moles cuprous chloride		Residual Fe ³⁺
ml	gm	mole	gm	mole	to Fe ³⁺	mole thioglycolic acid	mg/L	
0.31	0.411	0.00446	0.002	0.0000202	No	0.00453	—	
0.31	0.411	0.00446	0.004	0.0000404	No	0.0091	—	
0.31	0.411	0.00446	0.006	0.0000606	No	0.0135	—	
0.5	0.625	0.0072	0.006	0.0000606	Yes ¹	0.00841	0	
0.31	0.411	0.00446	0.01	0.000101	No	0.0226	—	
0.31	0.411	0.00446	0.0153	0.000155	Yes ²	0.0348	0	
0.31	0.411	0.00446	0	0	Yes	0	0 ¹¹	
0.4	0.53	0.00575	0	0	Yes	0	0 ¹²	
0.4	0.53	0.00575	0.0015	0.000015	Yes	0.00261	0 ¹³	
0.4	0.53	0.00575	0.575	0.00575	Yes ³	1.0	0	
0.9	1.1925	0.0129	—	—	Yes ⁴	—	0	
0.9	1.1925	0.0129	—	—	Yes ⁵	—	<100	
0.9	1.1925	0.0129	—	—	Yes ⁶	—	<250	
3.6	4.77	0.0518	—	—	Yes ⁷	—	0	
3.6	4.77	0.0518	—	—	Yes ⁸	—	<50	
3.6	4.77	0.0518	—	—	Yes ⁹	—	<250	
3.6	4.77	0.0518	—	—	Yes ¹⁰	—	100	
							to	
							250	

acid: 1.325 gm/ml (97% by weight).

thioglycolic acid: 92.12

ed to the solution of Run 3A after it was seen that no reduction had occurred in Run 3A. After addition of more reduction rapidly occurred with no residual Fe³⁺ detected in less than 1 minute.

to ferric ion in less than 2 minutes.

ically instantaneously reduced to ferric ion.

ric ion in less than one minute.

al Fe³⁺ in less than one minute.

180° F. after adding 2500 mg/L Fe³⁺ to Run 8A. After 10 minutes the residual Fe³⁺ was less than 250 mg/L.

ric ion in less than one minute.

al Fe³⁺ in less than one minute.

72° F. the amount of residual Fe³⁺ was between 100 and 250 mg/L.

in about 97 minutes.

in about 50 minutes.

stantaneously.

5A, 6B, 7, 8A, 8B, 9, 10, 11, and 12 of that thioglycolic acid is an effective

ferric ion at temperatures at least as low

presence of any cuprous ion. Comparing

shows that ferric ion can be reduced by

re (Run 8B) or increasing thioglycolic

acid with cuprous chloride catalyst to reduce or eliminate the affect.

Three tests were carried out on each crude oil.

Test Procedure*

A. Mix acid solutions

1. 50 mL 15% HCl with no Fe³⁺

2. 50 mL 15% HCl with 5,000 mpL Fe³⁺

13

3. 50 mL 15% HCl with 5,000 mpL Fe³⁺, 0.4 mL thioglycolic acid and 1.5 mL CuCl₂ concentrate (concentrate: 1.02g CuCl₂ in 100 mL 20° Be HCl)

B. Add 50 mL crude oil to acid solution and shake.

C. Place crude oil and acid solution in heating bath (194° F.) for 20 minutes.

D. Vacuum filter results from "C" through pre-weighed Whatman 934-AH paper.

E. Wash filter cake with 100 mL hot water (194° F.).

F. Vacuum oven dry and weigh. Record results.

* no antisludging additives were used

Table II lists recorded results.

TABLE II

SLUDGE TESTING

Crude Oil Formation	1	2	3
	O Fe ³⁺ grams sludge	5,000 mpL Fe ³⁺ grams sludge	5,000 mpL Fe ³⁺ /RA ¹ grams sludge
Bigory	1.21	2.02	0.81
Nisku Creek	1.27	1.34	1.05
Keg River	1.74	2.07	1.35
Musking	1.37	1.60	0.83

¹RA is the reducing agent, thioglycolic acid and cuprous chloride.

