



02 15140 0

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIASUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 02015140 00000000

Folios: 53

Fecha (AMD): 2002-02-22 13:53:53

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:

☒ 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. ☒ 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 HIDROCARBUROS GELIFICADOS"**

⑥ Clasificación Internacional (51) C10G 3/00, C09K 7/06

⑦ Prioridad (33) País de origen (32) Fecha (31) Número de solicitud
SI ☒ NO ___ ESTADOS UNIDOS 23 DE FEBRERO, 2001 US 09/792,109
DE AMERICA

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

6 meses ___ 12 meses ☒ 18 meses ___ Otro ___

⑨ Comprobante de pago No. **12,369** Fecha: **19 de febrero del 2.002**
12,373 **19 de febrero del 2.002**

2
2

(1)

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

B
M

EXTRACTO PARA PUBLICACION
SOLICITUD DE PATENTE DE PATENTE DE INVENCION
DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(21) No. SOLICITUD

(51) INT. CL.:

(22) FECHA DE
PRESENTACIÓN:

(71) SOLICITANTE: **HALLIBURTON ENERGY
SERVICES, INC.**

(30) PRIORIDAD: **ESTADOUNIDENSE**

(31) No. DE SOLICITUD: **US09/792,109** (72) INVENTORES: **Robert S. TAYLOR
Gary P. FUNKHOUSER**

(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: **23 DE FEBRERO DEL 2.001**

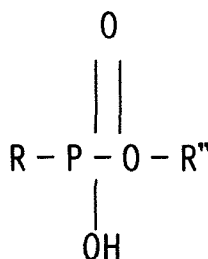
(33) PAÍS: **ESTADOS UNIDOS DE AMERICA** (74) APODERADO: **Humberto RUBIO CAMACHO**

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

(57) RESUMEN:

Un método para la fracturación de una formación subterránea que comprende las etapas de:

(a) la preparación de un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado compuesto de un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, teniendo el ácido fosfónico la fórmula:



Donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, un material de consolidación, agua y una cantidad de un agente fracturados en el retrasado efectiva para romper dicho fluido gelificado de fracturación;

(b) contactar dicha formación subterránea con dicho fluido para fracturación de hidrocarburo gelificado bajo condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en dicha formación subterránea.

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Folios: 53

Radicacion : 02015140 00000000

NIT : 90017509

Fecha (AMD): 2002-02-22 13:53:53

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

CIBO OFICIAL DE CAJA : 02 - 12.369
CHA : FERRERO 19 DE 2002

**REGISTRO
PATENTE DE INVENCION:
"METODOS Y COMPOSICIONES
PARA EL TRATAMIENTO DE
FORMACIONES SUBTERRANEAS
CON FLUIDOS HIDROCARBUROS
GELIFICADOS"**

***** 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 *****

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

RE: TRESCIENTOS SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

CIBO 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

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 02015140 00000000 Folios: 53
NIT : 900176099 Fecha (AMD): 2002-02-22 13:53:53
Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

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

***** 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 *****

NT. CONCEPTO	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

8
6

**METODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS
HIDROCARBUROS GELIFICADOS**

RESUMEN DE LA REVELACIÓN

Se revelan métodos y composiciones mejoradas para el tratamiento de formaciones subterráneas penetradas por pozos de perforación. Un método de la invención para la fracturación de una formación subterránea comprende las etapas de preparar un fluido de fracturación de hidrocarburos gelificados compuesto de un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de consolidación, agua y un agente fracturador retrasado en gel y luego contactar la formación subterránea con un fluido para fracturación de hidrocarburo líquido gelificado bajo condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

METODOS Y COMPOSICIONES PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRÁNEAS CON FLUIDOS HIDROCARBUROS GELIFICADOS

Antecedentes de la Invención

1. Campo de la Invención.

Esta invención se refiere a fluidos de hidrocarburos líquidos gelificados y los métodos de utilización y preparación de los mismos.

2. Descripción del arte precedente

Los hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad han sido utilizados hasta ahora en el tratamiento de las formaciones subterráneas penetradas por pozos de perforación, por ejemplo en los tratamientos de estimulación de fracturación hidráulica. En dichos tratamientos, se bombea un fluido de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad que tiene un material de consolidación en partículas, por ejemplo arena, allí suspendido a través de un pozo de perforación hacia una formación subterránea que será estimulada a una tasa y una presión tal que se formarán una o más fracturas y se extenderán en la formación. El material de consolidación suspendido es depositado en las fracturas cuando el fluido de fracturación de hidrocarburo gelificado es fracturado y devuelto a la superficie. El material de consolidación funciona para prevenir que las fracturas formadas se cierren, por lo cual los canales conductivos permanecen de manera que los fluidos producidos pueden fluir rápidamente hacia el pozo de perforación.

Por lo tanto, las sales metálicas polivalentes de ésteres de ácido ortofosfórico han sido utilizadas como agentes de gelificación para la formación de fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad. Dichos fluidos de fracturación de hidrocarburos

líquidos gelificados de alta viscosidad han incluido material de consolidación de fractura y agentes fracturadores retrasados para causar que los fluidos de fracturación se fracturen en fluidos relativamente delgados por lo cual el material de consolidación es depositado en las fracturas formadas y el fluido de fracturación es producido nuevamente. Las descripciones de los mencionados hasta ahora han utilizado fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad y los métodos de su utilización están especificados en la Patente E.U.A. No. 4.622.155, emitida a Harris y colaboradores, en fecha 11 de noviembre de 1986, y la Patente E.U.A. No. 5.846.915, emitida a Smith y colaboradores, en fecha 8 de diciembre de 1998. Los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados descritos en las anteriores Patentes utilizan hierro férrico o sales metálicas polivalentes de aluminio de ésteres de ácido fosfórico como agentes de gelificación y agentes fracturadores retrasados, tales como óxido de magnesio quemado duro que es lentamente soluble en agua.

Mientras los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados de alta viscosidad utilizados hasta ahora y los métodos de empleo de los mismos han sido exitosos en la formación de fracturas en las formaciones subterráneas, se han encontrado problemas como resultado de la utilización del agente de gelificación, es decir, la sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfórico. O sea, en los últimos años la obturación de las torres de las refinerías donde se procesa el petróleo producido a partir de las formaciones fracturadas con los fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados ha causado muchas detenciones del proceso no planificadas y muy costosas. El material obturador es alto en fósforo y ha sido atribuido a los ésteres de fosfato

utilizados como agentes de gelificación. Los ésteres de fosfato contribuyen con un fósforo volátil que se condensa en las bandejas de las torres de destilación y causa obturaciones. El fósforo volátil también puede arrastrarse hasta las partes superiores de las torres de destilación causando la contaminación de los productos hidrocarburos producidos.

