

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

① SOLICITUD DE:

___ Corrección de Error Material X 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. 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

**"COMPOSICIONES DE HIDROCARBUROS
LÍQUIDOS GELIFICADOS PARA EL
TRATAMIENTO DE FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS"**

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. **06-64,023**

Fecha: **22 de agosto de 2.006**

⑦ Anexos:

- X Comprobante de pago de la tasa
___ Poderes, si fuere el caso.
___ Certificado de Existencia y Representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

⑧ NOMBRE **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

FIRMA 
C.C. 17'192.062 de Bogotá T.P. 50.007

131 3

COMPOSICIONES DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS GELIFICADOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS

1. Campo de la Invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de hidrocarburos líquidos gelificados para el tratamiento de formaciones subterráneas de pozos perforados y métodos para su preparación.

2. Descripción de la Técnica Anterior

10 Hasta ahora, los hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad han sido utilizados para el tratamiento de formaciones subterráneas de pozos perforados, por ejemplo, en tratamientos de estimulación de fracturas hidráulicas. En éste tipo de tratamientos, un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado de alta viscosidad que tenga un material de apuntalamiento particulado, (por ej: arena, que esté suspendido allí,) es bombeado a través de una perforación
15 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 apuntalamiento suspendido es depositado en las fracturas cuando el fluido de fracturación de hidrocarburo gelificado se rompe y se regresa a la superficie. El material de apuntalamiento sirve para prevenir que las fracturas formadas se
20 cierren, con lo cual quedan canales conductores a través de los cuales los fluidos producidos pueden fluir rápidamente al pozo.

25 Hasta ahora, las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfónico han sido utilizados como agentes de gelificación para formar fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado de alta viscosidad. Este tipo de fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados tiene incluidos un material de apuntalamiento de fracturas y rompedores retardados para hacer que los fluidos de fracturación se rompan, en fluidos relativamente delgados, con lo

cual, el material de apuntalamiento es depositado en las fracturas formadas y se vuelve a producir el fluido de fracturación. Descripciones de dichos fluidos de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado 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 gelificados que describen las anteriores patentes utilizan sales metálicas polivalentes de hierro férrico o aluminio de ésteres de ácido fosfónico como agentes de gelificación y rompedores retardados, tales como óxido duro de magnesio quemado (magnesio oxidado mediante llama), el cual es lentamente soluble en agua.

Si bien, los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados 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 gelificación, como la sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico. Es decir, en los últimos años, el taponamiento de torres de refinería que procesan petróleo proveniente de formaciones fracturadas, con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados, 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 gelificación. Los ésteres de fosfato contribuyen con la formación de fósforo volátil, el cual se condensa en las bandejas de las torres 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 necesitan métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelificados que cuando se rompan y sean refinados, reduzcan sustancialmente el fósforo volátil en las torres de destilación, agentes de gelificación mejorados de hidrocarburo líquido y composiciones mejoradas de hidrocarburo líquido gelificado. Más específicamente, en la fracturación de formaciones subterráneas productoras de petróleo, en áreas donde el fósforo

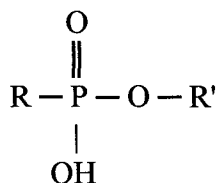
233 3 224

volátil es un problema en las refinerías, por lo cual existe la necesidad de reducir la producción de fósforo 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 gelificados de fracturación de petróleo que se usen. Concentraciones de CO₂ tan altas como 40-50% son comúnmente usadas en fluidos gelificados de fracturación de petróleo, los cuales forman mezclas miscibles 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 los costos en áreas donde el CO₂ es menos costoso que el fluido de fracturación basado en petróleo.

Resumen de la Invención

La presente invención proporciona métodos mejorados para usar y preparar hidrocarburos líquidos gelificados, agentes de gelificación mejorados de hidrocarburos líquidos y composiciones mejoradas de hidrocarburos líquidos gelificados que suplan las anteriores necesidades y superen las deficiencias de la técnica anterior.