Column 1 shows sludge produced by 15% HCl alone. This serves as a base line number. Column 2 shows the effect of 5,000 mg/L ferric iron in the acid. Clearly, these oils show iron enhanced sludging characteristics in varying degrees. Column 3 shows results produced with the acid composition of this invention. The results show the thioglycolic acid/cuprous chloride additive to be very effective in reducing sludging caused by ferric iron.

EXAMPLE 3

Laboratory tests similar to those performed in Example 1 were conducted to determine the ability of cuprous chloride to aid in the reduction of a total of 12,500 mg/L of Fe³⁺ by a relatively large concentration of thioglycolic acid (0.0129 moles). The test conditions and chemicals used were the same as those used in Example 1. The results should be compared with Run 7 and Run 8A of Example 1.

Ingredient	Recipe	
	Run 1	Run 2
15% HCl	50 ml	50 ml
97% Thioglycolic acid	0.9 ml	0.9 ml
Fe ³⁺	*	*
CuCl ₂	0	0.00073 moles
mole ratio	0	0.0566

*Fe³⁺ as standard Ferric ion solution (see Example 1), was added in 5 aliquots of 2,500 mg/L Fe³⁺ each until a total of 12,500 mg/L Fe³⁺ had been added.

In Run 1 the catalyst was not employed. The reduction slowed considerably after a concentration of 7,500 mg/L Fe³⁺ had been added. With a total of 12,500 mg/L Fe³⁺ the thioglycolic acid had failed to completely reduce the Fe³⁺ to Fe²⁺ after more than eight hours.

In Run 2 the catalyst was employed. The Fe³⁺ was substantially instantaneously reduced to Fe²⁺ as each aliquot was added.

Furthermore, Example 3 illustrates catalytic enhancement at thioglycolic acid concentrations greater than the threshold value of 0.08%.

14

EXAMPLE 4

Laboratory tests were conducted to determine the efficiency of thioglycolic acid with a cuprous chloride catalyst to reduce ferric iron in sour gas well environment.

Test Procedure:

A. An acid solution having the following components was prepared.

1. 100 ml 15% HCl
2. 0.45 grams ferrous chloride (3.58 mmoles)
3. 0.675 grams thioacetamide (8.98 mmoles)
4. 1 ml thioglycolic acid (97%) (13.95 mmoles)
5. 1 ml cuprous chloride concentrate. Cuprous chloride concentrate was prepared by dissolving 4 grams of cuprous chloride in 100 ml 20° Be HCl.

B. Heat acid solution to 175° F. At this temperature hydrogen sulfide was generated from thioacetamide. The presence of hydrogen sulfide in the acid solution simulated sour gas well conditions.

C. Cool acid mixture to room temperature and treat with the ferric iron concentrate provide in Example 1.

Results:

The quantity of ferric iron reduced was 9,000 mg/L without the production of sulfur and only very small quantities of cupric sulfide produced.

Example 4 illustrates that thioglycolic acid combined with a cuprous ion catalyst will successfully reduce ferric to ferrous iron in a sour gas environment as well as prevent precipitation of elemental sulfur by eliminating the ferric iron reaction with hydrogen sulfide.

EXAMPLE 5

Laboratory tests were conducted to illustrate that the combination of thioglycolic acid with cuprous chloride catalyst effectively reduces ferric iron generated by the dissolution of Fe₂O₃ (hematite) by 15% HCl at elevated temperatures.

Test Procedure:

A. An acid solution having the following components was prepared.

1. 90 ml 15% HCl
2. 7.2 ml thioglycolic acid (103.56 mmoles)
3. 3 ml cuprous chloride concentrate (0.12 grams CuCl₂). Cuprous chloride concentrate was prepared by dissolving 4 grams of cuprous chloride in 100 ml 20° Be HCl.
4. 7.7 grams Fe₂O₃ (96.4 mmoles of ferric iron)

B. While stirring, the acid solution was heated to 175° F.

Results:

Within 15 minutes, all Fe₂O₃ had dissolved. The resulting solution was clear and colorless indicating a visual absence of ferric iron. The amount of ferric iron reduced was 53,850 mg/L or about a 93% yield.