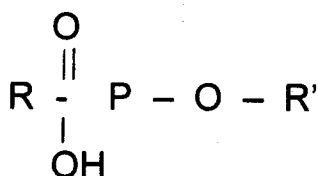
De esta manera, se necesita de métodos mejorados para la utilización y la preparación de hidrocarburos líquidos gelificados los cuales, al romperse y ser refinados, reduzcan esencialmente el fósforo volátil en las torres de destilación, de agentes de gelificación de hidrocarburos líquidos mejorados y de composiciones de hidrocarburos líquidos gelificados mejoradas. Más específicamente, en las formaciones subterráneas que producen petróleo de fracturación en áreas donde el fósforo volátil es un problema en las refinerías existe la necesidad de reducir la producción de fósforo volátil en las refinerías hasta niveles en los cuales no se requiera la detención no programada de la refinería antes descrita sin comprometer la compatibilidad del CO₂ con los fluidos de fracturación de petróleo gelificados utilizados. Las concentraciones de CO₂ tan elevadas como del 40-50% son comúnmente utilizadas en los fluidos gelificados de fracturación de petróleo que forman mezclas miscibles con los fluidos. La presencia de CO₂ mejora la recuperación del fluido, minimiza la cantidad de fluido de fracturación de base petróleo que debe ser recuperado y reduce los costos en áreas en las cuales el CO₂ es menos costoso que el fluido de fracturación de base petróleo.

Resumen de la Invención

La presente invención proporciona métodos mejorados para la utilización y la preparación de hidrocarburos líquidos gelificados, agentes de gelificación de hidrocarburos líquidos mejorados y

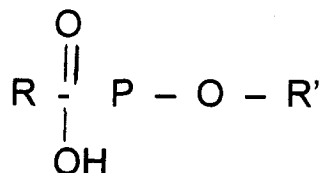
composiciones de hidrocarburos líquidos gelificados mejoradas que satisfacen las necesidades anteriormente descritas y solucionan las deficiencias del arte precedente.

Los métodos mejorados de esta invención para la fracturación de formaciones subterráneas utilizando los hidrocarburos líquidos gelificados están compuestos, básicamente, de las etapas que se detallan a continuación. Se prepara un fluido de fracturación de hidrocarburos líquido gelificado mejorado compuesto de un líquido hidrocarburo, un agente de gelificación compuesto de una sal metálica polivalente de aluminio o un hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, un material de consolidación, agua y una cantidad de un agente fracturador retrasado en gel efectivo para fracturar el fluido de fracturación de hidrocarburo gelificado. El éster de ácido fosfónico utilizado en el agente de gelificación que minimiza el fósforo volátil en las torres de destilación de la refinería tiene la fórmula:



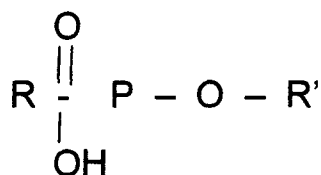
donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono. Después de haberse preparado el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado, la formación subterránea que será fracturada es contactada con el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado bajo condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

Los métodos mejorados de esta invención para la preparación de hidrocarburos líquidos gelificados comprende, básicamente, agregar un éster de ácido fosfónico que tiene la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono y, de preferencia, por lo menos una cantidad estequiométrica de una fuente de metal polivalente seleccionada a partir de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio a un hidrocarburo líquido. La fuente de metal polivalente reacciona con el éster del ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico del mismo. El agua así como una cantidad de un agente fracturador retrasado en gel efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado también son agregados al líquido hidrocarburo.

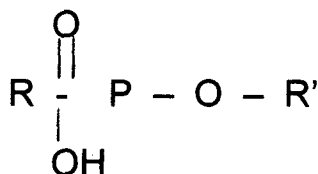
Los agentes líquidos para gelificación de hidrocarburos mejorados de esta invención están compuestos de una sal de metal polivalente de aluminio o ácido férrico de un éster de ácido fosfónico, teniendo el éster de ácido fosfónico la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono, y R' es un grupo alquilo que

tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono.

Las composiciones de hidrocarburos líquidos gelificados mejoradas de esta invención están compuestas de un hidrocarburo líquido, un agente de gelificación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico producido a partir 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



Donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, agua y un agente fracturador en gel retrasado presente en una cantidad efectiva para fracturar el gel formado por el agente de gelificación y el hidrocarburo líquido.

Por lo tanto, constituye un objetivo de la presente invención el suplir métodos y composiciones mejoradas útiles en el tratamiento de formaciones subterráneas así como en otras aplicaciones similares.

Estos y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención serán rápidamente aparentes para aquellos conocedores del arte al considerar la descripción de las formas de ejecución preferidas detalladas a continuación.

Descripción de las Formas de Ejecución Preferidas

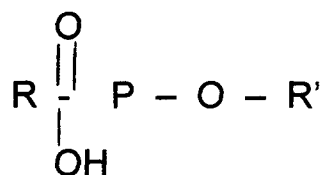
La presente invención proporciona métodos para el tratamiento de las formaciones subterráneas penetradas por pozos de perforación con

fluidos hidrocarburos líquidos gelificados. Por ejemplo, los fluidos de hidrocarburos líquidos gelificados son adecuados para utilizarse en los tratamientos de fracturación llevados a cabo en las formaciones subterráneas por lo cual se estimula la producción de hidrocarburos a partir de las formaciones subterráneas. De acuerdo con la presente invención se bombea un fluido de fracturación compuesto de un hidrocarburo líquido gelificado o una mezcla de hidrocarburos que contiene un material de consolidación y un agente de fracturación retrasado en gel a través del pozo de perforación hacia la formación subterránea que habrá de ser estimulada. El fluido de fracturación es bombeado a una tasa y una presión tales que se forman una o más fracturas y se extienden dentro de la formación subterránea. El material de consolidación que es suspendido en el fluido de fracturación es depositado en las fracturas cuando el gel es fracturado y devuelto a la superficie. El material de consolidación permanece en las fracturas y funciona para prevenir que las fracturas se cierren por lo cual se forman canales conductivos a través de las mismas, por lo cual los fluidos producidos pueden fluir rápidamente desde la formación subterránea hacia el pozo de perforación.

Como se mencionara previamente, los fluidos de fracturación de hidrocarburo líquidos gelificados hasta ahora habían sido formados con un agente de gelificación compuesto de una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfórico. El éster del ácido fosfórico tiene el problema de que se descompone en las torres de destilación de la refinería para formar un fósforo volátil, el cual se condensa en las bandejas de las torres de destilación y causa obturaciones. También, el éster de ácido fosfórico puede en si mismo ser volátil, dependiendo de su peso molecular. Mediante la presente

invención se suplen métodos y composiciones mejoradas para la fracturación de formaciones subterráneas con fluidos de fracturación de hidrocarburos líquidos gelificados donde el agente de gelificación utilizado es una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico. A diferencia de los ésteres de ácido fosfórico utilizados hasta ahora, los ésteres de ácido fosfónico de la presente invención tienen mucho mayor estabilidad térmica y, como consecuencia, no se descomponen rápidamente y disocian en las torres de refinado.