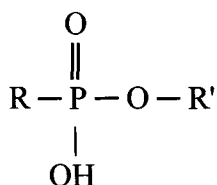
Los métodos mejorados de ésta invención para la fracturación de formaciones subterráneas, usando hidrocarburos líquidos gelificados comprenden básicamente los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación mejorado de hidrocarburo líquido gelificado compuesto por un hidrocarburo líquido, un agente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



234 4 222 6

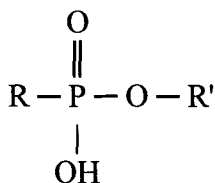
en donde R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Una vez se prepara el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado, la formación subterránea que vaya a ser fracturada es contactada con el fluido de fracturación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

Los métodos mejorados de ésta invención para preparar hidrocarburos líquidos gelificados, consisten básicamente en adicionar un éster de ácido fosfónico de 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, y preferiblemente, al menos una cantidad estequiométrica de una fuente metálica polivalente seleccionada de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio a un hidrocarburo líquido. La fuente metálica polivalente reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio. Al hidrocarburo líquido también se le agrega agua y una cantidad efectiva de rompedor retardado de gel, para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado.

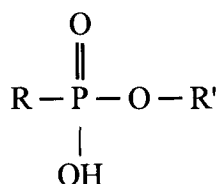
Los agentes de gelificación mejorados de hidrocarburos líquidos están compuestos por una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:



235 18 242

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 de ésta invención comprenden un hidrocarburo líquido, un agente de gelificación 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:



15 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 retardado de gel presente en una cantidad efectiva para romper el gel formado por el agente de gelificación y el hidrocarburo líquido.

20 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 fácilmente perceptibles para la persona versada en la técnica, luego de leer la descripción de las siguientes realizaciones preferidas.

236
244
/

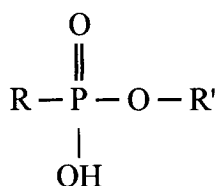
Descripción de las Realizaciones Preferidas

La presente invención proporciona métodos para el tratamiento de formaciones subterráneas de pozos perforados con fluidos de hidrocarburo líquido gelificado. Por ejemplo, los fluidos de hidrocarburos líquidos gelificados son apropiados para uso en 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 gelificado o una mezcla de hidrocarburos que contenga un material de apuntalamiento y un rompedor retardado de gel, son bombeados a través de una perforación 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 apuntalamiento 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 apuntalamiento 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 gelificados han sido formados, con un agente de gelificación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico. El éster de ácido fosfónico 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 fosfónico puede ser volátil en sí, dependiendo de su peso molecular. Mediante la presente invención, se proporcionan métodos y composiciones mejorados, para fracturar formaciones subterráneas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados, en donde el agente de gelificación empleado es una sal metálica polivalente de hierro

férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico. Al contrario de los ésteres de ácido fosfónico utilizados 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 disocian tan fácilmente en las torres de destilación.

Así, los métodos mejorados de fracturación de formaciones subterráneas de la presente invención comprenden básicamente los siguientes pasos. Se prepara un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado, compuesto por un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, un material de apuntalamiento, agua y una cantidad efectiva de un rompedor retardador de gel, para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo líquido gelificado. 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 gelificado, 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 hidrocarburo líquido utilizado para formar el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado 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

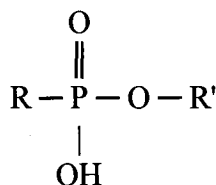
de hidrocarburo líquido es vendido en el comercio por Trysol Corporation of Sundre, Alberta, Canadá, bajo el nombre de "FRACSOL™".

Como ya se mencionó anteriormente, el agente de gelificación utilizado para la gelificación del hidrocarburo líquido, que tenga una viscosidad alta, suficiente para transportar el material de apuntalamiento y producir fracturas en una formación subterránea, es una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio 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 estequiométrica de una sal metálica polivalente (preferiblemente una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio). Además, si el hidrocarburo líquido no contiene agua, o si se le agrega como componente en una solución de reticulación o similar, se agrega agua al hidrocarburo líquido en una cantidad de por ejemplo, 0,05% o más por peso del hidrocarburo líquido. La presencia de agua permite que el agua solubilice o encapsule a los rompedores para que 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, tensioactivos y agua para formar una solución líquida de reticulación. Un ejemplo de solución de reticulación de hierro férrico es la solución "EA-3™" 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 gelificación de hidrocarburo líquido de esta invención, el cual gelatiniza el hidrocarburo líquido. El éster de ácido fosfónico es agregado al hidrocarburo líquido junto con la fuente metálica polivalente para formar el agente de

239 207 H
gelificación en el hidrocarburo líquido, en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del hidrocarburo líquido.

