

Industria y Comercio...
SUPERINTENDENCIA

02 15139 0

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 02015139 00000000

Folios: 56

Fecha (AMD): 2002-02-22 13:50:52

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PETITORIO

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
2000-3

① SOLICITUD DE:

X Patente de Invención _____ Patente de Modelo de Utilidad

② Nombre: HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC. IDENTIFICACION
Dirección: P.O. BOX 1431 C.C. _____ NIT _____
SOLICITANTE Teléfono: 3132408 Fax: 3131647 C.E. _____ OTRO _____
(71) E-mail: _____ Número _____
Domicilio: DUNCAN, OKLAHOMA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

③ Nombre: HUMBERTO RUBIO CAMACHO IDENTIFICACION
REPRESENTANTE Dirección: Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506 C.C. X NIT _____
O APODERADO Teléfono: 3132408 Fax: 3131647 C.E. _____ OTRO _____
(74) E-mail: _____ No. 17'192.062 T.P. 50.007 CSJ

④ Nombre: Robert S. TAYLOR IDENTIFICACION
Gary P. FUNKHOUSER C.C. _____ NIT _____
INVENTOR(ES) Dirección: DUNCAN, OKLAHOMA C.E. _____ OTRO _____
Teléfono: 3132408 Fax: 3131647 Número _____
(72) Teléfono: 3132408 Fax: 3131647
E-mail: _____
Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

⑤ **TITULO (54) "METODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBUROS GELATINADOS"**

⑥ Clasificación Internacional (51) C10 G 3/00, C09K 7/06

⑦ Prioridad (33) País de origen (32) Fecha (31) Número de solicitud
SI X NO _____
ESTADOS UNIDOS 23 DE FEBRERO, 2001 US 09/792,165
DE AMERICA

⑧ Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:

6 meses _____ 12 meses X 18 meses _____ Otro _____

⑨ Comprobante de pago No. **12,368** Fecha: **19 de febrero del 2.002**
12,372 **19 de febrero del 2.002**

2
2

11

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Protocolo No. 18581 de 18 de agosto de 1.998**
- ☐ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser del caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12

(11) Figura característica:

(12)

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

FIRMA



C.C.

17'192.062 de Bogotá

T.P.

50.007 Consejo Superior de

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 02015139 00000000

Folios: 56

Fecha (AMD): 2002-02-22 13:50:52

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176089-2

TIPO OFICIAL DE CAJA : 02 - 12,368
FECHA : FEBRERO 19 DE 2002

***** CONSIGNACION *****

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	8776003	19/02/2002	1,936,000.00

***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	378,000.00
1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	378,000.00
TOTAL :	\$ 378,000.00

MONTO: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PEESES

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

Folio 3: EXTRAJO RADICACION

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 02015139 00000000

Folios: 56

Fecha (AMD): 2002-02-22 13:50:32

Tramite : 002 PATENTES Y 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 500176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 12,372
FECHA : FEBRERO 19 DE 2002

PRIORIDAD
PATENTE DE INVENCION:
"METODOS Y COMPOSICIONES
PARA EL TRATAMIENTO DE
FORMACIONES SUBTERRANEAS
CON FLUIDOS DE
HIDROCARBUROS GELATINADOS"

POSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	8776003	19/02/2002	1,936,000.00

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	
82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	106,000.00
TOTAL :	106,000.00

MONTO: CIENTO SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

5

METODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE
FORMACIONES SUBTERRANEAS CON FLUIDOS DE HIDROCARBUROS
GELATINADOS

=====

RESUMEN

Se suministran métodos y composiciones mejoradas para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por perforaciones de pozos. Se suministra un método para fraccionar un fluido de hidrocarburo gelatinado abarcando un líquido gelatinado de hidrocarburos, una sal metálica polivalente de hierro ferroso o aluminio de un éster fosfónico o de ácido fosfórico.

1. Campo del Invento

Este invento se refiere a fluidos de hidrocarburos líquidos gelatinados y métodos de su uso y preparación.

2. Descripción de Antecedentes

Los líquidos de hidrocarburos gelatinados de alta viscosidad han sido utilizados hasta ahora en el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por perforaciones de pozos, por ejemplo tratamientos de estimulación de fraccionamiento hidráulico. En tales tratamientos, un fluido de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados de alta viscosidad teniendo un material de soporte de particulado, por ejemplo arena, suspendido dentro del mismo es bombeado a través de un pozo de perforación, hacia adentro de una formación subterránea a ser estimulado a una tasa y presión así que una o mas fracciones son formadas y extendidas en la formación. El material suspendido soportado es depositado en las fracturas cuando el fluido de fraccionamiento de hidrocarburo gelatinante es fraccionado y devuelto a la superficie. El material de soporte funciona para impedir a las fracturas formadas que se cierran por donde los canales conductivos permanecen a través de los cuales los fluidos producidos pueden fluir fácilmente al pozo de perforación.

Las sales de metal polivalente de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizadas hasta ahora como agentes gelatinantes para formar fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados de alta viscosidad. Tales fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados tienen incluido, material soportado de fractura y fraccionadores retardados para causar que los fluidos de

H
8

fraccionamiento se fraccionen en fluidos relativamente poco espesos por donde el material soportado es depositado en fracturas formadas y el fluido de fraccionar es producido de regreso. Las descripciones de tales fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados de alta viscosidad y métodos de su uso han sido descritos en la Patente U.S. No. 4,622,155 otorgada a Harris et al. , el 11 de noviembre de 1986, y Patente U.S. No. 5,846,915 otorgada a Smith et al. el 8 de diciembre de 1998. Los fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados descritos en las patentes mencionadas arriba, utilizan sales de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de ésteres de ácido fosfórico como agentes gelatinantes tales como óxido de magnesio quemado duro que es lentamente soluble en agua.

Mientras que los fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados de alta viscosidad y métodos han sido exitosamente para formar fracturas en formaciones subterráneas, se han encontrado problemas como un resultado del uso del agente gelatinante, es decir la sal de metal polivalente de un éster de ácido fosfórico. Esto es, que en años recientes, la obstrucción de torres de refinería de producción de aceite producido de las formaciones que fueron fraccionadas con fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados ha causada muchos cierres temporales costosos no planificados. El material de las obstrucciones contiene mucho fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de fosfato usados como agentes gelatinantes. Los ésteres de fosfato contribuyen fósforo volátil que condensa en las bandejas de destilación en las torres, causando las obstrucciones. El fósforo volátil puede también

9 12

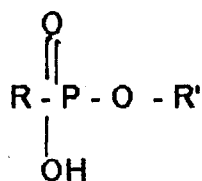
sobrepasar los topes de las torres de destilación causando la contaminación de los productos de hidrocarburos producidos.