De manera que los métodos mejorados de fracturación de formaciones subterráneas de la presente invención están compuestos básicamente de las siguientes etapas. Se prepara un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado compuesto de un líquido hidrocarburo, una sal metálica polivalente de aluminio o hierro fosfórico de un éster de ácido fosfónico, un material de consolidación, agua y una cantidad de un agente fracturador en gel retrasado efectivo para romper el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado. El éster de ácido fosfónico tiene la fórmula



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono. Después de haberse preparado el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado, la formación subterránea que será fracturada es contactada con el fluido de fracturación bajo condiciones

efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

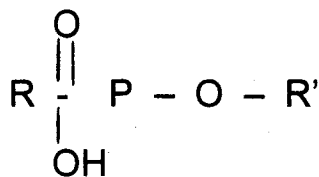
El líquido hidrocarburo utilizado para formar el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado puede ser cualquiera de los hidrocarburos líquidos previamente utilizados incluyendo, mas sin limitarse a ellos, olefinas, keroseno, diesel oil, gasoil (también conocido como condensado de gas), fuel oil, otros destilados de petróleo y algunas mezclas de crudos. Los fluidos líquidos para fracturación de hidrocarburos generalmente preferidos son aquellos que están diseñados específicamente para utilizarse con CO₂. Dicho fluido de fracturación de hidrocarburo líquido está comercialmente disponible de Trysol Corporation de Sundrae, Alberta, Canadá, bajo la marca de fábrica "FRACSOLTM".

Como se mencionara previamente, el agente de gelificación utilizado para la gelificación del hidrocarburo líquido de modo que tenga una viscosidad suficiente para portar el material de consolidación suspendido y producir fracturas en una formación subterránea es una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico que tiene la fórmula anteriormente especificada. De preferencia, la sal metálica polivalente del éster de ácido fosfónico es producida en un sitio en pozo agregando el éster de ácido fosfónico y, preferiblemente, por lo menos una cantidad estequiométrica de una sal metálica polivalente (preferiblemente una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio). En adición, si el agua ya no está contenida en el hidrocarburo líquido o agregada al mismo como un componente en una solución de entrecruzamiento o similar. El agua se agrega al hidrocarburo líquido en una cantidad, por ejemplo, de aproximadamente 0,05% o mayor en peso de hidrocarburo líquido. La presencia de agua

permite que los agentes de fracturación encapsulados o solubles en agua se disuelvan o liberen lentamente en el agua. Véase, por ejemplo, Smith y colaboradores, Patente E.U.A. No. 5.846.915, emitida a 8 de diciembre de 1995, la cual se incorpora a la presente a modo de referencia.

Cuando se utiliza una sal de hierro férrico para formar un agente de gelificación resulta preferible seleccionarla de sulfato férrico o de cloruro férrico, siendo preferido el sulfato férrico. Característicamente, la sal de hierro férrico es mezclada con aminas, agentes tensoactivos y agua para formar una solución líquida de entre-cruzamiento. Un ejemplo de una solución de entrecruzamiento de hierro férrico comercialmente disponible es la solución de entrecruzamiento "EA-3TM" vendida por Ethox Chemicals, Inc. de Greenville, Carolina del Sur. Cuando se utiliza un compuesto de aluminio, éste es preferiblemente seleccionado a partir de cloruro de aluminio o isopropóxido de aluminio, siendo el cloruro de aluminio el más preferido. 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 gelifica el líquido hidrocarburo. El éster de ácido fosfónico es agregado al hidrocarburo líquido junto con la fuente de metal polivalente para formar el agente de gelificación en el hidrocarburo líquido en una cantidad en un rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,5% en peso de hidrocarburo líquido.

Conforme antes mencionado, el éster de ácido fosfónico que puede ser utilizado para formar el agente de gelificación del hidrocarburo líquido de esta invención tiene la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono. Las técnicas que pueden ser utilizadas para la preparación de los ésteres de ácido fosfónico útiles a los fines de esta invención son descritos, por ejemplo, en la Patente E.U.A. No. 3.798.162, emitida a Dickert, Jr., en fecha 19 de marzo de 1974, la cual se incorpora a la presente a fines de referencia.

Los materiales de consolidación que pueden ser utilizados en los fluidos de fracturación de esta invención son bien conocidos en el arte. Por ejemplo, se pueden utilizar materiales de consolidación tales como arena graduada, arena revestida de resina, bauxita sinterizada, varios materiales cerámicos en partículas, bolitas de vidrio y similares. El tamaño particular de material de consolidación empleado depende de la formación particular que está siendo fracturada y de otras variables. En general, los tamaños de partícula del material de consolidación están en el rango que oscila desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 200 mesh en la escala de la Serie de Tamices E.U.A.

Se puede emplear una variedad de agentes fracturadores retrasados en gel de acuerdo con la presente invención para causar que el fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado se revierta a un fluido delgado que es producido nuevamente después que las fracturas se forman en una formación subterránea. Los agentes fracturadores en gel pueden ser materiales que son lentamente solubles en agua la cual, conforme antes mencionado, se combina o está de otro

modo presente en el líquido hidrocarburo. El rompimiento o fracturación del gel no se lleva a cabo hasta que los agentes de fracturación lentamente solubles se disuelven en el agua. Ejemplos de dichos agentes fracturadores lentamente solubles se dan en la Patente E.U.A. No. 5.846.915, emitida a Smith y colaboradores, en fecha 8 de diciembre de 1998, la cual se incorpora a la presente a fines de referencia. Conforme indicado en la Patente E.U.A. No. 5.846.915, el preferido es el óxido de magnesio quemado duro que tiene un tamaño de partícula que pasará a través de un tamiz Tyler de 200 mesh. El óxido de magnesio quemado duro y otros agentes de fracturación similares no están presentes de inmediato para rompimiento del gel debido a su naturaleza lentamente soluble. Otros agentes fracturadores tales como los carbonatos de metal alcalino, los bicarbonatos de metal alcalino, los acetatos de metal alcalino, otros óxidos de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalino, aminas, ácidos débiles y similares pueden ser encapsulados con los materiales lentamente solubles en agua u otros materiales de encapsulación similares. Dichos materiales son bien conocidos por aquellos versados en el arte y funcionan para retrasar el rompimiento o fracturación del hidrocarburo líquido gelificado durante un período de tiempo requerido. Ejemplos de materiales solubles en agua y otros materiales de encapsulación similares que pueden ser utilizados incluyen, mas sin limitarse a ellos, materiales sólidos porosos tales como sílice precipitado, elastómeros, cloruro de polivinilideno (PVDC), nylon, ceras, poliuretanos, acrílicos entrecruzados parcialmente hidrolizados y similares. De los agentes de fracturación lentamente solubles o encapsulados, el óxido de magnesio quemado duro que está comercialmente disponible de Clearwater Inc. De Pittsburg, Pensilvana es el preferido para utilizarse de acuerdo con la presente invención.

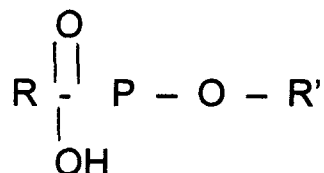
Cuando se utiliza un agente de fracturación alcalino, por ejemplo, óxido de magnesio, el grupo ácido del éster de ácido fosfónico en el agente de gelificación es neutralizado, lo que inicialmente incrementa la viscosidad del líquido hidrocarburo gelificado después de lo cual el gel se rompe.