EXAMPLE 6

Laboratory tests were conducted to determine the ferric ion reduction rate enhancement in acid solutions of 28%, 20% and 15% HCl using a combination of the first and second catalytic materials with 97% thioglycolic acid. The results for runs 1-12 are provided in Table III. The iron concentration in Example 6 was the same as Example 1.

TABLE III

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	15	15	28	28	28	28	28	28
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.6
0	.067	.134	0	.067	.134	0	.134	0
0	1:1	1:2	0	1:1	1:2	0	1:1	0
0	7500	7625	250	3750	4500	250	5125	6125
10			11			12		
20			20			20		
1			1			1		
0.04			0.04			0.04		
0			0.067			0.134		
0			1:1			2:1		
5250			7275			7500		

EXAMPLE 7

Experiments were conducted to illustrate the effect of acid and cuprous chloride catalyst at various concentrations in reducing ferric to ferrous iron. The results are illustrated in mg/L. The total volume was 100 ml. The iron concentration in the solution was as Example 1.

TABLE IV

(moles)	7.5% HCl	15% HCl	20% HCl
8	1500	1000	750
57	2875	2500	2125
63	4375	3300	3375
4	5875	4500	4000
3	6875	6750	5250

It was found that reduction of ferric to ferrous iron in combination with cuprous chloride was more effective at lower acid strengths. In other words, the greater the reduction, the greater the reduction.

EXAMPLE 8

The purpose of this example is to determine the ability of certain compounds to inhibit the formation of ferrous sulfide precipitate in the presence of live acid and in the absence of air. The test procedure is conducted under high pressure/high temperature, anaerobic conditions in a See Through Cell without agitation of cell contents and in the absence of a chemical dispersant or mutual solvent.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

0.02 moles of the compound to be tested. Close the vessel and immerse it in an oil bath preheated to 200° F.

3. Vigorously stir the contents of the vessel for 2 hours, then remove the vessel from the bath and allow it to cool to ambient temperature.

4. Pour the contents of the vessel into a 125 milliliter separatory funnel, and slowly add the contents to a stirring slurry consisting of 25 grams of CaCO₃ in 50 milliliters of deionized water.

5. After the addition is complete, let the mixture stand an additional 12 hours.

6. Extract the mixture three times with 100 milliliter aliquots of ether, and separate and combine the organic phase produced by each extraction. Add several grams of anhydrous MgSO₄, cap the solution and set aside for 24 hours.

7. Filter the extract phase to remove drying agent and concentrate the product by roto-evaporation.

8. Analyze the product for carbon, hydrogen and sulfur and calculate yield, as described above.

The results of the tests are reported in Table V, below.

TABLE V

Compound Tested	Sulfide Reactant Activity			
	% C	% H	% S	Yield
methylcyclohexanone	*	*	*	0
acetone	*	*	*	0
3-octanone	69.0	11.7	0.4	2
pinacolone	*	*	*	0
acetylacetone	*	*	*	0
1,4-cyclohexanedione	59.0	6.7	13.0	13
3,4-hexanedione	50.6	7.8	28.0	64
cyclohexanone	70.1	10.1	1.4	5
2-cyclohexenone	65.3	8.2	4.5	16
propylphenone	77.0	7.6	0.1	1
4-phenyl-3-butenone	72.6	7.4	8.4	43
methylvinylketone	53.3	7.4	29.2	69
pentanone mixture*	58.3	9.0	18.5	62
mesityl oxide	49.0	7.6	11.3	40
5-methyl-3-hexenone	55.2	8.4	3.5	14

Note: An asterisk (*) in the table indicates that analysis for the component was not made.
*70/30 mixture of 3-pentanone-2-one/mesityl oxide

Referring to Table V, it is evident that certain compounds were very active in the removal of sulfide ion from live acid. Examination of the results clearly shows that specific struc-

tural attributes were necessary to produce the desired reactivity. It was found that α -unsaturated ketones, α -diketones, cyclic saturated and cyclic α -unsaturated ketones and cyclic diones would react with hydrogen sulfide in live acid. Saturated straight chain and/or branched chain ketones failed as did arylalkyl ketones and α , γ -diones.