Así, hay necesidad de métodos mejorados del uso y la preparación de hidrocarburos líquidos gelatinados que a fraccionarse y siendo refinados reducen sustancialmente el fósforo volátil en las torres de destilación, agentes gelatinantes de hidrocarburo líquido mejorados y composiciones mejoradas de hidrocarburos líquidos gelatinados. Mas específicamente, en el fraccionamiento de fluidos de fraccionamiento en formaciones subterráneas, en áreas donde el fósforo volátil es un problema en refinerías, existe la necesidad de reducir la producción de fósforo volátil en las refinerías a niveles en donde los cierres temporales no planificados arriba descritos no sean requeridos sin comprometer la compatibilidad de CO₂ con los fluidos de fraccionamiento de petróleo gelatinados. Las concentraciones de CO₂ tan altas como 40 a 50% son generalmente usadas en fluidos de fraccionamiento de petróleo gelatinados que forman mezclas miscibles con los fluidos. La presencia de CO₂ mejora la recuperación de fluido, minimiza la cantidad de fluido de fraccionamiento basado en petróleo que debe ser recuperado, y reduce los costos en áreas en donde el CO₂ es menos costoso que el fluido de fraccionamiento basado en aceite.

Sumario del Invento

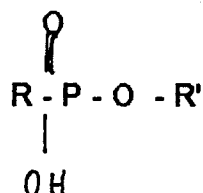
El presente invento suministra métodos mejorados de usar y preparar hidrocarburos líquidos gelatinados, agentes gelatinantes de hidrocarburo líquido y composiciones de hidrocarburos líquidos gelatinados mejoradas, que satisfacen las necesidades descritas arriba y superan las deficiencias de la tecnología anterior.

Los métodos mejorados del presente invento para la fractura de formaciones subterráneas usando hidrocarburos líquidos gelatinados abarcan generalmente los pasos siguientes. Un fluido de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados mejorado es preparado abarcando un líquido de hidrocarburos, un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, un material de sostenimiento, agua y una cantidad de un fraccionador de gel retardado efectivo para fraccionar el fluido de fraccionamiento gelatinado. El éster de ácido fosfónico usado en el agente gelatinante que minimiza el fósforo volátil en las torres de destilación en las refinerías tiene la fórmula



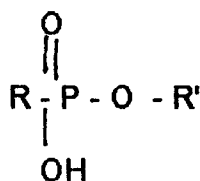
En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono. Después de que el fluido de fraccionamiento de los hidrocarburos líquidos gelatinados es preparado, la formación subterránea a ser fracturada es contactada con el fluido de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados en condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

Los métodos mejorados del presente invento para preparar los hidrocarburos líquidos gelatinados abarcan generalmente añadiendo un éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula



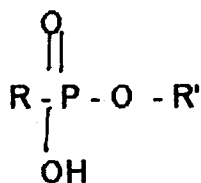
En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, y preferiblemente, por lo menos una cantidad estequiométrica de una fuente de metal polivalente seleccionado de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio, a un líquido de hidrocarburo. La fuente de metal polivalente hace reacción con el éster de ácido fosfónico a formar una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de ellos. Agua u una cantidad de un fraccionador de gel retardado efectivo para fraccionar el fluido de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados es también añadido al líquido de hidrocarburo.

Los agentes gelatinantes de hidrocarburo líquido mejorados del presente invento abarcan una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, donde el ácido fosfónico tiene la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono.

Los agentes gelatinantes de hidrocarburo líquido mejorados del presente invento abarcan un líquido de hidrocarburo, un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de un éster de ácido fosfónico producido de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio, el éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, agua y un fraccionador de gel retardado presente en una cantidad efectiva para fraccionar el gel formado por el agente gelatinante y el líquido de hidrocarburo.

Por esto, es un objetivo del presente invento, el suministrar métodos mejorados y composiciones útiles en el tratamiento de formaciones subterráneas como también en otras aplicaciones similares.

Otros y objetivos adicionales, características y ventajas del presente invento serán fácilmente aparentes a los que conocen la técnica, al leer la descripción de los englobamientos preferidos que siguen:

Descripción de los englobamientos preferidos

El parcialmente esterificado suministra métodos de tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por perforaciones de pozos con fluidos de hidrocarburos líquidos gelatinados. Por ejemplo, los fluidos de hidrocarburos líquidos gelatinados son apropiados para el uso en tratamientos de fraccionamiento realizados en formaciones subterráneas por donde la producción de hidrocarburos de las formaciones subterráneas es estimulada. De acuerdo con el presente invento, un fluido de fraccionamiento abarcando un hidrocarburo líquido gelatinado o mezcla de hidrocarburos conteniendo un material de soporte y un fraccionador retardado de gel es bombeado a través de un pozo de perforación hacia adentro de una formación

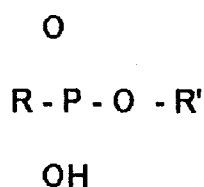
subterránea a ser estimulada. El fluido de fraccionamiento es bombeado a una tasa y presión así que una o mas fracturas son formadas y extendidas en la formación subterránea. El material de soporte que es suspendido en el fluido de fraccionamiento, es depositado en las fracturas cuando el gel es fraccionado y devuelto a la superficie. El material de soporte permanece en las fracturas y funciona para impedir el cierre de las fracturas por donde se forman canales conductivos a través de los cuales los fluidos pueden fluir fácilmente desde la formación subterránea al pozo de perforación.

Como se ha mencionado arriba, fluidos de fraccionamiento de hidrocarburo líquido gelatinados han sido hasta ahora formados con un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfórico. El éster de ácido fosfórico sufre del problema que se descompone en las torres de destilación en las refinerías para formar fósforo volátil que condensa sobre las bandejas de las torres de destilación y origina obstrucciones. También, el éster de ácido fosfórico mismo puede ser volátil, que depende de su peso molecular. Or el presente invento, los métodos mejorados y composiciones para fraccionar formaciones subterráneas con fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos gelatinados son suministrados en donde el agente gelatinante utilizado es una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico. No como los ésteres de ácido fosfórico hasta ahora, los ésteres de ácido fosfónico del presente invento tienen una estabilidad térmica mas alta y en consecuencia no se descomponen o se desasocian tan fácilmente.