Otro tipo de agente fracturador que puede utilizarse cuando el agente de gelificación es una sal metálica polivalente de hierro férrico de un éster de ácido fosfónico de esta invención o una sal metálica polivalente de hierro férrico del éster de ácido fosfórico hasta ahora utilizado, es un agente de reducción que reduce el hierro férrico a hierro ferroso. Dado que únicamente el hierro férrico es capaz de formar un complejo de coordinación viscoso con un éster de ácido fosfónico o un éster de ácido fosfórico, el complejo puede disociarse reduciendo el hierro férrico al estado ferroso. La disociación causa que el líquido hidrocarburo gelificado se rompa. Ejemplos de los agentes de reducción que pueden ser utilizados incluyen, mas sin limitarse a ellos, cloruro estannoso, ácido tioglicólico (ácido 2-mercaptoacético), sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfita de sodio, yoduro de potasio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol (2-mercaptoetanol), ácido ascórbico, tiosulfato de sodio, ditionato de sodio y sulfito de sodio. De ellos, los agentes de reducción preferidos para utilizarse a una temperatura de aproximadamente 90° C son cloruro estannoso, ácido tioglicólico, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio y dimetilditiocarbamato de sodio. El agente de reducción más preferido es el ácido tioglicólico que puede ser retrasado por la formación de sal o encapsulación. Como se mencionara en relación con otros fracturadores que pueden utilizarse, el agente de reducción empleado también puede ser retrasado

encapsulándolo con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar.

El agente fracturador en gel utilizado en un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado de esta invención está generalmente presente en una cantidad en un rango que alcanza desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso de líquido hidrocarburo, más preferiblemente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 1%.

Un método preferido para la fracturación de una formación subterránea de acuerdo con la presente invención está compuesto por las etapas de: (a) la preparación de un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado compuesto de un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, teniendo el ácido fosfónico la fórmula:

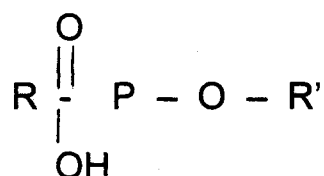


donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, un material de consolidación, agua y una cantidad de un agente fracturador en gel retrasado efectiva para romper el fluido gelificado de fracturación; (b) contactar la formación subterránea con un fluido para fracturación de hidrocarburo líquido gelificado bajo condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en la formación subterránea.

La sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico del éster de ácido fosfónico está presente en el fluido de fracturación en una

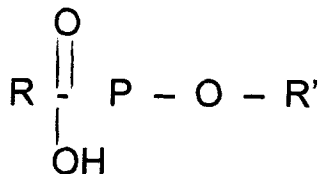
cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,5% en peso de hidrocarburo líquido en el fluido de fracturación, más preferiblemente en una cantidad en el rango que va desde aproximadamente 0,2% hasta aproximadamente 1%. El material de consolidación está presente en el fluido de fracturación en el rango que alcanza desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 14 libras de material de consolidación por galón de líquido hidrocarburo en el fluido de fracturación. Como se mencionada, se agrega agua o la misma está de otro modo contenida en el líquido hidrocarburo de manera que el agente fracturador retrasado en gel utilizado se disuelve en el agua. El agente fracturador retrasado en gel está presente en el fluido de fracturación en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso del líquido hidrocarburo en el fluido de fracturación, más preferiblemente en una cantidad que alcanza desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 1%.

Un método preferido para la preparación de un fluido hidrocarburo líquido gelificado de esta invención está compuesto por la adición de éster de ácido fosfónico a un líquido hidrocarburo, teniendo el éster de ácido fosfónico la fórmula:



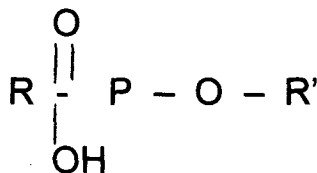
donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, por lo menos una cantidad estequiométrica de una fuente de metal polivalente seleccionada a partir de sales de hierro férrico y

férrico de un éster de ácido fosfónico, teniendo el éster de ácido fosfónico la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 14 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo.

Una composición de líquido hidrocarburo gelificada preferida de esta invención está compuesta de: un hidrocarburo líquido; un agente de gelificación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico producido a partir de un éster de ácido fosfónico y una sal de hierro férrico o un compuesto de aluminio, teniendo el éster de ácido fosfónico la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 14 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo metilo, agua y un agente fracturador retrasado en gel presente en una cantidad efectiva para quebrar el gel formado por el agente de gelificación y el hidrocarburo líquido.

Como se mencionara previamente, el agente fracturador retrasado en gel puede consistir de óxidos de metal alcalinotérreos incluyendo óxido de magnesio quemado duro, 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 son encapsulados con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar. El agente fracturador retrasado

en gel también puede ser un agente de reducción que reduzca el hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar. El agente fracturador retrasado en gel está presente en el líquido hidrocarburo gelificado en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso del líquido hidrocarburo, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 1%.

Como será entendido por aquellos conocedores de la materia, la utilización de agentes para la gelificación de hidrocarburos líquidos y las composiciones hidrocarburos líquidos gelificados no se limita a la fracturación de las formaciones subterráneas. Por ejemplo, las composiciones hidrocarburos líquidos gelificadas pueden ser utilizadas para formar paquetes de grava en los pozos de perforación, en las operaciones de limpieza de tuberías y en otras operaciones donde se utiliza un hidrocarburo líquido gelificado que posteriormente se rompe en un fluido líquido.

A fin de ilustrar mejor los métodos y la composición de la presente invención se presentan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se prepararon una cantidad de monoésteres de ácidos alquilfosfónicos en el laboratorio de la siguiente manera: monometil éster de ácido dodecilmfosfónico sólido, monometil éster de ácido tetradecilmfosfónico sólido, monometil éster de ácido hexadecilmfosfónico sólido, monometil éster de ácido octadecilmfosfónico sólido, monometil éster de ácido C₂₀₋₂₄ fosfónico sólido, monobutil éster de ácido

octadecilfosfónico sólido, monometil éster de ácido octilfosfónico líquido y monometil éster de ácido decilfosfónico líquido.

Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio en la preparación de los ésteres antes especificados. Primero se prepararon dimetil (o dibutil) ésteres de ácido alquilfosfónico cargando un frasco de fondo redondo de tres golletes de 250 mililitros con 0,2 moles de 1-alqueno y 0,5 moles de dimetil o dibutil fosfito. El frasco fue ajustado con un condensador de reflujo, un termómetro, un controlador de temperatura, un tapón y purga de nitrógeno. La mezcla fue agitada magnéticamente y calentada a 150° C o al punto de ebullición del 1-alqueno, cualquiera fuera el inferior. Se agregaron lentamente 2,5 mililitros de t-butil peróxido con una jeringa durante el curso de 1 hora. La mezcla fue calentada a 150° C durante otra 1,5 hora. Se eliminó el dialquil fosfito excedente utilizando destilación en vacío.