EXAMPLE 9

The purpose of this example is to determine the ability of certain compounds to inhibit the formation of ferrous sulfide precipitate in the presence of live acid and in the absence of air. The test procedure is conducted under high pressure/high temperature, anaerobic conditions in a See Through Cell without agitation of cell contents and in the absence of a chemical dispersant or mutual solvent.

The test results, which are shown in Table VI, note the presence of iron sulfide precipitate and whether the compound tested did or did not separate from the acid.

PROCEDURE FOR ANAEROBIC IRON/SULFUR CONTROL STUDIES

Preparation of standard acid and iron solutions

Standard 15% acid solutions are prepared with reagent grade hydrochloric acid and deionized water. Prior to making the solution, the water is deoxygenated by purging it with nitrogen gas for at least two hours.

Iron(II) solutions are prepared with deoxygenated water and anhydrous iron(II) chloride. The anhydrous iron salt is weighed in a glove bag and loaded into a Schlenk tube. Water is added via syringe or pipet. The resulting solution is stored in a Schlenk tube and kept under nitrogen at all times. Preparation of See-Through cell and pressure addition funnel

The Cell is assembled in the usual manner after being charged with Icelandic Spar (calcium carbonate) and preheated to 200° F. The Cell is then pressurized to 200 psi with nitrogen and vented five times to remove oxygen. The Cell is then pressurized to 200 psi with nitrogen. The pressure addition funnel is connected to the Cell and purged by opening the main valve of the cell and bleeding nitrogen into the funnel. After several minutes of purging, the main valve is closed and the funnel capped with a rubber septum until used. The nitrogen connection to the funnel is purged to remove oxygen before attachment to the system. The reaction mixture, as prepared below, is injected onto the Icelandic Spar during which time the Cell pressure is quickly raised to 500 psi.

Preparation of the reaction mixture

The required quantity of 15% HCl is poured into a Schlenk tube which has been evacuated and back-filled with nitrogen gas. A teflon coated magnetic stir bar is added and the vessel capped. The tube is immersed in an ice bath and allowed to cool for ten minutes then subjected to dynamic vacuum for fifteen minutes to remove all dissolved oxygen from the solution. The tube is then back-filled with nitrogen and opened with a vigorous flow of nitrogen being maintained at all times. Next, a pipet is thoroughly flushed with nitrogen and used to transfer an aliquot of concentrated Iron(II) solution into the tube. Finally, the sulfide reactant and all remaining components are added and the mixture stirred until homogeneous. The solution is transferred to the prepared reaction vessel via a preflushed syringe. The syringe must have a Teflon™ needle as stainless steel is quickly corroded by the strong halo-acid.

When reaction is complete and the acid has spent then observations are made, the observed results are recorded in Table VI, below.

TABLE VI

High Temperature/High Pressure Cell Reactions*		
Sulfide Reactant	Amt. of Iron Sulfide Formed	Separation
none	very large	N/A
mesityl oxide	small	yes
methylvinylketone	none	no

*15% HCl, 5,000 mg/L Fe (II), 2% sulfide reactant, TAA (thioacetamide) at 1:1 with respect to iron, 500-700 psi, 200° F., 6 hrs.

Referring now to Table VI, the following observations may be made. Methylvinylketone gave excellent results. No separation occurred and no iron sulfide formed. The spent acid solution was clear and colorless.

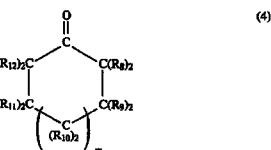
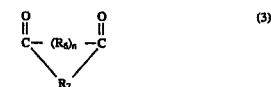
Problems were encountered with mesityl oxide. This material separated immediately and therefore was not in the live acid solution when H₂S was generated. The experiment failed to completely prevent formation of iron sulfide as a small quantity formed using mesityl oxide.