Así, los métodos de fraccionar formaciones subterráneas del presente invento abarcan básicamente los pasos siguientes. Un fluido de fraccionamiento de

hidrocarburos líquidos gelatinados mejorado es preparado abarcando un líquido de hidrocarburos,

una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, un material de sostenimiento, agua y una cantidad de un fraccionador de gel retardado efectivo para fraccionar el fluido de fraccionamiento gelatinado. El éster de ácido fosfónico tiene la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono. . Después de que el fluido de fraccionamiento de los hidrocarburos líquidos gelatinados es preparado, la formación subterránea a ser fracturada es contactada con el fluido de fraccionamiento en condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

El líquido de hidrocarburo utilizado para formar el fluido de fraccionamiento de hidrocarburo líquido gelatinado puede ser cualquier de los varios líquidos de hidrocarburos que se han usado anteriormente incluyendo, pero no limitado a, olefinas, queroseno, aceite de diesel, gas oil (conocido también como condensado de gas), aceite de combustible, otros destilados de petróleo, y ciertas mezclas de petróleo crudo. Los fluidos de fraccionamiento de hidrocarburos líquidos que son diseñados específicamente para el uso con CO₂, son generalmente preferidos. Tal hidrocarburo

15

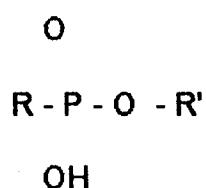
líquido es comercialmente disponible de Trysol Corporation de Sunde, Alberta, Canadá bajo la marca de fábrica "FRACSOL TM"

Como se mencionó arriba, el agente gelatinante utilizado para gelatinar el líquido de hidrocarburo por donde tiene una alta viscosidad lo suficiente para portar material suspendido de soporte y produce fracturas en una formación subterránea es una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula como se indicó arriba. La sal de metal polivalente del éster de ácido fosfónico es preferiblemente producida en el sitio del pozo por adición de éster de ácido fosfónico y preferiblemente, por lo menos una cantidad estequiométrica de una sal de metal polivalente (preferiblemente una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio). En adición, si agua no está contenida ya en el líquido de hidrocarburo o añadida al mismo como un componente en una solución de medio de enlace cruzado o similares, el agua es añadida al líquido de hidrocarburo en una cantidad, por ejemplo, de cerca de 0.5% o más por peso del líquido de hidrocarburo. La presencia del agua permite que fraccionadores encapsulados o solubles lentamente en agua, sean disueltos o desprendidos. Vea, por ejemplo, Smith et al., Patente U.S. No. 5,846,915, otorgada el 8 de diciembre de 1995, que está incorporada en el presente por referencia.

Cuando se utiliza una sal de hierro férrico para formar el agente gelatinante, esta es seleccionada preferiblemente de sulfato férrico o cloruro férrico con preferencia del sulfato férrico. La sal de hierro férrico es generalmente mezclada con aminos, surfactantes y agua para formar una solución líquida de enlace cruzado. Como un ejemplo de una solución de enlace cruzado de hierro férrico comercialmente disponible,

es "EA-3 TM" solución para enlace cruzado vendida por Ethox Chemicals de Greenville, Carolina del Sur. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, el mismo es seleccionado preferiblemente de cloruro de aluminio o isopropóxido de aluminio, siendo lo mas preferido el cloruro de aluminio. El compuesto de metal polivalente utilizado reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar el agente gelatinante de líquido de hidrocarburo de este invento, que gelatina el líquido de hidrocarburo. El éster de ácido fosfónico es añadido al líquido de hidrocarburo junto con la fuente de metal polivalente para formar el agente gelatinante en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en la gama de cerca de 0.1% a cerca de 2.5 % por peso del líquido de hidrocarburo.

Como se mencionó arriba, el éster de ácido fosfónico que puede ser utilizado para formar el agente gelatinante de líquido de hidrocarburo del presente invento tiene la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono. Las técnicas que pueden ser utilizado para la preparación de los ésteres de ácido fosfónico útiles de acuerdo con este invento se han, por ejemplo, descrito en la Patente U.S. No. 3,798,162 otorgada a Dickert, Jr. El 19 de marzo de 1974, que está incorporada en el presente por referencia.

20
A

Los materiales de sostenimiento que pueden ser utilizados en los fluidos de fraccionamiento del presente invento son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los materiales de sostenimiento tales como arena graduada, arena recubierta de resinas, bauxita sinterizada, varios materiales cerámicas particuladas, bolas de vidrio y similares pueden ser utilizado. El tamaño particular de materiales de sostenimiento está en la gama de cerca de 2 a cerca de 200 mesh en la escala de series de criba de los Estados Unidos.

Se puede usar una variedad de fraccionadores de gel conforme al presente invento, para causar al fluido de fraccionamiento de hidrocarburo líquido gelatinado a revertir a un fluido poco espeso que es devuelto después de la formación de todas las fracturas en una formación subterránea. Los fraccionadores de gel pueden ser materiales que están lentamente solubles en agua que, como se mencionó arriba, es combinada con, o presente de otra manera, el líquido de hidrocarburo. El fraccionamiento del gel no se realiza hasta que los fraccionadores lentamente solubles son disueltos en el agua. Los ejemplos de tales fraccionadores lentamente solubles se dan en la Patente U.S. No. 5,846,915 otorgada a Smith et al. del 8 de Diciembre de 1998 que está incorporada en el presente por referencia. Como se indicó en la Patente U.S. No. 5,846,915, óxido de magnesio duro quemado teniendo un tamaño de partículas que pasan a través de una malla Tyler de 200 mesh, es preferido. El óxido de magnesio duro quemado y otros fraccionadores similares no están presentes inmediatamente para fraccionar el gel, debido a su naturaleza de solubilidad lenta. Otros fraccionadores tales como carbonatos alcalinos de tierra, bicarbonatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino, otros óxidos de metal alcalino de tierra, aminos,

18

ácidos débiles y similares pueden ser encapsulado con materiales de solubilidad lenta u otro material similar de encapsular. Tales materiales son bien conocidos a los que conocen en la técnica y funcionan para demorar el fraccionamiento del hidrocarburo líquido gelatinado durante un período tiempo requerido. Los ejemplos de materiales de solubilidad lenta u otro material similar de encapsular que pueden ser utilizado incluyen, pero no están limitados a, materiales sólidos porosos tales como sílice precipitada, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, acrílicos parcialmente hidrolizados enlazados de cruce, y similares. De los fraccionadores lentamente solubles o encapsulados mencionados, se prefiere el óxido de magnesio duro quemado que es comercialmente disponible de Clearwater Inc. De Pittsburgh, Pennsylvania, para el uso conforme al presente invento. Cuando se utiliza un fraccionador alcalino, por ejemplo, óxido de magnesio, el grupo ácido del éster de ácido fosfónico en el agente gelatinante es neutralizado que aumenta inicialmente la viscosidad del hidrocarburo líquido gelatinado después de lo cual, el gel es fraccionado.