Como se dijo arriba, el éster de ácido fosfónico que puede utilizarse para formar el agente de gelificación del hidrocarburo líquido 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 apuntalamiento que pueden utilizarse en los fluidos de fracturación. Por ejemplo, se pueden utilizar materiales de apuntalamiento tales como arena graduada, arena recubierta con resina, bauxita sinterizada, varios materiales cerámicos particulados, perlas de vidrio y similares. El tamaño particular del material de apuntalamiento 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 apuntalamiento 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 retardados de gel, para hacer que el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado 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 presentes 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.

- 5 Tal como se indica en la Patente No. 5,846,915, se prefiere el óxido de magnesio duro quemado que tiene un tamaño de partícula el cual pasa a través 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 alcalinotérreo, 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
- 10 materiales, los cuales sirven para demorar la ruptura del hidrocarburo líquido gelificado 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 porosos tales como sílice precipitado, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, acrílicos hidrolizados parcialmente de
- 15 reticulado y similares. De los rompedores encapsulados o lentamente solubles 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 gelificación es neutralizado, lo cual aumenta
- 20 inicialmente la viscosidad del hidrocarburo líquido gelificado una vez se rompe el gel.
- 25

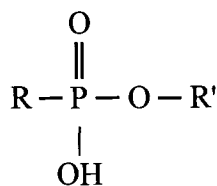
Otro tipo de rompedor que puede utilizarse cuando el agente de gelificación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico de ésta invención, o una sal metálica polivalente de hierro férrico del éster de ácido

30 fosfónico 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 fosfónico, el complejo puede disociarse reduciendo el hierro férrico a estado ferroso. La disociación hace que se rompa el hidrocarburo líquido gelificado. 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 gelificado que contiene agua, de esta invención, está presente generalmente en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del hidrocarburo líquido, más preferiblemente en el rango entre 0,05% a 1%

Un método preferido de fracturar una formación subterránea según la presente invención comprende los pasos de: (a) preparar un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado compuesto por un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico; el éster de ácido fosfónico tiene la siguiente fórmula:

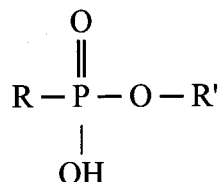


12 14
250
242

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 material de apuntalamiento, agua y una cantidad de rompedor efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido; y (b) contactar la formación subterránea con el fluido de fracturación de hidrocarburo gelificado bajo condiciones efectivas para crear al menos una fractura en la formación subterránea.

La sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio del éster de ácido fosfónico está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 0,1% a 2,5% por peso del hidrocarburo líquido en el fluido de fracturación, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,2% a 1%. El material de apuntalamiento está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 0,456 a 6,35 Kg (1 a 14¹/₂ libras) de material de apuntalamiento por 3,785 Litros de hidrocarburo líquido en el fluido de fracturación. Como se dijo arriba, el hidrocarburo líquido puede contener el agua o de lo contrario se agrega, de forma tal que el rompedor retardado de gel utilizado se disuelva en el agua. El rompedor retardado de gel está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del hidrocarburo líquido en el fluido de fracturación, más preferiblemente en una cantidad en el rango entre 0,05% a 1%

Un método preferido para preparar un fluido de hidrocarburo líquido gelificado de esta invención consiste en agregar éster de ácido fosfónico a un hidrocarburo líquido, 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, 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

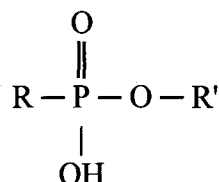
13- 15
251
243

fosfónico para formar una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio, agua y una cantidad de rompedor retardado de gel efectivo para romper el fluido de fracturación del hidrocarburo gelificado.