It will be clear that the present invention is well adapted to carry out the objects and attain the ends and advantages mentioned as well as those inherent therein. While a presently preferred embodiment of the invention has been described for purposes of this disclosure, numerous changes may be made which will readily suggest themselves to those skilled in the art and which are encompassed within the spirit of the invention disclosed and as defined in the appended claims.

What is claimed:

1. A method of controlling the precipitation of sulfides from an acidic solution containing sulfides comprising:

contacting said acidic solution containing sulfides with a sulfide reactant wherein said sulfide reactant is selected from the group consisting of compounds of the following formulae:



785
223

5,622,919

23

an integer having a value from 0 to 3,
ger having a value from 0 to 4.
claim 15 wherein the sulfide reactant
group consisting of α -unsaturated
saturated cyclic ketones and α -unsat- 5
rein said sulfide reactant is present in
an amount effective to prevent the
sulfides.
claim 15 wherein said sulfide reactant
unt in the range of from about 0.5 to 10
volume of said acid solution.

24

18. The method of claim 15 wherein said sulfide reactant
is methyl vinyl ketone.
19. The method of claim 15 wherein said reducing agent
is selected from the group consisting of thioglycolic acids,
salts of thioglycolic acids and esters of thioglycolic acids.
20. The method of claim 15 wherein said reducing agent
is thioglycolic acid.

* * * * *

270



Publication number: **0 599 474 A2**

EUROPEAN PATENT APPLICATION

or: 93308173.9

Int. Cl.⁵ **E21B 43/26, E21B 37/06**

0.93

US 949659

of application:
94/22

acting States:

THORNTON COMPANY

ma 73533(US)

Michael

ma 73533(US)

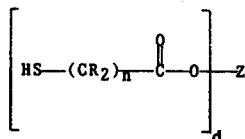
, Tommy R.

Duncan, Oklahoma 73533(US)
Inventor: Harms, Weldon M.
Route 2, Box 76
Duncan, Oklahoma 73533(US)
Inventor: Lane, Jr., James L.
511 North 11th Street
Duncan, Oklahoma 73533(US)
Inventor: King, Karen L.
Route 1, Box 16D
Duncan, Oklahoma 73533(US)

Representative: Wain, Christopher Paul et al
A.A. THORNTON & CO.
Northumberland House
303-306 High Holborn
London WC1V 7LE (GB)

In aqueous well fracturing fluids.

ned in a fracturing fluid is prevented from precipitating or otherwise disadvantageously
thioalkyl acid compound to the fracturing fluid. The thioalkyl acid compound reduces ferric
ch remains in solution at pH levels below about 7.5. The thioalkyl acid compound has the



from 1 to 10; Z is R or M; R is hydrogen, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ or $-(\text{CH}_2)_x\text{C}_6\text{H}_5$ wherein
from 1 to 8; M is sodium, potassium, ammonium, calcium, magnesium or $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$; and d is
1 or 2 when Z is M to match the valence of M.

EP 0 599 474 A2

This invention broadly relates to fracturing subterranean well formations to stimulate the production of oil and/or gas therefrom and, more particularly, to controlling iron in aqueous well fracturing fluids to prevent the formation of iron precipitates therein as well as to prevent other undesirable iron reactions.

The stimulation of oil and/or gas production from subterranean formations by fracturing the formations is well known to those skilled in the art. Generally, a fracturing procedure is carried out by pumping a fracturing fluid into the formation at a rate and pressure such that the formation is hydraulically fractured. The fractures are extended in the formation by continued introduction of fracturing fluid therein, and the fractures so formed are often propped open by propping agent, e.g. sand, deposited therein. Also, depending upon the type of rock making up the formation, the fracture faces can be etched with acid to form flow channels therein. Once the fractures have been formed, propping agent has been deposited therein and/or flow channels have been formed in the faces of the fractures, the hydraulic pressure exerted on the formation is released which causes the fracturing fluid to reverse flow out of the formation and the fractures to close leaving permeable passages therein through which oil and/or gas flows from the formation to the wellbore.

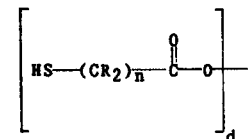
A problem which can be encountered if the fracturing fluid contains dissolved iron is the precipitation of iron compounds such as ferric hydroxide therefrom. Such precipitates can plug or reduce the permeability of the fractured formation whereby the fracturing procedure results in a reduction of oil and/or gas production instead of an increase of such production.

Another problem which can be caused by the presence of dissolved iron in a fracturing fluid comprised of a gelled aqueous polymer solution is the undesirable ferric ion cross-linking of the hydrated polymer whereby the viscosity of the fracturing fluid is undesirably increased and/or inconsistent.

While iron precipitate control additives have been developed and used heretofore, the presence of such additives in viscosified aqueous fracturing fluids can significantly hasten the destruction of the viscosifying hydrated polymer in the fluids and prevent or impede the successful completion of a fracturing procedure.

We have now devised an improved method of controlling iron in an aqueous fracturing fluid whereby ferric iron therein is reduced to ferrous ion which remains in the fracturing fluid without precipitates being produced therefrom.

According to the present invention, there is provided a method of controlling iron in an aqueous fracturing fluid having a pH below 7.5, which method comprises adding a ferric ion reducing agent to said fracturing fluid in an amount sufficient to reduce ferric ion contained therein to ferrous ion, said ferric ion reducing agent being a compound of the general formula:



wherein n is an integer from 1 to 10; Z is R or M; R is hydrogen, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ or $-(\text{CH}_2)_x\text{C}_6\text{H}_5$ wherein x is 0 or an integer from 1 to 6; M is sodium, potassium, ammonium, calcium, magnesium or $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$; and d is 1 when Z is R, or d is 1 or 2 when Z is M to match the valence of M.

By the method of the invention, iron contained in an aqueous fracturing fluid having a pH below about 7.5 is controlled by adding a ferric ion reducing agent to the fracturing fluid in an amount sufficient to prevent the precipitation of ferric compounds or the undesirable cross-linking of polymer in the fracturing fluid. Also, the ferric ion reducing agents of this invention generally do not bring about fracturing fluid viscosity loss to as great a degree as prior art iron control agents used heretofore. The term "controlling" and similar terms when used herein in relation to iron contained in a fracturing fluid mean that ferric iron is reduced to ferrous iron and the pH of the fracturing fluid is maintained below about 7.5 whereby ferrous iron precipitates are not formed.

Ferric iron can find its way into aqueous fracturing fluids in various ways, the most common of which are by way of the water used in forming the fracturing fluid or by the reaction of the formed fracturing fluid with iron containing compounds in the formation being fractured. When ferric iron (+3 oxidation state) exists in the fracturing fluid, it starts to form ferric hydroxide precipitate when the pH of the fluid increases to about 2.5, and it is completely precipitated when the pH reaches about 3.5. Ferrous iron (+2 oxidation state) on the other hand, remains in solution to a pH up to about 7.5.

g fluid compositions of this invention are basically comprised of an aqueous solution, e.g. a polymer solution or a cross-linked gelled aqueous polymer solution, and the ferric ion. The compositions may also include one or more buffering agents to help maintain the pH of the fluid below about 7.5, preferably in the pH range of from about 1 to about 5. In addition, the compositions may include one or more other agents often added to well treatment fluids including additives to remove hydrogen sulfide therefrom. Also, when the formation being fractured contains reactive sulfides, the compositions may include one or more agents for preventing the precipitation of ferrous sulfide.

A ferric ion reducing agent is a compound of the above formula wherein n is 1, d is 1 and Z is a thiol group. A preferred ferric ion reducing agent is thioglycolic acid. Other reducing agent which may be used include, for example, α -methylthioglycolic acid, methylthioglycolate, α,α -dimethylthioglycolic acid, α -methylthioglycolate, benzylthioglycolate, α -benzylthioglycolic acid, ammonium hydroxylammonium thioglycolate, calcium dithioglycolate, β -thiopropionic acid, methylsodium- β -thiopropionate and thiomalic acid.

The use of ferric ion reducing agent effective to reduce substantially all of the ferric ion contained in a fracturing fluid composition of this invention depends on the temperature of the environment. A satisfactory rate of reduction is provided by an amount of ferric ion reducing agent which will produce the required reduction in about 1 hour. Generally, the ferric ion reducing agent is added with a fracturing fluid in a minimum amount of about 0.01% by volume of the fracturing fluid and an amount of about 8% by volume of the fracturing fluid.

Aqueous solutions can be utilized for forming the fracturing fluid compositions of this invention. Typically, the aqueous solution is comprised of water having one or more viscosity increasing agents dissolved therein. Examples of commonly utilized such polymers are polysaccharides, mannan polymers, glucomannan polymers and their derivatives. Typical of such polymers are guar derivatives and modified cellulose such as hydroxyethylcellulose, carboxymethylcellulose and other cellulose derivatives. Synthetic polymers can also be utilized examples of which are polyacrylamides, poly-2-amino-2-methyl propane sulfonic acid and others. The polymer is added to the aqueous solution in an amount in the range of from about 0.1% to about 2% by weight to thereby produce a gelled aqueous polymer fluid having an apparent viscosity in the range of from about 2 cp to about 200 cp as determined using a Fann Model 50 viscometer. The particular amount of the polymer depends upon the conditions of the well to be fractured and other factors well known in the art.

In addition, aqueous polymer solutions can be cross-linked to increase their viscosity by the addition of a cross-linking compound thereto. Typical such cross-linking compounds are organic chelates of iron, aluminum or other multivalent metals. The selection of an appropriate cross-linking compound depends upon the particular polymer used, and the amount of cross-linking compound depends upon the conditions and other factors. Generally, a cross-linking compound is added to an aqueous solution in an amount in the range of from about 0.0005% to about 1.2% by weight of the solution to produce a cross-linked gelled aqueous polymer fluid having a viscosity in the range of from about 40 cp to about 200 cp as determined using a Fann Model 50 viscometer.

In addition, the gelled aqueous polymer fracturing fluid and/or gelled aqueous cross-linked polymer fluid must have a pH below about 7.5 to prevent the precipitation of ferrous compounds. The pH of the fracturing fluid composition can be adjusted if necessary using acids, buffering agents, or a combination of acids and bases. Preferably, the pH of the fracturing fluid is adjusted to a level in the range of from about 1 to about 5 and a buffering agent selected from the group consisting of carbonic acids, e.g., acetic or formic acid, acid salts, e.g., ammonium bisulfite and inorganic acids, e.g., sulfuric acid is added to the fracturing fluid to maintain the pH within that range. A buffering agent is formic acid.

The compositions and additives that can be combined with the compositions of the present invention include, for example, surfactants or scavengers such as aldehydes or ketones, surfactants, corrosion inhibitors, biocides, non-emulsifying agents and mutual solvents. Such components and additives are well known to those skilled in the art, and their use depends on the conditions of the formation to be fractured and other factors.

To further illustrate the methods and compositions of the present invention, the following examples are given.

Example 1

A quantity of an aqueous treatment fluid recovered from the Antrim Shale formation containing ferric hydroxide precipitate (80 ppm ferric ion) was obtained having a pH of 6.26. The aqueous suspension of ferric hydroxide was divided into samples and various iron control additives including a ferric ion reducing agent of this invention were added to the samples in quantities equivalent to 20 pounds (9.08kg) of additive per 1000 U.S. gallons (3.79m³) of aqueous suspension. The ferric ion reducing agent of the present invention used was thioglycolic acid and the other additives were prior art iron control additives, namely, citric acid, hydroxylamine and the ferric ion reducing composition described in United States Patent No. 4,683,954 issued on August 4, 1987, i.e., a mixture of hydroxylamine hydrochloride, gluconodeltalactone and a catalytic amount of cuprous ion.

The samples containing the additives were heated from ambient to 125 °F (51 °C) over a time period of about 1 hour. None of the prior art additives reacted with the aqueous ferric hydroxide suspension which retained its original opaque orange color. The sample to which the thioglycolic acid was added reacted whereby the ferric ion in the precipitate was reduced to ferrous ion and dissolved. As the reaction took place, the suspension was converted from opaque orange to a clear colorous solution.