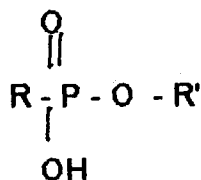
Otra clase de fraccionador que puede ser utilizado cuando el agente gelatinante es una sal de metal polivalente de una sal de metal polivalente de hierro férrico, o una sal de metal polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico del presente invento, usado hasta ahora, es un agente de reducción que reduce el hierro férrico a hierro ferroso. Ya que solo el hierro férrico es capaz de formar un complejo de coordinación viscosa con un éster de ácido fosfónico o un éster de ácido fosfórico, el complejo puede ser desasociado, reduciendo el hierro férrico al estado ferroso. La desasociación causa el fraccionamiento del hidrocarburo líquido gelatinado. Los ejemplos de los agentes de reducción que pueden ser utilizado incluyen, pero no están

19

limitados a, cloruro estanoso, ácido tioglicólico (ácido 2-mercaptoacético), sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfito de sodio, ioduro de potasio, hidrocloreto de hidroxilamina, tioglicol (2-mercaptoetanol) ácido ascórbico, tiosulfato de sodio, ditionita de sodio y sulfuro de sodio. De estos, los agentes de reducción preferidos para el uso a una temperatura de cerca de 90°C, son cloruro estanoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio y dimetilditiocarbamato. El agente mas preferido de reducción es ácido tioglicólico que puede ser retardado por la formación de sal o encapsulación. Como mencionado arriba en conexión con otros fraccionadores que pueden ser usado, el agente de reducción utilizado puede ser retardado también, encapsulándolo con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación.

El fraccionador de gel utilizado en un fluido de fraccionamiento de hidrocarburo liquido gelatinado del presente invento está generalmente presente en el mismo en una cantidad en la gama desde cerca de 0.1 % a cerca de 3% por peso del liquido de hidrocarburo, mas preferiblemente en una cantidad en la gama desde cerca de 0.5% a cerca de 1% por peso.

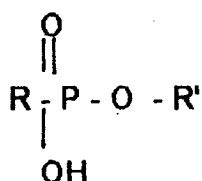
Un método preferido de fraccionar una formación subterránea conforme al presente invento abarca los pasos de a) prepara un fluido de fraccionamiento de hidrocarburo liquido gelatinado abarcando un fluido de fraccionamiento, una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, un material de sostenimiento, agua y una cantidad de un fraccionador demorado de gel efectivo para fraccionar el fluido de fraccionamiento de hidrocarburo líquido gelatinado; y b) contactar la formación subterránea con la formación subterránea de hidrocarburo líquido gelatinado en condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

La sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfórico está presente en la formación subterránea en una cantidad en la gama desde cerca de 0.1% a cerca de 2.5% por peso del líquido de hidrocarburo en el fluido de fraccionamiento, mas preferiblemente en una cantidad en la gama desde cerca de 0.2% a cerca de 1%. El material de sostenimiento está presente en el fluido de fraccionamiento en la gama desde cerca de 1 a cerca de 14 libras de material de sostenimiento por galón de líquido de hidrocarburo en el fluido de fraccionamiento. Como se mencionó, se añadió agua a, o se contiene de otra manera en, el líquido de hidrocarburo de manera que un fraccionador demorado de gel utilizado es disuelto en el agua. El fraccionador demorado de gel está presente en el fluido de fraccionamiento en una cantidad en la gama desde cerca de 0.01% a cerca de 3% por peso del líquido de hidrocarburo en el fluido de fraccionamiento, mas preferiblemente en una cantidad en la gama desde cerca de 0.05% a cerca de 1%.

Un método preferido de preparación de un fluido de hidrocarburo líquido gelatinado del presente invento abarca añadir un éster de ácido fosfónico a un líquido de hidrocarburo, el éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula

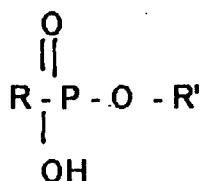


En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, por lo menos una cantidad estequiométrica de una fuente de metal polivalente seleccionado de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio que reacciona con el éster de ácido fosfónico para formar una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio, agua y una cantidad de un fraccionador demorado de gel efectivo para fraccionar el fluido de fraccionamiento.

La sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico formada en el líquido de hidrocarburo está presente en el mismo en una cantidad en la gama desde cerca de 0.1% a cerca de 2.5% por peso del líquido de hidrocarburo, mas preferiblemente en una cantidad en la gama desde cerca de 0.2% a cerca de 1%. El fraccionador demorado de gel está presente en el líquido de hidrocarburo en una cantidad en la gama de cerca de 0.01% a cerca de 3% por peso del líquido de hidrocarburo, mas preferiblemente en una cantidad en la gama desde cerca de 0.05% a cerca de 1%.

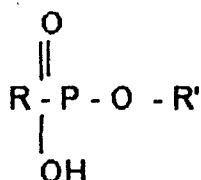
25
22

Un método preferido de un fluido de hidrocarburo líquido gelatinado del presente invento abarca una sal de metal polivalente de hierro férrico o aluminio de un éster de ácido fosfónico, el éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula



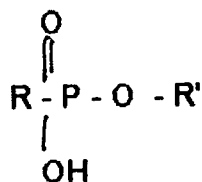
En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo teniendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono,

Un método mas preferido del agente gelatinante de un líquido de hidrocarburo abarca una sal de metal polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, el éster teniendo la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 14 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo.

Una composición de líquido de hidrocarburo gelatinado conforme al presente invento abarca: un líquido de hidrocarburo, un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de un ácido fosfónico producido de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio, el éster de ácido fosfónico teniendo la fórmula



En donde R es un grupo alquilo teniendo de cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo, agua y un fraccionador demorado de gel presente en una cantidad efectiva para fraccionar el gel formado por el agente gelatinante y el líquido de hidrocarburo.

Como se mencionó arriba, el fraccionador demorado de gel pueden ser óxidos de metal de tierra alcalinos incluyendo 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 son lentamente solubles en agua o están encapsulados con un material lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulación. El fraccionador demorado de gel puede ser también un agente de reducción que reduce hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material lentamente soluble en agua u otro material similar de encapsulación. El fraccionador demorado de gel está presente en el líquido de hidrocarburo gelatinado en una cantidad en la gama desde cerca de 0.01% a cerca de 3% por peso del líquido de hidrocarburo, mas preferiblemente en una cantidad en la gama de cerca de 0.05% a cerca de 1%.

Como se entiende por parte de los que conocen la técnica, el uso de los agentes gelatinantes mejorados de líquido de hidrocarburo y las composiciones de líquido de hidrocarburo gelatinadas, no está limitado al fraccionamiento formaciones subterráneas. Por ejemplo, las composiciones de líquido de hidrocarburo gelatinado

22
24

pueden ser usado para formar paquetes de gravilla en perforaciones de pozos, en operaciones de fundición de tuberías y en otras operaciones en donde se utiliza un líquido de hidrocarburo gelatinado que fracciona subsiguientemente en un fluido de poca viscosidad.

Con el fin de ilustrar más, los métodos y la composición del presente invento, se presentan los ejemplos siguientes:

En el laboratorio se preparó un número de monoésteres de ácidos alquifosfónicos como sigue: éster monometil sólido de ácido dodecilfosfónico, éster monometil sólido de ácido tetradecilfosfónico, éster monometil sólido de ácido hexadecilfosfónico, éster monometil sólido de ácido octadecilfosfónico, éster monometil sólido de ácido C20-24 fosfónico, éster monobutil sólido de ácido octadecilfosfónico, éster monometil líquido de ácido octilfosfónico, y éster monometil líquido de ácido decilfosfónico.

El procedimiento siguiente de laboratorio fue utilizado para la preparación de los ésteres arriba mencionados. Los ésteres dimetil de ácido alquifosfónico (o dibutil) fueron preparados primero, cargando un frasco de fondo redondo de tres cuellos de 250 ml, con 0.2 mol de 1-alqueno y 0.5 mol de dimetil o dibutil fosfito. El frasco fue equipado con un condensador de reflujo, termómetro, controlador de temperatura, para detención de septo y purga de nitrógeno. La mezcla fue revuelta magnéticamente y calentada a 105°C o al punto de ebullición del 1-alqueno, o sea a lo que fue menor. 2.5 ml de t-butil peróxido fue añadido lentamente con una jeringa durante el curso de 1 h.

La mezcla fue calentada a 150°C por otras 1.5 horas. El fosfito dialquilo de exceso fue removido usando destilación al vacío.

Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio en la preparación de Esteres de monometilo (monobutilo) que son líquidos a temperatura ambiente. Es decir, se prepararon ésteres de monometilo (o monobutilo) usando dimetil de ácido alquilfosfónico (o dibutil) preparados de acuerdo a los procedimientos descritos a continuación. 0.045 mol de dimetil de ácido alquilfosfónico (o dibutil) fue cargado a un frasco de fondo redondo de 100 ml. Una solución de 1.9 gramos (0.048 mol) de hidróxido de sodio en 38 ml de metanol fue añadido al frasco y el frasco fue equipado con un condensador de reflujo. La mezcla fue entonces revuelta magnéticamente y calentada por 3 horas. 10 ml de agua y 50 ml de hexano fue añadido y la mezcla resultante fue agitada. Las fases fueron separadas y la capa de hexano conteniendo el éster de dimetil (o dibutil) fue eliminada. La capa acuosa fue lavada dos veces con porciones de 20 ml de hexano y la capa de hexano fue eliminada. 3.6 ml de ácido hidroclicórico al 38% (0.045 mol) fue añadido a la fase acuosa seguido por 40 ml de agua. La mezcla fue extraída 3 veces con porciones de 20 ml de hexano. Las fracciones orgánicas combinadas fueron lavadas con agua y secadas sobre sulfato de magnesio anhídrido. El solvente fue removido usando un evaporador rotario. Los ésteres de monometil (o monobutil) de ácido alquilfosfónico producidos eran líquidos a temperatura ambiente.

Se prepararon también monoésteres de ácido alquilfosfónico, que son sólidos, a temperatura ambiente. Estos fueron los ésteres de mono metil de ácido C12-C24 alquil fosfónico. Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio. Un frasco de fondo

26
29

redondo de 100 ml fue cargado con 0.05 mol de éster de dimetil ácido alquilfosfónico y el frasco fue calentado para derretir el sólido. Una solución de 2.5 g (0.063 mol) de hidróxido de sodio en 38 ml de metanol fue añadido y el frasco fue equipado con un condensador de reflujo. La mezcla fue revuelta magnéticamente y calentada a reflujo por 3 horas. El frasco fue enfriado y 5 ml de ácido hidrocórico al 38% (0.062 mol) fue añadido, seguido por la adición de 125 ml de agua. La suspensión fue extraída en hexano. La solución de hexano fue lavada con agua, secada sobre sulfato de magnesio anhidrido, y concentrada en un evaporador rotario. El producto fue permitido a recrystalizar, entonces fue recolectado en un embudo de buchner, lavado con hexano, y secado al aire.

Ejemplo 2

Un éster monometil de ácido octilfosfónico comercialmente disponible fue obtenido que contenía 55-65% de éster monometil ácido octilfosfónico, 20-30% ácido octilfosfónico y 10 - 20% dimetil éster de ácido octilfosfónico. 1 ml del éster monometil de ácido octilfosfónico y 2 ml de un medio de enlace cruzado de hierro férrico comercialmente disponible de Clearwater Inc. De Pittsburgh, Pennsylvania, bajo la marca de fábrica "HGA-65 TM" fue añadido a 200 ml de queroseno. El enlace cruzado fue observado después de 20 segundos de revuelta con un revolvedor elevado. Después de 1 minuto se observó un gel con enlace cruzado fuerte.

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

Ejemplo 3

27

2 ml del monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible descrito en el ejemplo 2 fue añadido a 200 ml de queroseno junto con la composición de enlace cruzado de hierro férrico. La composición de enlace cruzado de hierro férrico abarcó 240 gr de agua desionizada, 60 gr de pentahidrato de sulfato férrico y 33.3 gramos de trietanolamina.

Al mezclar, la reacción de enlace cruzado fue mas lenta que la que se observó en el ejemplo 2 , pero se observó un buen enlace cruzado después de 2 a 3 minutos.

Ejemplo 4

El monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible descrito en el ejemplo 2 fue añadido a No. 2 aceite diesel rústico junto con una composición de enlace cruzado de hierro férrico comercialmente disponible, obtenida de Ethox Chemicals, Inc. De Greenville, S.C. vendido bajo la marca de fábrica "EAA-3 TM" (vea Patente U.S. No. 6,149,693 otorgada a Geib el 21 de noviembre de 2000). Tres mezclas diferentes fueron preparadas teniendo las cantidades de componentes mostrados en la tabla I abajo. Después de mezclar, cada una de las mezclas fue puesta en un viscómetro modelo 50 a 68°C y las viscosidades de las mezclas fueron observadas durante el tiempo.

Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla I abajo.

28 31

TABLA I

Viscosidades de Aceite Diesel Gelatinado usando

componentes de agente gelatinante comercialmente disponibles 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	—

¹ La Mezcla A estuvo compuesta de 6 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Wilson "ITC™ – 996", comercialmente disponible, por litro de aceite diesel y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3", composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

² La Mezcla B estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Wilson "ITC™ – 996", comercialmente disponible, por litro

de aceite diesel y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3", composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla C estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Wilson "ITC™ - 996", comercialmente disponible, por litro de aceite diesel y 6 mililitros de "ETHOX™ EA-3", composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

De la Tabla I se puede observar que el monometil éster de ácido octilfosfónico y el medio par enlace cruzado produce enlace cruzado rápido y excelentes viscosidades.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 excepto que el monometil éster de ácido fosfónico fue sintetizado conforme al procedimiento expuesto en el Ejemplo 1 y la tercera mezcla probada, es decir, la mezcla F, incluyó fraccionador de óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas están dadas en la Tabla II de abajo.

30 33

TABLA II
Viscosidades de Aceite Diesel Gelatinado usando
Monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado y
Composición para enlace cruzado de hierro férrico comercial a 68°C

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 estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3", composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

34
31

² La Mezcla E estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 6 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla F estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel y 1.2 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

De la Tabla II se puede observar que el monometil éter de ácido octilfosfónico produjo excelentes geles. Adicionalmente, la mezcla F, incluyendo fraccionador de gel de óxido de magnesio, mostró una viscosidad incrementada como resultado de la neutralización del éster de ácido fosfónico por el fraccionador de óxido de magnesio dentro del mismo por el cual el gel fue fraccionado.

Ejemplo 6

El procedimiento del Ejemplo 4 fue repetido excepto que el éster de ácido fosfónico usado fue monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado. Los resultados de estas pruebas son dados en la Tabla III expuesta abajo.

TABLA III

Viscosidades de aceite de diesel gelatinado usando monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y
composición para 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 estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 4.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ² La Mezcla H estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 5.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ³ La Mezcla I estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 5.5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ⁴ La Mezcla J estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 6.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ⁵ La Mezcla K estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 6.5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ⁶ La Mezcla L estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 7.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ⁷ La Mezcla M estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 9.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.
- ⁸ La Mezcla N estaba compuesta por 0.02 M (6.4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 11.0 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

De la tabla III se puede ver que el éster monometil de ácido hexadecilfosfónico sintetizado y el medio de enlace cruzado de hierro férrico utilizado, forma geles excelentes en aceite de diesel a 68°C.

Ejemplo 7

El procedimiento de prueba del ejemplo 4 fue repetido con la excepción de que éster monometil de ácido octadecilfosfónico fue utilizado, la temperatura del aceite de diese gelatinado fue aumentada durante el tiempo y dos de las cuatro mezclas gelatinadas probadas, contenían un fraccionador de óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla IV abajo.

TABLA IV

Viscosidades de aceite diesel gelatinado usando monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y
composición para enlace cruzado de hierro férrico comercial a varias temperaturas

Tiempo, minutos	Mezcla O ¹		Mezcla P ²		Mezcla Q ³		Mezcla R ⁴	
	Temp., °C	Viscosidad, cp.	Temp., °C	Viscosidad, cp.	Temp., °C	Viscosidad, cp.	Temp., °C	Viscosidad, cp.
	@ 170/seg.		@ 170/seg.		@ 170/seg.		@ 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 estaba compuesta por 0.02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

² La Mezcla P estaba compuesta por 0.02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico por litro de aceite diesel, 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel y 0.24 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

³ La Mezcla Q estaba compuesta por 0.02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico por litro de aceite diesel y 6 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel.

⁴ La Mezcla R estaba compuesta por 0.04 M (14 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico por litro de aceite diesel, 12 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel y 0.48 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel.

Como se puede ver de la tabla IV, el éster monometil de ácido octadecilfosfónico y el medio de enlace cruzado de hierro férrico utilizado, forman geles excelentes en aceite de diesel cubriendo una gama ancha de también. Además, el fraccionador de óxido de magnesio neutralizó el éster ácido que aumentó la viscosidad obtenidas por una amplia gama de temperaturas.

Ejemplo 8

El procedimiento de prueba del ejemplo 4 fue repetido con la excepción que se utilizó un reómetro Tempco-Rheo-15 para medir las viscosidades aparente a varias temperaturas con fluidos conteniendo 40% de CO₂ por volumen. Una de estas mezclas de prueba fue formada con un fluido de hidrocarburo y otra mezcla de prueba incluía óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla V abajo.

TABLA V

Viscosidades de diesel gelatinado usando componentes de agente gelatinante comercialmente disponible
y 40% de dióxido de carbono por volumen a varias temperaturas

Tiempo, minutos	Mezcla S ¹		Mezcla T ²		Mezcla U ³	
	Temp., °C	Viscosidad, cp.	Temp., °C	Viscosidad, cp.	Temp., °C	Viscosidad, cp.
		@ 170/seg.		@ 170/seg.		@ 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

AC AF

37

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	286
140	--	--	102	35	93	240
150	--	--	104	20	96	210

¹ La Mezcla S estaba compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Silson "ITC™-966", comercialmente disponible, por litro de combustible diesel para rústicos #2 conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono y 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de combustible diesel para rústicos #2 conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono.

² La Mezcla T estaba compuesta por 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Silson "ITC™-966", comercialmente disponible, por litro de aceite diesel conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono y 7 mililitros de

46 149 410

"ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono.

³ La Mezcla U estaba compuesta por 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Silson "ITC™-966", comercialmente disponible, por litro de combustible diesel para rústicos #2 conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de combustible diesel para rústicos #2 conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono y 0.240 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel conteniendo 40% por volumen de dióxido de carbono.

De la Tabla V se puede observar que se formaron geles excelentes aún cuando los geles contenían 40% por volumen de dióxido de carbono. También se observó un incremento significativo cuando el gel solo incluyó suficiente fraccionador de óxido de magnesio para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido fosfónico.

Ejemplo 9

Se añadieron varios ésteres de ácido fosfónico en varias cantidades al aceite diesel o kerosene junto con varias cantidades de ETHOX "EA-3™" composiciones para enlace cruzado de hierro férrico y los geles resultantes fueron observados. Los resultados de estas pruebas se exponen en la Tabla VI abajo.

TABLA VI

**Observaciones sobre varios geles formados con monometil éster de ácido alquilo fosfónico
y enlazadores cruzados comerciales**

Hidrocarburo líquido usado	Ester	Cantidad de Ester en el líquido hidrocarburo	Enlazador cruzado	Cantidad de enlazador cruzado, mL de líquido hidrocarburo	Observaciones
Diesel para rústico	Monometil éster de ácido octilfosfónico	2.0 mL	Ethox "EA-3™"	2	gel elástico débil
Diesel para rústico	Monometil éster de ácido octilfosfónico	33.0 mL	Ethox "EA-3™"	3	gel de movimiento de flujo débil
Diesel para rústico	Monometil éster de ácido octilfosfónico	5.0 mL	Ethox "EA-3™"	5	gel de movimiento de flujo fuerte
Diesel para rústico	Monometil éster de ácido decilfosfónico	5.0 mL	Ethox "EA-3™"	10	gel elástico débil
Diesel para rústico	Monometil éster de ácido decilfosfónico	10.0 mL	Ethox "EA-3™"	5	gel de movimiento de flujo

42

Kerosene	Monometil éster de ácido hexadecilfosfónico	9.9 ml/L	Ethox "EA-3™"	10	gel de movimiento de flujo muy fuerte
Kerosene	Monometil éster de ácido octadecilfosfónico	8.0 ml/L	Ethox "EA-3™"	6	gel de movimiento de flujo muy fuerte
Kerosene	Monometil éster de ácido octilfosfónico ¹	10.0 ml/L	Compuesto de Aluminio ²	0.8	gel de movimiento de flujo bueno

¹ Ester Albert & Wilson "ITC-966™"

² Aluminio para enlace cruzado comercialmente disponible de Halliburton Energy Services, Inc. de Duncan, Oklahoma.

Ejemplo 10

El procedimiento descrito en el Ejemplo 4 fue repetido excepto que el fraccionador de óxido de magnesio fue incluido en las tres mezclas que fueron probadas. Adicionalmente, uno de los gels fue producido utilizando un líquido hidrocarburo comercialmente disponible de Trisol Corp. de Sundre, Alberta, Canadá, bajo la marca comercial "FRACSOL™" al cual se le añadió 40% por volumen total de dióxido de carbono. Los resultados de las pruebas están dados en la Tabla VII abajo.

TABLA VII

Tiempo de fraccionamiento 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

44

41

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) 2)

- 1 La Mezcla V estaba compuesta por 5 miligramos de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Wilson "ITC™—966" por litro de aceite diesel para rústicos, 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel para rústicos y 2.4 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel para rústicos. El aceite diesel para rústicos contenía agua.
- 2 La Mezcla W estaba compuesta por 5 miligramos de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de aceite diesel para rústicos, 5 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel para rústicos y 1.2 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel para rústicos. El aceite diesel para rústicos contenía agua.
- 3 La Mezcla X estaba compuesta por 7 miligramos de monometil éster de ácido octilfosfónico Albright & Wilson "ITC™—966", comercialmente disponible, por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOL™" mezcla do con 40% por volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de "ETHOX™ EA-3" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de líquido hidrocarburo "FRACSOL™" mezclado con 40% por volumen de dióxido de carbono y 1.1 gramos de fraccionador de óxido de magnesio por litro de aceite diesel para rústicos. La Mezcla X también contenía agua.

49
46.

De la Tabla VII, se puede observar que se obtuvieron fraccionamientos progresivos completo por la presencia del óxido de magnesio. El éster de ácido fosfónico sintetizado necesitó significativamente menos fraccionador y aún mostró una tasa de fraccionamiento mas rápida que el éster de ácido fosfónico comercial. El gel conteniendo 60% por volumen de líquido hidrocarburo "FRACSOL™" y 40% por volumen de dióxido de carbono también adquirió un fraccionamiento progresivo y completo como resultado de la presencia de óxido de magnesio.

Ejemplo 11

Nuestras de prueba de líquido hidrocarburo gelatinado fue preparado combinando 0.02 M (6.4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 mililitros de ethox "EA-3™" composición para enlace cruzado de hierro férrico a 1 litro de aceite dieses para rústicos. Varios agentes de reducción para reducir hierro férrico a hierro ferroso y fraccionando así los geles fueron añadidos a las muestras de prueba. Después, las viscosidades de las muestras de prueba con respecto al tiempo fueron medidas para determinar la efectividad de los agentes reductores en fraccionar los geles. Los resultados de estas pruebas están dados en la Tabla VIII abajo.

TABLA VIII

Tiempo de fraccionamiento de gel de aceite diesel ¹
conteniendo varios agentes de reducción @ 90°C

Agente reductor. usado	Viscosidad, cp. @ 170/seg al tiempo de				
	0	2 horas	21 horas	45 horas	242 horas
En blanco – no se uso agente reductor	60	66	66	66	66
Dihidrato de cloruro estannoso	7	3	—	—	—
Ácido tioglicólico	45	3	—	—	—
Dietilditioicarbamato de sodio	141	18	3	—	—
Dimetilditioicarbamato de sodio	123	42	30	3	—
Sulfato de hidrazina	45	96	57	33	3
Hidrocioruro de hidroxilamina	75	69	15	3	—

¹ 0.02M (0.64 % por peso) mono metil éster de ácido hexadecil fosfónico por litro de aceite diesel para rústicos, 5 mililitros de Ethox "EA-3™" composición para enlace cruzado de hierro férrico por litro de aceite diesel para rústicos y 0.01 M de

48 51

agente de reducción por litro de aceite diesel para rústicos. [0.1 Molar para dihidrato de cloruro estannoso = 22.56 g/L; 0.1 M para ácido tioglicólico (ácido mercatoacético) = 9.21 g/L; 0.1 M para dietilditiocarbamato de sodio = 22.53 g/L; 0.1 M para dimetilditiocarbamato de sodio = 14.32 g/L; 0.1 m hidrocioruro de hidroxilamina = 6.95 g/L]. Los geles de aceite de diesel para rústicos contenían agua.

De la Tabla VIII se puede observar que los agentes de reducción abarcaron cloruro estannoso, ácido tioglicólico, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio y sulfato de hidrazina pueden ser utilizados como fraccionadores de agentes de reducción eficaces para los geles de hidrocarburos de este invento, a 90°C.

Agentes de reducción adicionales fueron evaluados pero se encontró que eran demasiado débiles con geles de fosfonatos, a 90°C. Sin embargo, se sobreentiende que agentes de reducción adicionales podrán ser los agentes de reducción preferidos a temperaturas mas altas donde se requiere una tasa de reacción mas baja. Los agentes de reducción incluyen, pero no se limitan a, hipofosfito de sodio, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato de sodio, ditionita de sodio, sulfito de sodio y sales de los mismos.

Ejemplo 12

Varios monometil ésteres de ácido alquilfosfónico fueron disueltos en un aceite mineral de alto punto de ebullición en cantidades tales que se formaron soluciones 0.1 M. Estas soluciones fueron cada una destilada conforme con ASTM

D-86 y los destilados obtenidos fueron analizados con respecto a fósforo por la metodología de plasma acoplado inductivamente (ASTM D-4951). Los resultados de estas pruebas son dados en la Tabla IX.

TABLA IX

Fósforo volátil formado por la destilación de los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico en aceite mineral

Ester	Fósforo en el 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 C20-24 alcanofosfónico	<1

La Tabla IX muestra una clara tendencia en que el fósforo volátil producido por los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico es una función del peso molecular. El monometil éster de ácido tetradecilfosfónico muestra una reducción del 96% en fósforo volátil en comparación con el monometil éster de ácido octilfosfónico. El hecho que el monometil éster de ácido C20-24 alquilfosfónico no tiene fósforo volátil que se puede detectar muestra que ha sido eliminada la descomposición debido a la hidrólisis bajo las condiciones de prueba.

SS
50

De la Tabla IX se hace claro que los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico de C14 (tetradecilo) o mayores son preferidos para minimizar fósforo volátil. De estos el monometil éster de ácido tetradecilfosfónico es el mas preferido para reducir fósforo volátil mientras retiene buenas propiedades de solubilidad a temperatura ambiente.

Así, el presente invento esta bien adaptado para realizar los objetivos y lograr los beneficios y las ventajas mencionadas así como también aquellas que son inherentes del mismo. Mientras los que conocen la tecnología pueden efectuar numerosos cambios en los métodos y en las composiciones, tales cambios están englobados dentro del espíritu de este invento como definido por las reivindicaciones anexas.

SA

51

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo para causar a un gel de líquido de hidrocarburo conteniendo agua formado con un agente gelatinante abarcando una sal de metal polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, a fraccionar y revertir a un fluido de poca viscosidad abarcando un agente de reducción de agua soluble, que al disolverse en dicha agua y contactar dicho gel de líquido de hidrocarburo, reduce el hierro férrico en el gel, a hierro ferroso.
2. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es seleccionado del grupo que consta de cloruro de estannano, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfito de potasio, ioduro de potasio, hidrocioruro de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio, ditionita de sodio y sulfito de sodio.
3. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es seleccionado del grupo que consta de tioglicol ácido tioglicólico o sus sales y ácido ascórbico o sus sales.
4. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es cloruro de estannano.
5. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es hidrocioruro de hidroxilamina.
6. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es hipofosfito de sodio.

7. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es ioduro de potasio.
8. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde la solubilidad de agua de dicho agente de reducción es demorada por el encapsular de dicho agente de reducción con un material lentamente soluble en agua.
9. El aditivo conforme reivindicación 1, en donde dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y la solubilidad de agua de dicho ácido tioglicólico es demorada, formándolo en una sal lentamente soluble en agua.
10. La mejora en un gel de líquido de hidrocarburo abarcando u líquido de hidrocarburo, una sal polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfórico, agua y un aditivo para fraccionar dicho gel en un fluido de poca viscosidad, abarcando:

Que dicho aditivo para fraccionar dicho gel, es un agente de reducción soluble en agua que al disolverse en dicha agua y contactando dicho gel de líquido de hidrocarburo reduce dicho hierro férrico en el gel, a hierro ferroso.
11. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es seleccionado del grupo que consta de cloruro de estannano, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfito de sodio, ioduro de potasio, hidrocloreuro de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio, ditionita de sodio y sulfito de sodio.
12. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y sus sales.

86
53

13. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es cloruro de estannano.
14. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es sulfato de hidracina.
15. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es hipofosfito de sodio.
16. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es yoduro de potasio.
17. El gel conforme reivindicación 10, en donde la solubilidad en agua de dicho agente de reducción es demorada por el encapsular de dicho agente con un material lentamente soluble en agua.
18. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es ácido tioglicólico y la solubilidad de agua de dicho ácido tioglicólico es demorada por formarlo en una sal lentamente soluble en agua.
19. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho agente de reducción es seleccionado del grupo que consta de olefinas, queroseno, aceite de diesel, gasoil, aceite de combustible destilado de petróleo y petróleo crudo.
20. El gel conforme reivindicación 10, en donde dicho aditivo está presente en dicho gel en una cantidad en la gama de desde cerca de 0.01% a cerca de 3% por peso del líquido de hidrocarburo en dicho gel.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRE

USUARIO RADICADOR

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente [] []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- Descripción de la invención [] []
- Dibujos de ser estos pertinentes [] []
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas [] []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [] []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [] []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [] []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado [] []
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- Representación gráfica del esquema de trazado [] []
- Comprobante de pago de las tasas establecidas [] []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

fer
Firma Responsable

Fecha: _____

Impreso en: 22/02/2002 13:50:52
Controlador: 02/02/2002
02/02/2002 e-mail: mte@si.gov.co
Dependencia: 2020

55 58

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 02-15139

Fecha: 18 de marzo de 2002

Se informa que:

Desde fecha 18 de agosto de 1998,
del folio 99451 al folio 99455 del
libro de Protocolo N° 345, obra el poder
N° 18581 conferido por HALLIBURTON
ENERGY SERVICES, INC

domiciliado(a) en Oklahoma, E.U.A

al doctor HUMBERTO RUBIO CAMACHO Y/O GABRIEL
REINA ROMERO Y/O TINEKE STOL

Facultad para desistir Si.

Revisado 202027.

2020
Bogotá, D. C.

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

Oficio No. **09643**

REFERENCIA:	Radicación	02-15139
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).
- Debe indicarse el lugar de constitución de la sociedad solicitante (Art. 27-c, D 486/00).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, en concordancia con el artículo 85 de la misma decisión, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución 210 del 15 de enero del 2001.

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha

21 MAR. 2002

Se recuerda al interesado que debe presentar, dentro de los dieciséis meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca, copia de la misma certificada por la autoridad que la expidió y, en los casos en que haya lugar, la traducción simple del capítulo reivindicatorio. El incumplimiento de éste plazo, acarreará la pérdida de la prioridad invocada.