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

Un agente de gelificación de hidrocarburo líquido 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:

15

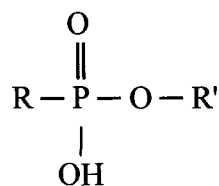


20

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

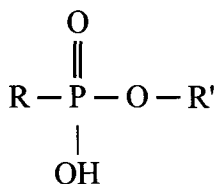
30



14 16
232
244

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 gelificado de esta invención está compuesta por: un hidrocarburo líquido; un agente de gelificación
5 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 retardado de gel presente en una
15 cantidad efectiva para romper el gel formado por el agente de gelificación y el hidrocarburo líquido.

Tal como se menciona arriba, el rompedor retardado de gel puede ser cualquier óxido de metal alcalinotérreo incluido óxido de magnesio duro quemado, carbonatos de metal alcalino, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal
20 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 retardado de gel también puede ser un agente reductor que reduzca el hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material de encapsulamiento
25 lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulamiento. El rompedor retardado de gel está presente en el hidrocarburo líquido gelificado en una cantidad en el rango entre 0,01% a 3% por peso del hidrocarburo líquido, 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
30 agentes de gelificación mejorados de hidrocarburos líquidos y las composiciones

15
233
245

de hidrocarburos líquidos gelificados no se limita a formaciones subterráneas. Por ejemplo, las composiciones de hidrocarburos líquidos gelificados pueden usarse para formar paquetes de gravilla en los pozos, en operaciones de limpieza de tubería y en otras operaciones en las que se utilice un hidrocarburo líquido gelificado que posteriormente se rompa en un fluido delgado.

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

Ejemplo 1

Se prepararon en el laboratorio un número de monoésteres de ácidos alquifosfónicos 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 alquifosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml con 0,2 moles de 1-alqueno y 0,5 moles de fosfito de dimetilo o dibutilo. Luego el frasco se adaptó con un condensador de reflujo, termómetro, controlador de temperatura, tapón perforado 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 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 alquifosfónico usando los dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquifosfónico de acuerdo con el procedimiento

16
18
25A
246

descrito arriba, así: se cargó 0,045 moles 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 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 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 secaron en sulfato de magnesio anhidro. El solvente se removió usando un rotavapor. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico producidos son líquidos a temperatura ambiente.

También se prepararon monoésteres de ácido alquilfosfónico los cuales son sólidos a temperatura ambiente. Estos fueron los monometil ésteres de ácido alquil fosfónico C_{12} a C_{24} . 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 alquilfosfónico y se calentó el frasco para derretir el sólido. Se agregó una solución de 2,5 g (0,063 moles) de hidróxido sódico en 38 ml de metanol y se adaptó el frasco con un condensador de reflujo. La mezcla se agitó 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 embudo büchner, se lavó con hexano y se secó al aire.

19
235
247

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 éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 ml de un reticulante de hierro férrico de Clearwater Inc. of Pittsburg, Pennsylvania, bajo el nombre comercial de "HGA-65TM" se agregaron a 200 ml de kerosén. El reticulado inicial se observó luego de 20 segundos de agitación con un agitador aéreo. En gel de reticulado fuerte se observó luego de 1 minuto.

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.

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 reticulado de hierro férrico. La composición de hierro férrico reticulado 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 reticulación fue más lenta que la que se observó en el Ejemplo 2, pero luego de 2 a 3 minutos se observó un buen reticulado.

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 hierro férrico reticulado 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 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.

5

TABLA I

Viscosidades de aceite diesel gelificado usando componentes de agente de gelificación comerciales a 68°C

Tiempo minutos	Viscosidad Pa s x10 ⁻³ a 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	-

10 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 reticulado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

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 reticulado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

15 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 reticulado de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de aceite diesel.

20 De la Tabla I se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y el reticulante produjeron excelentes viscosidades y un rápido reticulado.

Ejemplo 5

25 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:

19
249
257
31

TABLA II

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

5

Tiempo minutos	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 reticulado 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 reticulado 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 reticulado 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 gelificado utilizando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y composición de reticulado de hierro férrico comercial a 68°C

Tiempo en minutos	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel.