Example 2

An aqueous fracturing fluid containing a guar gum viscosifying polymer in an amount of about 0.36% by weight of the aqueous polymer solution was prepared having a viscosity of 19.5 cp (0.195 Pa s) as determined by a Fann Model 50 viscometer. The polymer solution was divided into two test samples, to one of which was added thioglycolic acid in an amount of 0.05% by weight of the resulting solution. The ferric ion reducing composition described in U.S. Patent No. 4,683,954 issued on August 4, 1987, i.e., a mixture of hydroxylamine hydrochloride, gluconodeltalactone and a catalytic amount of cuprous ion was added to the other polymer solution sample in an amount of about 0.12% by weight of the resulting solution. The viscosities of the test samples containing the additives were continuously monitored over time after the addition of the additives utilizing a Fann Model 50 viscometer at 300 rpm. The results of the tests are set forth and compared in the Table below.

TABLE

Additive Effect on Fracturing Fluid Viscosity

Additive	Additive Quantity, % by wt.	Initial	Viscosity, cp (Pa s)							
			4 min.	5 min.	7 min.	9 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.
Additive of this Invention ¹	0.36	19.5 (.0195)	19.5 (.0195)	19.0 (.019)	19.0 (.019)	19.0 (.019)	18.5 (.0185)	18.5 (.0185)	18.0 (.018)	18.0 (.018)
Prior Art Additive ²	0.36	19.5 (.0195)	19.0 (.019)	18.5 (.0185)	18.0 (.018)	17.5 (.0175)	15.5 (.0155)	14.0 (.014)	12.0 (.012)	11.0 (.011)

¹ Thioglycolic acid

² hydroxylamine hydrochloride-gluconodeltalactone-cuprous ion additive of U.S. Patent No. 4,683,954

From Table I it can be seen that the ferric ion reducing additive of the present invention causes viscosity reduction to a substantially lesser degree than does the prior art additive tested.

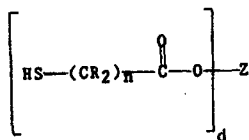
Claims

1. A method of controlling iron in an aqueous fracturing fluid having a pH below 7.5, which method comprises adding a ferric ion reducing agent to said fracturing fluid in an amount sufficient to reduce ferric ion contained therein to ferrous ion, said ferric ion reducing agent being a compound of the

228 226

EP 0 599 474 A2

ula:



n is an integer from 1 to 10; Z is R or M; R is hydrogen, $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{COOH}$ or $-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{COO}^-$; x is 0 or an integer from 1 to 6; M is sodium, potassium, ammonium, calcium, or $\text{H}_3\text{N}^+\text{OH}$; and d is 1 when Z is R, or d is 1 or 2 when Z is M to match the valence of M.

According to claim 1, wherein the reducing agent is added to the aqueous fracturing fluid in an amount of from 0.01% to 8% by volume of said fracturing fluid.

According to claim 1 or 2, wherein n is 1, d is 1 and Z is R.

According to claim 1, 2 or 3, wherein the reducing agent is thioglycolic acid.

According to claim 1, 2, 3 or 4, wherein the aqueous fracturing fluid is a gelled aqueous polymer solution, a cross-linked gelled aqueous polymer solution, or an emulsion or foam containing a cross-linked gelled aqueous polymer solution.

According to claim 5, wherein the fracturing fluid is a gelled aqueous polymer solution containing a cross-linked gelled aqueous polymer in an amount of from 0.1% to 2% by weight of said solution.

According to any of claims 1 to 6, which further comprises adding a buffering agent to the fracturing fluid to maintain the pH of said fracturing fluid in the range from 1 to 5.

According to claim 7, wherein the buffering agent is carbon dioxide, an organic acid, an acid anhydride, or a salt of an organic acid.

According to claim 8, wherein the buffering agent is formic acid.

Method of fracturing a subterranean well formation wherein there is used a fracturing fluid made by any of claims 1 to 8.

228