Se utilizó el siguiente procedimiento de laboratorio en la preparación de monometil (o monobutil) ésteres que son líquidos a la temperatura ambiente. O sea, los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquilfosfónico fueron preparados utilizando los dimetil (o dibutil) ésteres del ácido alquilfosfónico, preparados de acuerdo con el procedimiento antes descrito, de la siguiente manera: se cargó una cantidad de 0,045 mol de dimetil (o dibutil) éster del ácido alquilfosfónico en un frasco de fondo redondo, con una capacidad de 100 mililitros. Se agregó una solución de 1,9 gramos (0,048 mol) de hidróxido de sodio en 38 mililitros de metanol al frasco y el frasco se ajustó con un condensador de reflujo. La mezcla fue agitada magnéticamente y calentada a reflujo durante 3 horas. Se agregaron 10 mililitros de agua y 50 mililitros de hexano y se procedió a agitar la mezcla resultante. Las fases se separaron y la capa de hexano contentiva del dimetil (o dibutil)

éster sin reaccionar fue descartada. La capa acuosa fue lavada dos veces con porciones de 20 mililitros de hexano y la capa de hexano fue descartada. Se agregaron 3,6 mililitros de ácido clorhídrico al 38% (0,045 mol) a la fase acuosa seguido por 40 mililitros de agua. La mezcla fue extraída 3 veces con porciones de 20 mililitros de hexano. Las fracciones orgánicas combinadas se lavaron con agua y luego se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro. El disolvente fue separado utilizando un evaporador giratorio. Los monometil (o monobutil) ésteres de ácido alquifosfónico producidos estaban líquidos a la temperatura ambiente.

También se prepararon los monoésteres de ácido alquifosfónico que eran sólidos a la temperatura ambiente. Estos fueron los mono metil ésteres de ácido C12 hasta C24 alquil fosfónico. Se utilizó el procedimiento de laboratorio siguiente. Se cargó un frasco de fondo redondo de 100 mililitros con 0,05 mol de dimetil éster de ácido alquifosfónico y se entibió para fundir el sólido. Una solución de 2,5 g (0,063 mol) de hidróxido de sodio en 38 mililitros de metanol fue agregada y el frasco fue ajustado con un condensador de reflujo. La mezcla fue agitada magnéticamente y calentada a reflujo durante 3 horas. El frasco fue enfriado y se agregaron 5 mililitros de ácido clorhídrico al 38% (0,062 mol), seguido por la adición de 125 mililitros de agua. La lechada fue extraída en hexano. La solución de hexano fue lavada con agua, secada sobre sulfato de magnesio anhidro y concentrada en un evaporador giratorio. El producto se dejó recristalizar, luego se recogió en un embudo Büchner, se lavó con hexano y secó al aire.

27 28

Ejemplo 2

Se obtuvo un monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible 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 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercial y 2 mililitros de un agente de entrecruzamiento de hierro férrico, comercialmente disponibles en Clearwater Inc. de Pittsburg, Pensilvania bajo la designación comercial "HGA-65TM" se agregaron a 200 mililitros de kerosén. El entrecruzamiento inicial fue observado después de 20 segundos de agitación con un agitador superior. Después de 1 minuto se observó un gel entrecruzado fuerte.

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

Ejemplo 3

Se agregaron 2 mililitros del monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible descrito en el Ejemplo 2, a 200 mililitros de kerosén junto con una composición de entrecruzamiento de hierro férrico. La composición de entrecruzamiento de hierro férrico estuvo compuesta por 240 gramos de agua desionizada, 60 gramos de sulfato pentahidrato férrico y 33,3 gramos de trietanolamina.

Al mezclarse, la reacción de entrecruzamiento fue más lenta que aquella observada en el Ejemplo 2, pero se observó un buen entrecruzamiento después de 2 a 3 minutos.

Ejemplo 4

El monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible descrito en el Ejemplo 2, fue agregado a un diesel oil off-road No. 2 con una composición de entrecruzamiento de hierro férrico

obtenida de Ethox Chemicals, Inc. De Greenville, S.C., vendida bajo la designación comercial "EA-3TM" (ver la Patente E.U.A. No. 6.149.693, emitida a Geib en fecha 21 de noviembre del 2000). Se prepararon tres mezclas diferentes que tienen las cantidades de componentes mostradas en la Tabla I a continuación. Después de la mezcla, cada una de las mezclas se colocó en un viscómetro Modelo 50 a 68° C y se observaron las viscosidades a través del tiempo. Los resultados de estas pruebas se dan en la Tabla I a continuación.

Tabla I
Viscosidades del Diesel Oil Gelificado Utilizando
Los Componentes del Agente de Gelificación
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 comercialmente disponible "ITCTM-996" de Albright & Wilson por

litro de diesel oil y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

2 La mezcla B estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-996" de Albright & Wilson por litro de diesel oil y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

3 La mezcla C estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-996" de Albright & Wilson por litro de diesel oil y 6 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

En la Tabla I se puede apreciar que el monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible así como el agente de entrecruzamiento produjeron un rápido entrecruzamiento y excelentes viscosidades.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 salvo que el monometil éster de ácido octilfosfónico fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento especificado en el Ejemplo 1 y la tercera mezcla probada, es decir, la mezcla F, incluyó el agente de fracturación de óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla II presentada a continuación.

Tabla II
Viscosidades del Diesel Oil Gelificado Utilizando Monometil Ester
de Ácido Octilfosfónico Sintetizado y la Composición de
Entrecruzamiento 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 de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.

² La mezcla E estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 6 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.

³ La mezcla F estuvo compuesta de 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil, 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil y 1,2 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de diesel oil.

En la Tabla II se puede apreciar que el monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado produjo geles excelentes. En adición, la mezcla F incluyendo el agente fracturador de óxido de magnesio mostró

una viscosidad incrementada como resultado de la neutralización del éster de ácido fosfónico por el fracturador de óxido de magnesio después de lo cual el gel se rompió.

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 salvo que el éster de ácido fosfónico utilizado fue monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla III a continuación.

Tabla III

Viscosidades del Diesel Oil Gelificado Utilizando Monometil Éster de Ácido Hexadecilfosfónico Sintetizado y Una Composición de Entrecruzamiento de Hierro Férrico Comercial a 68° C.

Tiempo, Minu- tos	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 estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 4,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

² La mezcla H estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 5,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

- 3 La mezcla I estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 5,5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 4 La mezcla J estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/l) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 6,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 5 La mezcla K estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/l) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 6,5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 6 La mezcla L estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 7,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 7 La mezcla M estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 9,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 8 La mezcla N estuvo compuesta de 0,02 M (6,4 g/L) monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 11,0 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.

De la Tabla III se desprende que el monometil éster de ácido hexadecilfosfónico sintetizado y el agente de entrecruzamiento de hierro férrico utilizado forman geles excelentes en el diesel oil a 68° C.

Ejemplo 7

El procedimiento de prueba del Ejemplo 4 fue repetido salvo que se utilizó monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado, la temperatura del diesel oil gelificado fue aumentada a través del tiempo y

dos de las cuatro mezclas gelificadas probadas contenían un agente fracturador de óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla IV a continuación.

Tabla IV
Viscosidades del Diesel Oil Gelificado Utilizando Monometil Éster de Ácido Octadecilfosfónico Sintetizado y Una Composición de Entrecruzamiento de Hierro Férrico Comercial a Varias Temperaturas

Tiempo, Minutos	<u>Mezcla O¹</u>		<u>Mezcla P²</u>		<u>Mezcla Q³</u>		<u>Mezcla R⁴</u>	
	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg
0	33	236	32	165	26	210	27	260
30	66	243	66	200	67	245	55	295
60	67	247	68	220	68	250	88	320
90	67	247	68	222	68	253	117	355
120	67	247	68	227	68	255	141	375
150	86	254	85	265	86	280	145	390
180	132	44	129	60	131	45	152	310
210	145	37	145	42	145	35	162	150
240	146	36	146	42	146	32	173	27
270	-	-	-	-	-	-	174	16
300	-	-	-	-	-	-	183	15
330	-	-	-	-	-	-	193	14

¹ La mezcla O estuvo compuesta de 0,02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil.

² La mezcla P estuvo compuesta de 0,02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil, 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOXTM EA-3" por litro de diesel oil y 0,24 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de diesel oil.

³ La mezcla Q estuvo compuesta de 0,02 M (7 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil y 6 mililitros de

- composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil.
- 4 La mezcla R estuvo compuesta de 0,04 M (14 g/L) monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado por litro de diesel oil, 12 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "ETHOX™ EA-3" por litro de diesel oil y 0,48 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de diesel oil.

Tal como se puede apreciar en la Tabla IV, el monometil éster de ácido octadecilfosfónico sintetizado y el agente de entrecruzamiento de hierro férrico utilizado forman geles excelentes en diesel oil en un amplio rango de temperaturas. Además, el agente de fracturación de óxido de magnesio neutralizó el éster ácido que aumentó la viscosidad obtenida en un amplio rango de temperaturas.

Ejemplo 8

Se repitió el procedimiento de prueba del Ejemplo 4, salvo que se utilizó un reómetro Tempco Rheo-15 para medir las viscosidades aparentes a varias temperaturas con fluidos que contienen 40% CO₂ en volumen. Una de las mezclas de prueba estuvo formada con un fluido hidrocarburo Diesel Off Road No. 2 y otra mezcla de prueba incluyó óxido de magnesio. Los resultados de estas pruebas se especifican en la Tabla V a continuación.

35 35

Tabla V
Viscosidades del Diesel Gelificado Utilizando Los Componentes del
Agente de Gelificación Comercialmente Disponibles y 40% Dióxido
de Carbono en Volumen a Varias Temperaturas

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

¹ La mezcla S estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-966" de Albright & Wilson por litro de Diesel Fuel Off Road No. 2 contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico "EA-3TM" por litro de Diesel Fuel Off Road No. 2.

² La mezcla T estuvo compuesta por 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-966" de Albright & Wilson por litro de Diesel Oil contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono y 7

- mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de Diesel Oil contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono.
- 3 La mezcla U estuvo compuesta por 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-966" de Albright & Wilson por litro de Diesel Fuel Off Road No. 2 contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de Diesel Fuel Off Road No. 2 contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono y 0,240 gramos de agente de fracturación de óxido de magnesio contentivo de 40% en volumen de dióxido de carbono.

En la Tabla V se puede apreciar que se formaron geles excelentes aún cuando los geles contenían 40% en volumen de dióxido de carbono. También se realizó un aumento significativo en la viscosidad cuando el gel incluyó únicamente suficiente agente fracturador de óxido de magnesio como para neutralizar parcialmente el monometil éster de ácido octil fosfónico.

Ejemplo 9

Se agregaron varios ésteres de ácido fosfónico sintetizados en varias cantidades al diesel oil o kerosén junto con varias cantidades de composiciones de entrecruzamiento de hierro férrico ETHOX "EA-3TM" y se observaron los geles resultantes. Los resultados de estas pruebas se especifican en la Tabla VI a continuación.

TABLA VI

Observaciones de Varios Geles Formados con Monometil Esteres de Ácido Alquilfosfónico y Agentes de Entrecruzamiento Comerciales

Hidrocarburo Líquido Utilizado	Ester	Ctdad. de Es- ter en Hidro- carburo líquido	Agente de Entrecru- zamiento	Cantidad Ag. Entre- cruzamiento, ml/L hidrocarburo líquido	Observa- ciones
Diesel Off-Road	Monometil éster de Ácido octilfosfónico	2,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	2	Gel elástico débil
Diesel Off-Road	Monometil éster de Ácido octilfosfónico	33,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	3	Gel bordeado débil
Diesel Off-Road	Monometil éster de Ácido octilfosfónico	5,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel bordeado fuerte
Diesel Off-Road	Monometil éster de Ácido decilfosfónico	5,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel elástico débil
Diesel Off-Road	Monometil éster de Ácido decilfosfónico	10,0 ml/L	Ethox "EA-3 TM "	5	Gel de bordeado
Kerosén	Monometil éster de Ácido hexadecilfosfónico	9,9 g/L	Ethox "EA-3 TM "	10	Gel bordeado muy fuerte
Kerosén	Monobutil éster de Ácido octadecilfosfónico	8,0 g/L	Ethox "EA-3 TM "	6	Gel bordeado muy fuerte
Kerosén	Monometil éster de Ácido octilfosfónico	10,0 ml/L	Compuesto aluminio ²	0,8	Gel bordeado bueno

¹ Albert & Wilson éster "ITC-966TM"

² Agente de entrecruzamiento de aluminio comercialmente disponible de Halliburton Energy Services, Inc. de Duncan, Oklahoma.

Ejemplo 10

El procedimiento descrito en el Ejemplo 4 fue repetido salvo que se incluyó el agente de fracturación óxido de magnesio en las tres mezclas que fueron probadas. En adición, uno de los geles fue producido utilizando un hidrocarburo líquido comercialmente disponible

de Trisol Corp. de Sundre, Alberta, Canadá, bajo el nombre comercial "FRACSOLTM" al cual se agregó 40% en volumen total de dióxido de carbono. Los resultados de las pruebas se presentan en la Tabla VII.

TABLA VII

Tiempos de Rompimientos de Varios Geles con Óxido de Magnesio

Tiempo, Minu tos	Mezcla V ¹		Mezcla W ²		Mezcla X ³	
	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 170/seg	Temp. °C	Viscosidad, cp. @ 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 estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-966" de Albright & Wilson por litro de Diesel Oil Off Road, 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de Diesel Oil Off Road y 2,4 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de diesel oil off-road. El diesel oil off-road contenía agua.
- ² La mezcla W estuvo compuesta por 5 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico sintetizado por litro de Diesel Oil Off Road, 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de Diesel Oil Off Road y 1,2 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de diesel oil off-road. El diesel oil off-road contenía agua.
- ³ La mezcla X estuvo compuesta por 7 mililitros de monometil éster de ácido octilfosfónico comercialmente disponible "ITCTM-966" de Albright & Wilson por litro de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% en volumen de dióxido de carbono, 7 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% en volumen de dióxido de carbono y 1,1 gramos de agente fracturador óxido de magnesio por litro de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" mezclado con 40% en volumen de dióxido de carbono. La mezcla X también contenía agua.

De la Tabla VII se puede ver que se obtienen fracturas completas progresivas mediante la presencia del óxido de magnesio. El éster de ácido fosfónico sintetizado requirió de una cantidad significativamente menor de agente de fracturación y todavía mostró una tasa de rompimiento más rápida que el éster de ácido fosfónico comercial. El gel que contenía 60% en volumen de hidrocarburo líquido "FRACSOLTM" y 40% en volumen de dióxido de carbono también logró un rompimiento progresivo y completo como resultado de la presencia del óxido de magnesio.

Ejemplo 11

Se prepararon las muestras de prueba de hidrocarburo líquido gelificado combinando 0,02 M (6,4 g/L) de monometil éster de ácido hexadecilfosfónico y 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de hierro férrico Ethox "EA-3TM" con 1 litro de diesel oil off-road. A las muestras de prueba se agregaron varios agentes de reducción para reducir el hierro férrico a hierro ferroso y, de esta manera, romper los geles. Luego, se midieron las viscosidades de las muestras de prueba a través del tiempo a fin de determinar la efectividad de los agentes de reducción en el rompimiento o fracturación de los geles. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla VIII a continuación.

TABLA VIII
Tiempos de Rompimiento del Gel de Diesel Oil¹
Contentivo de Varios Agentes de Reducción @ 90° C

Agente de Reducción Utilizado	Viscosidad, cp. @ 170/seg a la hora				
	0	2 hrs	21 hrs	45 hrs	242 hrs
En bruto- sin agente de reducción	66	66	66	66	66
Cloruro dihidrato Estannoso	7	3	-	-	-
Acido tioglicólico	45	3	-	-	-
Dietilditiocarbamato de sodio	141	18	3	-	-
Dimetilditiocarbamato de sodio	123	42	30	3	-
Sulfato de hidracina	45	96	57	33	3
Clorhidrato de Hidroxilamina	75	69	15	3	-

¹ 0,02M (0,64% en peso) de monometil éster de ácido hexadecil fosfónico por litro de Diesel Oil Off Road, 5 mililitros de composición de entrecruzamiento de

hierro férrico Ethox "EA-3TM" por litro de Diesel Oil Off Road y 0,01 M agente de reducción por litro de diesel oil off-road. [0,1 molar por cloruro dihidrato estannoso = 22,56 g/L; 0,1 M por ácido tioglicólico (ácido mercaptoacético) = 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 clorhidrato de hidroxilamina = 6,95 g/L]. El diesel oil off-road contenía agua.

En la Tabla VIII se puede ver que los agentes de reducción compuestos por el cloruro estannoso, el ácido tioglicólico, el dietilditiocarbamato de sodio, el dimetilditiocarbamato de sodio y el sulfato de hidracina pueden ser empleados como eficientes fracturadores del agente de reducción para los geles de hidrocarburos de esta invención, a 90° C.

Se evaluaron los agentes de reducción adicionales mas se encontró que eran muy débiles con los geles de fosfonatos a 90° C. Sin embargo, se debe entender que los agentes de reducción adicionales podrían ser agentes de reducción preferidos a temperaturas superiores cuando se requiere una tasa de reacción más lenta. Los agentes de reducción adicionales incluyen, mas no se limitan a, hipofosfito de sodio, yoduro de potasio, 2-mercaptoetanol (tioglicol), ácido ascórbico, tiosulfato de sodio, titionato de sodio, sulfito de sodio así como las sales de los mismos.

Ejemplo 12

Se disolvieron varios monometil ésteres de ácido alquifosfónico en un aceite mineral de alto punto de ebullición en cantidades tales que se formaron 0,1 M soluciones. Las soluciones fueron cada una destilada de acuerdo con ASTM D-86 y los destilados obtenidos fueron analizados en cuanto al fósforo mediante la metodología Plasma Inductivamente

Acoplado (ASTM D-4951). Los resultados de estas pruebas se dan en la Tabla IX.

TABLA IX
Fósforo Volátil Formado a Partir de la Destilación de
Monometil Esteres de Acido Alquilfosfónico en Aceite Mineral

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

La Tabla IX muestra una clara tendencia en la cual 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 el fósforo volátil sobre el monometil éster de ácido octilfosfónico. El hecho de que el monometil éster de ácido C₂₀₋₂₄ alquilfosfónico no tuviera fósforo volátil detectable demuestra que la descomposición debida a la hidrólisis ha sido eliminada bajo las condiciones de prueba.

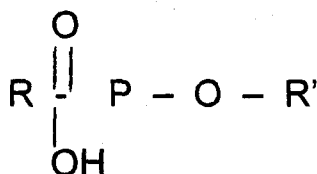
De la Tabla IX se desprende que los monometil ésteres de ácido alquilfosfónico de C14 (tetradecilo) o superiores son preferidos para minimizar el fósforo volátil. De ellos, el monometil éster de ácido tetradecilfosfónico es el más preferido a fin de reducir el fósforo volátil mientras retiene las buenas propiedades de solubilidad a la temperatura ambiente.

De acuerdo con lo expuesto, la presente invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetivos así como para obtener los beneficios y las ventajas mencionadas así como aquellas que son inherentes al mismo. Mientras la persona versada en el arte podrá realizar numerosos cambios en los métodos y las composiciones, dichos cambios están comprendidos dentro del espíritu de la invención conforme se definen en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fracturación de una formación subterránea que comprende las etapas de:

(a) la preparación de un fluido de fracturación de hidrocarburo líquido gelificado compuesto de un hidrocarburo líquido, una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, teniendo el ácido fosfónico la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, un material de consolidación, agua y una cantidad de un agente fracturador en gel retrasado efectiva para romper dicho fluido gelificado de fracturación;

(b) contactar dicha formación subterránea con dicho fluido para fracturación de hidrocarburo gelificado bajo condiciones efectivas para crear por lo menos una fractura en dicha formación subterránea.

2. El método de la reivindicación 1, donde dicho líquido hidrocarburo es seleccionado a partir del grupo compuesto por olefinas, keroseno, diesel oil, gasoil, fuel oil, destilados de petróleo y petróleos crudos.

3. El método de la reivindicación 1, donde dicha sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico es producida por medio de la reacción de dicho éster de ácido fosfónico con un compuesto de hierro férrico.

4. El método de la reivindicación 1, donde dicha sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico es producida por medio de la reacción de dicho éster de ácido fosfónico con un compuesto de aluminio.

5. El método de la reivindicación 1, donde dicha sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico está presente en dicho líquido hidrocarburo en una cantidad dentro del rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,5% en peso de dicho líquido hidrocarburo.

6. El método de la reivindicación 1, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es seleccionado a partir del grupo que consiste de óxidos de metales alcalinotérreos incluyendo óxido de magnesio, 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 son encapsulados con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar.

7. El método de la reivindicación 1, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es óxido de magnesio quemado duro lentamente soluble en agua.

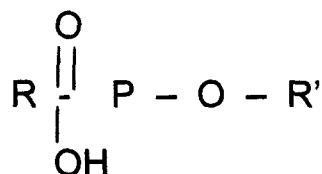
8. El método de la reivindicación 3, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es un agente de reducción que reduce el hierro férrico a hierro ferroso.

9. El método de la reivindicación 8, donde dicho agente de reducción es seleccionado a partir del grupo compuesto por cloruro estannoso, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfita

de sodio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio y sulfito de sodio.

10. El método de la reivindicación 1, donde dicho agente fracturador retrasado en gel está presente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso de dicho hidrocarburo líquido.

11. Un método para la preparación de fluidos hidrocarburos líquidos gelificados, el cual comprende agregar un éster de ácido fosfónico a un líquido hidrocarburo, el éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, por lo menos una cantidad estequiométrica de una fuente de metal polivalente, seleccionada a partir de sales de hierro férrico y compuestos de aluminio, que reacciona con dicho éster del ácido fosfónico para formar una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico del mismo, agua y una cantidad de un agente fracturador retrasado en gel efectivo para romper dicho fluido de fracturación de hidrocarburo gelificado.

12. El método de la reivindicación 11, donde dicho líquido hidrocarburo es seleccionado a partir del grupo compuesto por olefinas, keroseno, diesel oil, gasoil, fuel oil, destilados de petróleo y petróleos crudos.

13. El método de la reivindicación 11, donde dicha sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de dicho éster de ácido fosfónico en dicho líquido hidrocarburo está presente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,5% en peso de dicho hidrocarburo líquido.

14. El método de la reivindicación 11, donde dicho agente fracturador en gel retrasado es seleccionado a partir del grupo que consiste de óxidos de metales alcalinotérreos incluyendo óxido de magnesio, 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 son encapsulados con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar.

15. El método de la reivindicación 11, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es óxido de magnesio quemado duro lentamente soluble en agua.

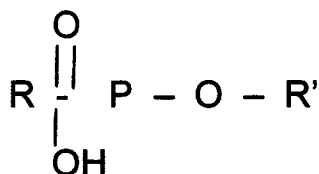
16. El método de la reivindicación 11, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es un agente de reducción que reduce el hierro férrico a hierro ferroso.

17. El método de la reivindicación 16, donde dicho agente de reducción es seleccionado a partir del grupo compuesto por cloruro estannoso, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfita de sodio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio y sulfito de sodio.

18. El método de la reivindicación 11, donde dicho agente fracturador en gel está presente en dicho líquido hidrocarburo en una

cantidad dentro del rango desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso de dicho líquido hidrocarburo.

19. Un agente de gelificación de hidrocarburo líquido que comprende una sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de un éster de ácido fosfónico, dicho éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono.

20. El agente de gelificación de la reivindicación 19, donde R es un grupo alquilo que tiene desde 14 hasta 24 átomos de carbono.

21. El agente de gelificación de la reivindicación 19, donde R¹ es un grupo alquilo que tiene desde 1 átomo de carbono hasta 2 átomos de carbono.

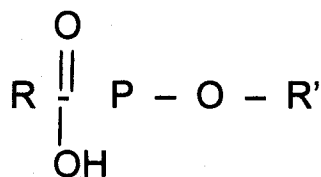
22. El agente de gelificación de la reivindicación 19, donde R es tetradecilo y R¹ es metilo.

23. El agente de gelificación de la reivindicación 19, donde dicho metal polivalente es hierro férrico.

24. Un fluido de hidrocarburo líquido gelificado que comprende:

un hidrocarburo líquido;

un agente de gelificación que comprende una sal metálica polivalente de un éster de ácido fosfónico producida a partir de un éster de ácido fosfónico y un compuesto de aluminio o una sal de hierro férrico, dicho éster de ácido fosfónico tiene la fórmula:



donde R es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono y R' es un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono;

agua; y

un agente fracturador retrasado en gel presente en una cantidad efectiva para fracturar el gel formado por dicho agente de gelificación y dicho líquido hidrocarburo.

25. La composición de la reivindicación 24, donde R es un grupo alquilo que tiene desde 14 hasta 24 átomos de carbono.

26. La composición de la reivindicación 24, donde R¹ es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 2 átomos de carbono.

27. La composición de la reivindicación 24, donde R es tetradecilo y R¹ es metilo.

28. La composición de la reivindicación 24, donde dicho líquido hidrocarburo es seleccionado a partir del grupo compuesto por olefinas, keroseno, diesel oil, gasoil, fuel oil, destilados de petróleo y petróleos crudos.

29. La composición de la reivindicación 24, donde dicha sal de hierro férrico es seleccionada a partir del grupo que consiste de sulfato férrico y cloruro férrico.

30. La composición de la reivindicación 24, donde dicho compuesto de aluminio es seleccionado a partir del grupo que consiste de cloruro de aluminio, sulfato de aluminio e isopropóxido de aluminio.

31. La composición de la reivindicación 24, donde dicha sal metálica polivalente de aluminio o hierro férrico de dicho éster de ácido fosfónico está presente en dicho líquido hidrocarburo en una cantidad dentro del rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2,5% en peso de dicho líquido hidrocarburo.

32. La composición de la reivindicación 24, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es seleccionado a partir del grupo que consiste de óxidos de metales alcalinotérreos incluyendo óxido de magnesio, 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 son encapsulados con un material lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar.

32. La composición de la reivindicación 24, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es óxido de magnesio quemado duro lentamente soluble en agua.

34. La composición de la reivindicación 24, donde dicho agente fracturador retrasado en gel es un agente de reducción que reduce el hierro férrico a hierro ferroso encapsulado con un material de encapsulación lentamente soluble en agua u otro material de encapsulación similar.

35. La composición de la reivindicación 34, donde dicho agente de reducción es seleccionado a partir del grupo compuesto por cloruro estannoso, ácido tioglicólico y sus sales, sulfato de hidracina, dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, hipofosfita de sodio, clorhidrato de hidroxilamina, tioglicol, ácido ascórbico y sus sales, tiosulfato de sodio y sulfito de sodio.

36. La composición de la reivindicación 24, donde dicho agente fracturador retrasado en gel en dicho líquido hidrocarburo gelificado está presente en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,01% hasta aproximadamente 3% en peso de dicho hidrocarburo líquido.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRÁMITE

	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 []	[]

Firma Responsable

Fecha: _____

Controlador (22/02/02)
02015140 e 00000000
Dep. 15140 e 00000000

55 53

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 02-15140

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

54

2020
Bogotá, D. C.

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

Oficio No. **09644**

REFERENCIA:	Radicación	02-15140
	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).
- Para efectos de entendimiento, y posterior digitalización de la solicitud es importante que los documentos aportados se encuentren completos, por lo tanto se sugiere enviar un nuevo capítulo reivindicatorio, ya que el presentado con la solicitud contiene defectos en la numeración.

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 CARMEN 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.