21
23
259
251

De la Tabla III se puede observar que monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y el reticulante 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.

252

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

Tiempo minutos	Mezcla O ¹		Mezcla P ²		Mezcla Q ³		Mezcla R ⁴	
	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de aceite diesel y 0,48 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

253

25

25

5 Como se puede observar en la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfonico sintetizado y el reticulante 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

10 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.

24
254
262

TABLA V
Viscosidades de diesel gelificado utilizando
Componentes de agente de gelificación 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, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 reticulante 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 reticulante 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 reticulante 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.

25 25 25

Ejemplo 9

Se agregaron varios ésteres de ácido fosfónico sintetizado en varias cantidades a aceite diesel o kerosén, junto con varias cantidades de composiciones reticulantes 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

Carburo líquido utilizado	Éster	Cantidad de éster en hidrocarburo líquido	Reticulante	Cantidad reticulante , ml/L de hidrocarburo líquido	Observaciones
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	2.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	2	Gel elástico débil
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	33.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	3	Gel espuma fina débil
Gasel off road	Monometil éster de ácido octilfosfónico	5.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel espuma fina fuerte
Gasel off road	Monometil éster de ácido decilfosfónico	5.0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel elástico débil
Gasel 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

Albert & Wilson "ITC-966"
Reticulante de aluminio de Halliburton Energy Services, Inc. of Duncan, Oklahoma

257 27 29 265

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 hidrocarburo líquido 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.

28 258 30
260

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, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 170/seg	Temp °C	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 reticulante 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 reticulante 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 hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 ml de composición reticulante de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de rompedor de óxido de magnesio por litro de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono. La mezcla X también contenía agua.

25 259 31
257

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 hidrocarburo líquido "FRACSOL™" 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 hidrocarburo líquido gelificado combinando 0,02M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 ml de composición reticulante de hierro férrico Ethox "EA-3™" 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.

30
260

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

Agente de reducción utilizado	Viscosidad, Pa s x 10 ⁻³ a 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 estanoso	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	-

- 5 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 reticulante de hierro férrico Ethoz "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 estanoso = 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 dimetilditiocarbamato 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
- 10

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

15 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

20 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.

31 261 33
289

Ejemplo 12

Se disolvieron varios monometil ésteres de ácido alquilfosfónico 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 alquilfosfónico 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
Monometiléster 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. El hecho de que el monometil éster de ácido alquilfosfonico C₂₀₋₂₄ no tuviera fósforo volátil detectable demuestra que la descomposición debida a hidrólisis ha sido eliminada bajo las condiciones de prueba.

De la Tabla IX es aparente que los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico de C₁₄ (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.

262 34
210

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
5 del espíritu de esta invención tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES:

1. Gel de hidrocarburo líquido caracterizado porque comprende un hidrocarburo líquido, un agente de gelificación compuesto por una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, agua y un aditivo
5 rompedor de gel que comprende un agente de reducción soluble en agua en una cantidad de 0,01% a 3% por peso de hidrocarburo líquido en dicha gel.
2. El gel 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
10 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 gel de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es seleccionado del grupo de ácido tioglicólico y sus sales
4. El gel de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es
15 cloruro estanoso.
5. El gel de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es sulfato de hidracina.
6. El gel de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es
20 hipofosfito de sodio.
7. El gel de la reivindicación 1, en el cual dicho agente de reducción es yoduro de potasio.
8. El gel de la reivindicación 1, donde dicho agente de reducción es encapsulado con un material lentamente soluble en agua.

9. El gel 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 mediante formación en una sal lentamente soluble en agua.

5 10. Gel de la reivindicación 1 en el cual dicho hidrocarburo líquido es seleccionado del grupo compuesto por olefinas, kerosén, aceite diesel, gas petróleo, aceite combustible, destilado de petróleo y crudo.

10

15

20

38 265 37
273

COMPOSICIONES DE HIDROCARBUROS LÍQUIDOS GELIFICADOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS

Resumen de la Descripción

5 Se proporcionan métodos y composiciones mejoradas para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por pozos. Se provee un método para romper un fluido de hidrocarburo gelificado compuesto por un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico.